

Efecto de Trampa Extendida en Reacciones Controladas por Difusión

Miguel A. Ré

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

En los modelos para procesos de reacción mediados por difusión formulados en el espacio continuo se asume habitualmente un volumen nulo para la zona de reacción (por ejemplo en una dimensión la zona de reacción se supone reducida a un punto o a la superficie de una esfera en tres dimensiones). El comportamiento a tiempos cortos comparados con los tiempos característicos del proceso de difusión para magnitudes tales como la tasa de reacción dependiente del tiempo obtenido a partir de estos modelos no coincide con los resultados experimentales. El origen de esta discrepancia puede encontrarse en la suposición de volumen nulo para la zona de reacción, como lo sugieren los modelos formulados a partir de caminatas aleatorias sobre una red. En este trabajo se presenta un modelo para reacciones mediadas por difusión que asume un volumen finito para la zona de reacción y se calculan la tasa de reacción dependiente del tiempo y la evolución temporal de la concentración de partículas. El tratamiento propuesto permite además poner en correspondencia los modelos tradicionales de Collins y Kimball basado en el gradiente de concentraciones y de Noyes basado en la reactividad de pares.

Usually theoretical models for diffusion mediated reactions in the continuous space framework assume a nule volume for the reaction zone (*e.g.* the reaction zone is a point in one dimension or the surface of a sphere in three dimensions). The behaviour at short times as compared with a characteristic diffusion time of magnitudes such as time dependent reaction rates obtained from these models can not account for experimental results. This shortcoming of the models formulated in the continuous space can be traced back to the nule volume assumed for the reaction zone, as suggested by models based on continuous time random walks on a lattice. In this communication a theoretical model for diffusion mediated reactions is proposed, assuming a finite volume for the reaction zone. The time dependent reaction rate and the time evolution of particle concentration are calculated. Besides this, the proposed model permits to put into correspondence the traditional treatments of Collins and Kimball based on concentration gradients and of Noyes based on the reactivity of an isolated pair.

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

1 Introducción

Una reacción $A + B \rightarrow C$ se dice mediada por difusión cuando el desplazamiento de una de las especies (o de ambas) es difusivo. Los modelos teóricos más difundidos para el estudio de estos procesos están basados en un conjunto de simplificaciones⁽¹⁻³⁾: una de las especies (suponemos A aquí) se encuentra tan diluida que se considera al sistema como constituido por una única partícula A rodeada por una distribución de partículas B . Más aún, al suponer que los reactivos se desplazan independientemente, se considera la partícula A fija en tanto que las partículas B difunden isotrópicamente con un coeficiente de difusión $D = D_A + D_B$ con D_A y D_B los respectivos coeficientes de difusión de cada especie. La partícula A actúa entonces como una trampa que absorbe las partículas B que ingresan a la zona de reacción. Esta hipótesis de difusión relativa ha sido estudiada recientemente en el espacio continuo^(4,5) en tanto que un análisis a partir de un modelo en redes se presenta en una comuni-

cación simultánea⁽⁶⁾, corroborándose su validez para el cálculo de la tasa de reacción global del sistema.

Los tratamientos tradicionales en el espacio continuo pueden agruparse en dos categorías: el modelo iniciado por Smoluchowski⁽²⁾ y refinado posteriormente por Collins y Kimball⁽⁷⁾ basado en el gradiente de concentraciones de la especie mayoritaria y el modelo propuesto por Noyes⁽⁸⁾ basado en la reactividad de pares. Un defecto común a estos modelos en el espacio continuo es que resultan inadecuados para la descripción del comportamiento del sistema a tiempos cortos comparados con los tiempos característicos del proceso de difusión⁽⁹⁾, dando una mejor aproximación los modelos formulados en redes. Por otra parte, los comportamientos a tiempos largos predichos por ambas aproximaciones son esencialmente coincidentes. La causa de esta discrepancia en el comportamiento a tiempos cortos puede encontrarse en la suposición, común a los modelos en el espacio continuo, de una extensión nula para la zona de reacción. Tenemos así que la trampa se supone reducida a un punto en el caso unidimensional

o a la superficie de una esfera en tres dimensiones.

En esta comunicación se propone un modelo para los procesos de reacción en el espacio continuo que asume una extensión finita para la zona de reacción, determinándose que la causa de las discrepancias observadas radica en la suposición de extensión nula. El esquema propuesto pone además en correspondencia los tratamientos tradicionales a partir del gradiente de concentraciones^(2,7) y de reactividad de pares⁽⁸⁾ siguiendo una línea distinta a la propuesta en⁽¹⁰⁾ reconociendo que la dificultad en la determinación de la función $h(t)$ de Noyes: la densidad de probabilidad de que un par de reactivos que se separan en $t = 0$ reaccionen entre t y $t + dt$, radica en la suposición de extensión nula.

En la sección 2 se describe el modelo propuesto, en el que se sustituye la condición radiativa de⁽⁷⁾ por las condiciones de continuidad para la concentración y corriente de partículas en la frontera entre la región de reacción y el exterior. A partir del modelo propuesto se analiza el caso unidimensional en la sección 3, estableciéndose la comparación de los resultados predichos por los distintos modelos. Se verifica aquí la equivalencia de los tratamientos de Noyes y Collins y Kimball, cuyos resultados se obtienen como el límite de extensión nula para la zona de reacción. Por último en la sección 4 se analiza el caso tridimensional.

2 Descripción del Modelo

Se supone un espacio homogéneo infinito en el cual se distribuye un conjunto de partículas B con concentración inicial c_0 . Las partículas B difunden isotrópicamente de modo tal que la concentración de éstas satisface la ecuación

$$\partial_t c(x; t) = D \nabla^2 c(x; t) \quad (1)$$

Supongamos ahora que en $t = 0$ aparece una partícula A en el origen de coordenadas, dando origen a una zona de reacción de extensión finita. En el interior de la zona de reacción mantenemos la suposición en⁽⁷⁾ para el flujo de partículas hacia la trampa

$$\Phi(x; t) = \gamma c(x; t) \quad (2)$$

i.e. el número de partículas atrapadas en la posición x (dentro de la zona de reacción) entre t y $t + dt$ es proporcional a la concentración de partículas en x , siendo γ la reactividad específica.

Consecuentemente, la ecuación para la concentración de partículas se modifica dentro de la zona de reacción a

$$\partial_t c(x; t) = D \nabla^2 c(x; t) - \gamma c(x; t) \quad (3)$$

tomando en cuenta la disminución en la concentración por el atrapamiento (reacción).

Las ecuaciones (1) y (3) se resuelven imponiendo las siguientes condiciones de contorno:

1. $c(x; t) \rightarrow c_0$ para $|x| \rightarrow \infty \forall t$.

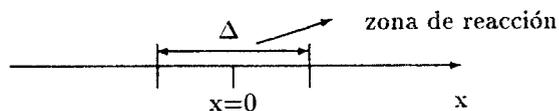


Figura 1: Trampa extendida para reacciones controladas por difusión. Se supone una zona de reacción de ancho Δ en el origen de coordenadas.

2. La concentración de partículas es continua en la frontera entre la zona de reacción y el exterior.
3. La corriente de partículas es continua en la frontera entre ambas regiones.

La tasa de reacción total del sistema se determina finalmente integrando el flujo local en toda la zona de reacción

$$R(t) = \int_{V_R} d^d x \Phi(x; t) \quad (4)$$

correspondiente al número de partículas atrapadas entre t y $t + dt$.

3 El caso unidimensional

Se considera a continuación el caso unidimensional ilustrado esquemáticamente en la figura 1. Existe en el origen de coordenadas una zona de reacción de ancho Δ . Las partículas B pueden difundir a través de ésta según la ecuación (3), en tanto que fuera de la zona de reacción ($|x| > \Delta/2$) difunden conforme a la ecuación (1). Las ecuaciones se resuelven tomando transformada de Laplace resultando la solución

$$c_e(x; u) = \frac{c_0}{u} \left\{ 1 - \exp \left[\left(\frac{\Delta}{2} - |x| \right) \sqrt{\frac{u}{D}} \right] \times \frac{\gamma}{u + \gamma \operatorname{sh} \left(\frac{\Delta}{2} \right) + \operatorname{SRch} \left(\frac{\Delta}{2} \right)} \right\} \quad (5)$$

$$c_i(x; u) = \frac{c_0}{u} \left\{ \frac{u}{u + \gamma} + \frac{\gamma}{u + \gamma} \times \frac{\operatorname{SRch}(x)}{\operatorname{sh} \left(\frac{\Delta}{2} \right) + \operatorname{SRch} \left(\frac{\Delta}{2} \right)} \right\}$$

luego de impuestas las condiciones establecidas en la sección 2. Usamos aquí la convención de representar la transformada de Laplace por la sustitución $t \rightarrow u$: $f(u) = \int_0^\infty dt \exp(-ut) f(t)$. Los subíndices e y i identifican respectivamente la solución en las regiones externa e interna a la zona de reacción. En la representación de las funciones hemos definido

$$\begin{aligned} \operatorname{SR} &= \sqrt{\frac{u}{u + \gamma}} \\ \operatorname{sh}(x) &= \operatorname{senh} \left(x \sqrt{\frac{u + \gamma}{D}} \right) \\ \operatorname{ch}(x) &= \operatorname{cosh} \left(x \sqrt{\frac{u + \gamma}{D}} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

Para obtener la tasa de reacción total del sistema sustituimos $c_t(x;t)$ en (2) e integramos la tasa local en la zona de reacción de acuerdo a (4), resultando en la representación de Laplace

$$R(u) = \frac{c_0 \gamma \Delta}{u + \gamma} \left\{ 1 + \frac{\gamma}{u + \gamma} \sqrt{\frac{D}{\Delta^2 u}} \times \frac{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\Delta}{2} \right)}{\operatorname{sh} \left(\frac{\Delta}{2} \right) + \operatorname{SRch} \left(\frac{\Delta}{2} \right)} \right\} \quad (7)$$

3.1 Comparación de los modelos

Se comparan los resultados obtenidos a partir del modelo aquí formulado con los correspondientes en⁽⁷⁾. Consideremos en primer término la concentración de partículas en el límite $\Delta \rightarrow 0$ manteniendo el producto $\gamma \Delta = k$ constante. Veremos que k así definido resulta la constante de reactividad específica del modelo⁽⁷⁾. En el límite considerado y antitransformando en Laplace se obtiene

$$c(x;t) = c_0 \left\{ 1 - \operatorname{erfc} \left(\frac{|x|}{\sqrt{4Dt}} \right) + \exp \left(\frac{|x|k}{2D} + \frac{k^2 t}{4D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{|x|}{\sqrt{4Dt}} + \sqrt{\frac{k^2 t}{4D}} \right) \right\} \quad (8)$$

donde $\operatorname{erfc}(z)$ es la función complementaria de error. Se ha reobtenido así la solución en⁽⁷⁾ para la concentración de partículas.

Similarmente, tomando el límite $\Delta \rightarrow 0$, obtenemos para la tasa de reacción

$$R(u) = \frac{c_0 k}{u} \left\{ 1 - \frac{1}{1 + 2 \frac{\sqrt{uD}}{k}} \right\} \quad (9)$$

en la representación de Laplace. Mediante un cálculo directo de la antitransformada de Laplace se verifica también la coincidencia de este resultado con el obtenido de⁽⁷⁾.

Un tratamiento alternativo para el cálculo de la tasa de reacción es el seguido por Noyes⁽⁸⁾ basado en la reactividad de pares. En su trabajo original, Noyes propone la siguiente expresión para la tasa de reacción

$$R(t) = k c_0 \left\{ 1 - \int_0^t dt' h(t') \right\} \quad (10)$$

donde $h(t) dt$ es la probabilidad de que un par de partículas $A - B$ que se encuentran en $t = 0$ reaccione entre t y $t + dt$.

Calculamos aquí la densidad $h(t)$ a partir del modelo de extensión finita y luego tomaremos el límite $\Delta \rightarrow 0$, dado que en⁽⁸⁾ la trampa se supone también de extensión nula.

Supongáse una partícula B inicialmente en el origen de coordenadas (dentro de la zona de reacción). Denotemos por $P(x;t)$ a la probabilidad de encontrar a B en x al tiempo t . La probabilidad $P(x;t)$ satisface las ecuaciones (1) y (3). Para la resolución de las mismas se modifica la condición 1 de la sección 2 a $P(x;t) \rightarrow 0$ para $|x| \rightarrow \infty$ y suponemos además

que la densidad de probabilidad de atrapamiento en x ($|x| < \Delta/2$) está dada por

$$A(x;t) = \gamma P(x;t) \quad (11)$$

La solución para $P(x;t)$ en la representación de Laplace resulta en consecuencia

$$P_e(x;u) = \frac{1}{2 \sqrt{(u + \gamma) D}} \times \frac{\exp \left[\left(\frac{\Delta}{2} - |x| \right) \sqrt{\frac{u}{D}} \right]}{\operatorname{sh} \left(\frac{\Delta}{2} \right) + \operatorname{SRch} \left(\frac{\Delta}{2} \right)} \quad (12)$$

$$P_i(x;u) = \frac{1}{2 \sqrt{(u + \gamma) D}} \times \frac{\operatorname{ch} \left(\frac{\Delta}{2} - |x| \right) + \operatorname{SRsh} \left(\frac{\Delta}{2} - |x| \right)}{\operatorname{sh} \left(\frac{\Delta}{2} \right) + \operatorname{SRch} \left(\frac{\Delta}{2} \right)}$$

donde nuevamente los subíndices e y i denotan respectivamente la solución fuera y dentro de la zona de reacción ($|x| > \Delta/2$ y $|x| < \Delta/2$). Sustituyendo ahora $P_i(x;t)$ en (11) se obtiene la densidad de probabilidad local $A(x;t)$, la que integrada en la zona de reacción da para la densidad de probabilidad de atrapamiento global

$$h(u) = \frac{\gamma}{(u + \gamma)} \left\{ 1 - \frac{1}{\operatorname{sh} \left(\frac{\Delta}{2} \right) + \operatorname{SRch} \left(\frac{\Delta}{2} \right)} \right\} \quad (13)$$

Tomando ahora el límite $\Delta \rightarrow 0$ (manteniendo siempre $\gamma \Delta = k$) se obtiene finalmente

$$h(u) = \frac{1}{1 + \frac{2 \sqrt{uD}}{k}} \quad (14)$$

Si se comparan las expresiones (9) y (10) en la representación de Laplace, con $h(u)$ dada por (14) se verifica la coincidencia de ambos resultados⁽⁷⁾ y⁽⁸⁾.

3.2 Límites asintóticos

Se considera el comportamiento de la tasa de reacción aquí obtenida en los límites de tiempos cortos ($t \rightarrow 0$) y tiempos largos ($t \rightarrow \infty$). Efectuamos el análisis a partir de la expresión (7) en la representación de Laplace considerando los límites $u \rightarrow \infty$ y $u \rightarrow 0$ respectivamente.

Consideremos en primer término el comportamiento a tiempos cortos dado por el límite $u \rightarrow \infty$. Obtenemos en este caso el comportamiento dominante dado por

$$R(u) \simeq \frac{\gamma c_0 \Delta}{u + \gamma} \quad (15)$$

correspondiente a la dependencia temporal

$$R(t) \simeq \gamma c_0 \Delta e^{-\gamma t} \quad (16)$$

un comportamiento similar al predicho por el modelo en redes⁽¹²⁾. Notamos que éste difiere del predicho en⁽⁷⁾. En efecto, partiendo de (9), obtenemos

$$R(u) \simeq \frac{c_0 k}{u} \left[1 - \frac{k}{2 \sqrt{uD}} \right] \quad (17)$$

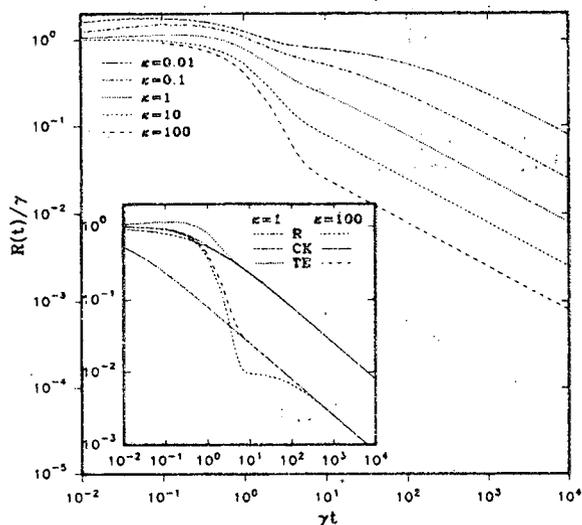


Figura 2: Tasa de reacción dependiente del tiempo vs. γt (t en unidades de $1/\gamma$) para el modelo de trampa extendida. Se ilustran las curvas para distintos valores del cociente $\kappa = \Delta^2 \gamma / 2D$ que establece una comparación entre las escalas de tiempo de los procesos de reacción y difusión. El inset muestra una comparación de los valores obtenidos del modelo de trampa extendida (TE), de Collins y Kimball (CK) y en redes (R).

en el límite $u \rightarrow \infty$, equivalente a

$$R(t) \simeq c_0 k \left[1 - k \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \right] \quad (18)$$

en el dominio a temporal para $t \rightarrow 0$.

En el otro extremo, tomando el límite $u \rightarrow 0$, obtenemos de (7)

$$R(u) \simeq 2c_0 \sqrt{\frac{D}{u}} \quad (19)$$

correspondiente a la dependencia temporal

$$R(t) \simeq 2c_0 \sqrt{\frac{D}{t\pi}} \quad (20)$$

Encontramos en este límite que tanto los modelos en redes como los de trampa extendida y⁽⁷⁾ exhiben todos la misma dependencia temporal.

En la figura 2 se ilustran los resultados obtenidos para la tasa de reacción en función del tiempo a partir del modelo de trampa extendida. Las curvas corresponden a distintos valores del cociente

$$\kappa = \frac{\Delta^2 \gamma}{2D} \quad (21)$$

que establece una comparación entre las escalas de tiempo definidas por los procesos de reacción y difusión. Los valores se obtuvieron numéricamente mediante el algoritmo de inversión LAPIN⁽¹¹⁾. Se observa el comportamiento a tiempos cortos determinado por

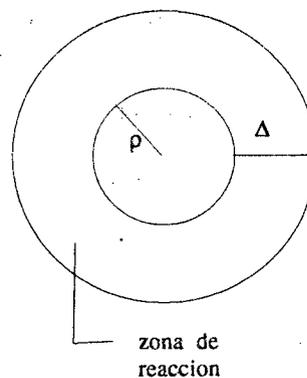


Figura 3: Trampa extendida para reacciones controladas por difusión en el caso tridimensional. La zona de reacción es la región comprendida entre las esferas de radio ρ y $\rho + \Delta$, donde ρ es la distancia de máxima aproximación permitida entre las moléculas y $\rho + \Delta$ es el radio de reacción.

la dinámica del proceso de reacción, en tanto que a tiempos largos las curvas exhiben el comportamiento $t^{-1/2}$.

En el inset se han incluido, a los fines de comparación, los valores de tasa de reacción en función del tiempo predicho por los modelos de trampa extendida, en redes y de Collins y Kimball. Puede observarse el comportamiento similar que exhiben los dos primeros a tiempos cortos, en tanto que a tiempos largos las tres curvas confluyen a un mismo comportamiento asintótico.

4 El caso tridimensional

Se considera finalmente el caso tridimensional ilustrado esquemáticamente en la figura 3. La zona de reacción corresponde en este caso a la región comprendida entre dos esferas: una de radio ρ y la otra de radio $\rho + \Delta$. El radio ρ de la esfera interior, a la que no pueden ingresar las partículas B, representa la distancia de máxima aproximación de las partículas. Complementamos en este caso las condiciones de la sección 2 suponiendo una condición de contorno reflectante en $r = \rho$.

El sistema de ecuaciones (1) y (3) se resuelve nuevamente en la representación de Laplace, resultando las

soluciones

$$c_e(r; u) = \frac{c_0}{u} \left\{ 1 - \frac{\gamma}{u+\gamma} \frac{\rho+\Delta}{r} \times \exp \left[-(r - (\rho + \Delta)) \sqrt{\frac{u}{D}} \right] \times \frac{f-g}{f + (\rho + \Delta) \sqrt{\frac{u}{D}} g} \right\}$$

$$c_t(r; u) = \frac{c_0}{u} \left\{ \frac{u}{u+\gamma} + \frac{\gamma}{u+\gamma} \times \frac{1 + (\rho + \Delta) \sqrt{\frac{u}{D}} g}{f + (\rho + \Delta) \sqrt{\frac{u}{D}} g} \frac{\rho + \Delta}{r} \times \left[\rho \sqrt{\frac{u+\gamma}{D}} \operatorname{ch}(r - \rho) + \operatorname{sh}(r - \rho) \right] \right\} \quad (22)$$

luego de imponer las condiciones que debe satisfacer la solución. Hemos definido aquí las funciones

$$f = (\rho + \Delta) \sqrt{\frac{u+\gamma}{D}} \left[\rho \sqrt{\frac{u+\gamma}{D}} \operatorname{sh}(\Delta) + \operatorname{ch}(\Delta) \right]$$

$$g = \rho \sqrt{\frac{u+\gamma}{D}} \operatorname{ch}(\Delta) + \operatorname{sh}(\Delta) \quad (23)$$

El resultado obtenido a partir del modelo de trampa extendida se compara con el obtenido en⁽⁷⁾ tomando nuevamente el límite $\Delta \rightarrow 0$ ($\gamma\Delta = k$) obteniéndose

$$c(r; u) = \frac{c_0}{u} \left\{ 1 - \frac{\rho-\beta}{r} \left[\exp \left(-(r - \rho) \sqrt{\frac{u}{D}} \right) - \frac{\sqrt{u} \exp \left(-(r - \rho) \sqrt{\frac{u}{D}} \right)}{\frac{\sqrt{D}}{\beta} + \sqrt{u}} \right] \right\} \quad (24)$$

donde se ha definido como en⁽⁷⁾

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\rho} + \frac{k}{D} \quad (25)$$

Encontramos así que, también en el caso tridimensional, el modelo en⁽⁷⁾ resulta el límite para $\Delta \rightarrow 0$ del modelo de trampa extendida.

Para el cálculo de la tasa de reacción procedemos como se estableció en la sección 2, integrando el flujo local de partículas hacia la trampa en la región de reacción comprendida entre las dos esferas. En este caso resulta

$$R(u) = \frac{4\pi\gamma c_0}{u+\gamma} \left\{ \frac{(\rho + \Delta)^3 - \rho^3}{3} + \frac{\gamma D \left[1 + (\rho + \Delta) \sqrt{\frac{u}{D}} \right]}{(u + \gamma) u} \times \frac{f-g}{f + (\rho + \Delta) \sqrt{\frac{u}{D}} g} \right\} \quad (26)$$

Podemos comparar este resultado con⁽⁷⁾ tomando nuevamente el límite $\Delta \rightarrow 0$ en el que

$$R(u) = 4\pi D c_0 \left\{ \frac{\rho - \beta}{u} + \frac{(\rho - \beta)^2}{\beta} \frac{1}{u + \frac{\sqrt{u} D}{\beta}} \right\} \quad (27)$$

verificándose también la coincidencia para la tasa de reacción.

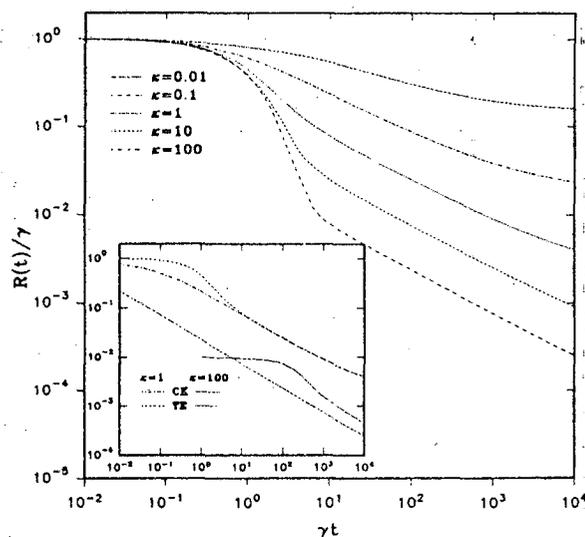


Figura 4: Tasa de reacción dependiente del tiempo vs. γt para el caso tridimensional. Se ilustran las curvas para distintos valores del cociente $\kappa = \Delta^2 \gamma / 6D$. El inset muestra una comparación de los valores obtenidos con el modelo de trampa extendida (TE) y de Collins y Kimball (CK).

En la figura 4 se ilustran los resultados obtenidos para la tasa de reacción en función del tiempo y distintos valores del cociente

$$\kappa = \frac{\Delta^2 \gamma}{6D} \quad (28)$$

definido para el caso tridimensional. Nuevamente podemos observar un comportamiento a tiempos cortos determinado por la dinámica del proceso de reacción.

En el inset se han comparado los valores del modelo de trampa extendida y los correspondientes en⁽⁷⁾, observándose una dependencia temporal equivalente a tiempos largos. A tiempos cortos, por el contrario los comportamientos predichos por estos modelos difieren entre sí.

5 Conclusiones

Se ha presentado un modelo en el espacio continuo para procesos de reacción controlados por difusión, donde la suposición usual de extensión nula para la zona de reacción ha sido sustituida por la de una extensión finita. Esta modificación conlleva la sustitución de la condición de borde radiativa en los modelos tradicionales por una condición de continuidad para la concentración y corriente de partículas en la frontera entre el exterior y el interior de la zona de reacción. La modificación aquí propuesta para los modelos en el continuo está inspirada en el hecho de que el análisis efectuado en redes para los procesos de reacción mediados por difusión predice un

comportamiento más aproximado al observado experimentalmente, como fuera señalado por Aslangul⁽⁹⁾. Ahora bien, los modelos en redes, al suponer la trampa como un sitio de red, asumen implícitamente una extensión finita para la zona de reacción, pudiendo reconocerse en esta diferencia la causa de la discrepancia en los comportamientos a tiempos cortos⁽¹²⁾. Este hecho puede interpretarse a partir de la siguiente consideración: a tiempos cortos comparados con los tiempos característicos del proceso de difusión las únicas partículas con posibilidades de reaccionar serán aquellas que ocupan la posición de la trampa. La dinámica del sistema estará así regulada en esta escala de tiempos esencialmente por la dinámica del proceso de reacción. Con el transcurso del tiempo, los sitios trampa se ven así despojados, debiendo esperarse hasta que el proceso de difusión esté en condiciones de reponer las partículas absorbidas. Esta reposición se dará a tiempos comparables con los característicos del proceso de difusión y posteriores. De esta manera a tiempos largos la dinámica del sistema estará regulada por la difusión.

La suposición de una extensión finita para la zona de reacción permite además poner en correspondencia los tratamientos tradicionales⁽⁷⁾ y⁽⁸⁾. Esta equivalencia ha sido mostrada en la sección 3.1 para el caso unidimensional, donde se determinó la función $h(t)$ de Noyes. Esta función puede identificarse con la densidad de probabilidad de absorción (APD) definida en los modelos en redes⁽¹²⁾. En estos modelos se obtiene que la APD está determinada por la dinámica del proceso de reacción y la probabilidad de retorno al origen. Sin embargo, al intentar trasladar esta idea al espacio continuo, surge la dificultad de que la probabilidad de retorno a un punto (a una región de volumen nulo) se anula. Por el contrario la probabilidad de retorno a un volumen finito arroja un valor finito, y la densidad de probabilidad de absorción no se anula. La verificación de la equivalencia entre ambos modelos ha seguido así un curso distinto del considerado en⁽¹⁰⁾ basado en el análisis de la validez de las leyes de Fick. Creemos en este sentido que el origen de las dificultades para poner en correspondencia ambos modelos se encuentra en la suposición de extensión nula.

Señalamos finalmente que el modelo propuesto para la dinámica de reacción ha sido simplificado al suponer una dinámica independiente de la separación entre los reactivos, requiriendo solamente que se encuentren separados por una distancia menor que la del radio de reacción. Se considera de interés analizar en trabajos posteriores la influencia de la dependencia con la distancia de separación.

Agradecimientos: El autor agradece la discusión de este manuscrito al Dr. Carlos Budde. También agradece el financiamiento de CONICOR y SeCyT-UNC para este proyecto.

Referencias

- [1] R. M. Noyes, *Prog. React. Kinet.* **1**, 128 (1961).
- [2] R. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* **29**, 129 (1917).
- [3] G. H. Weiss, *J. Stat. Phys.* **42**, 3 (1986).
- [4] Z. Koza y H. Taitelbaum, *Phys. Rev. E* **57**, 237 (1998).
- [5] A. D. Sánchez, M. A. Rodríguez y H. S. Wio, *Phys. Rev. E* **57**, 6390 (1998).
- [6] M. A. Ré y D. P. Prato, comunicación a 84^a Reunión AFA, Tucumán (1999).
- [7] F. C. Collins y G. E. Kimball, *J. Colloid. Sci.* **4**, 425 (1949).
- [8] R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* **22**, 1349 (1954).
- [9] C. Aslangul, *J. Stat. Phys.* **94**, 219 (1999).
- [10] K. Razi Naqvi, K. J. Mork y S. Walderstrøm, *J. Phys. Chem.* **84**, 1315 (1980).
K. Razi Naqvi, S. Walderstrøm y K. J. Mork, *J. Phys. Chem.* **86**, 4750 (1982).
- [11] G. Honing y U. Hirdes, *J. Comput. Appl. Math.* **10**, 113 (1984).
- [12] M. Ré y C. Budde, *Anales AFA* **9**, 6-12 (1998).
M. A. Ré y C. E. Budde, aceptado en *Phys. Rev. E* (1999).