

Reacciones Controladas por Difusión en Presencia de una Trampa Móvil

Miguel A. Ré y Domingo P. Prato

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

Los procesos de reacción controlados por difusión resultan de interés para el estudio de fenómenos físicos, químicos o biológicos. Usualmente estos procesos se modelan considerando la difusión de un conjunto de partículas en presencia de una trampa que también difunde. Una suposición frecuente en estos modelos es considerar la trampa fija y la movilidad de las partículas determinada por la suma de los coeficientes de difusión de ambas especies. En este trabajo hemos considerado un modelo unidimensional sobre una red, con una distribución inicial de partículas uniforme en presencia de una trampa móvil. La difusión de las partículas y la trampa se plantea como una caminata aleatoria sobre la red suponiendo los tiempos medios de espera en cada sitio de red para las partículas y la trampa (y consecuentemente las constantes de difusión) arbitrarios, como así también la densidad de probabilidad para los tiempos de atrapamiento en cada encuentro trampa-partícula. Para el modelo en consideración se determinan la densidad de probabilidad de atrapamiento local, la tasa de reacción dependiente del tiempo local y la evolución temporal de la concentración de partículas en la representación de Fourier-Laplace. Se muestra la coincidencia de las magnitudes globales con los resultados para trampa fija.

Diffusion mediated reaction models are of great interest to study certain physical, chemical or biological phenomena. Usually these models are based on the consideration of the diffusion of a distribution of particles in the presence of an immobile trap. The time evolution of the initial particle distribution is considered by assuming a relative diffusion constant as given by the addition of the diffusion constant of both reactive species. In this communication we consider an one dimensional model on a lattice, with a uniform initial distribution of particles in the presence of an imperfect mobile trap. Diffusion of the particles and the trap are considered through a random walk on the lattice and the mean waiting time at a lattice site are assumed arbitrary for each species. Besides this we are also assuming a general probability density for the reaction time upon the encounter of reactives. For the model under consideration the local absorption probability density and time dependent reaction rate and the time evolution of particles' distribution are obtained in the Fourier Laplace representation. The coincidence of the global behaviour of these magnitudes with the corresponding ones for the fixed trap model is also shown.

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

1 Introducción

Decimos que una reacción $B + T \rightarrow C$ está controlada por difusión cuando el desplazamiento de una de las especies (o de ambas) es difusivo, siendo la difusión determinante en la reacción. La dinámica de los procesos de reacción controlados por difusión ha sido estudiada intensivamente en los últimos años debido a su relevancia en diversos fenómenos en el área de la física, química y biología. Un modelo muy difundido para la descripción de este tipo de procesos, iniciado por Smoluchowski⁽¹⁾, asume que una de las especies se encuentra en una concentración muy diluida (suponemos T aquí), lo que permite asimilar el proceso de reacción a un proceso de captura de las partículas B (la especie mayoritaria), que realizan una caminata al azar, por una trampa en la posición de T . El cálculo de la tasa de reacción a partir de estos modelos se ha basado en general en diversas simplificaciones tales

como una dinámica exponencial para el proceso de reacción o la suposición de que, aún cuando ambos tipos de partículas difundan, la trampa T está fija en tanto que las partículas B difunden isotrópicamente con un coeficiente de difusión $D = D_B + D_T$, siendo D_T y D_B los respectivos coeficientes de difusión de las partículas T y B . La suposición de difusión relativa ha sido estudiada recientemente a partir de la extensión de los modelos usuales en el espacio continuo a fin de considerar las movilidades de ambas partículas separadamente^(2,3).

En este trabajo presentamos un modelo para procesos de reacción controlados por difusión, basado en el esquema de caminatas aleatorias de tiempo continuo sobre una red, asumiendo frecuencias de salto arbitrarias λ_T y λ_B para las partículas T y B respectivamente. Se formula así una generalización del modelo de trampa imperfecta^(4,5) en redes asumiendo que tanto la trampa (T) como las partículas B son móviles.

La extensión del modelo asume además una dinámica de reacción generalizada, introducida a través de la densidad de probabilidad para el tiempo de reacción en ausencia de difusión $\psi_r(t)^{(6)}$. La densidad de probabilidad $\psi_r(t)$ está determinada por la dinámica del proceso de reacción considerado en ausencia de difusión. El modelo de trampa imperfecta usual queda incluido en el formalismo que aquí presentamos asumiendo una forma exponencial $\psi_r(t) = \gamma \exp(-\gamma t)$, con γ la reactividad específica. Por otra parte los casos extremos de trampa perfecta (atrapamiento inmediato en el encuentro de un par $B - T$) corresponde a $\psi_r(t) = \delta(t - 0^+)$ en tanto que la ausencia de atrapamiento está dada por $\psi_r(t) = 0$. La elección de un modelo en redes permite además, como ha sido señalado por Aslangul⁽⁷⁾, un mejor análisis del comportamiento a tiempos cortos de magnitudes tales como la tasa de reacción dependiente del tiempo.

El modelo propuesto se describe en la sección 2, determinando la densidad de probabilidad para el tiempo de atrapamiento de una partícula B en el encuentro con T . En la sección 3 analizamos el problema homogéneo, definido como el problema de la difusión de un par de partículas $B - T$ en ausencia de reacción ($\psi_r(t) = 0$), asimilable a un proceso de difusión anisotrópico dos dimensional. A partir de la función de Green obtenida para el problema homogéneo calculamos en la sección 4 la función de Green para el problema con atrapamiento y la densidad de probabilidad para el tiempo de atrapamiento de B por T (APD) en la representación de Fourier-Laplace. La APD así determinada es usada en las secciones 5 y 6 para calcular respectivamente la tasa de reacción local dependiente del tiempo y la evolución temporal de la concentración de partículas B . Ambos resultados son obtenidos en forma analítica exacta en la representación de Fourier-Laplace. Por último, en la sección 7, ilustramos los resultados obtenidos con nuestro modelo considerando un caso de atrapamiento con densidad exponencial.

2 Descripción del Modelo

Consideramos una red unidimensional infinita sobre la cual se distribuye un conjunto de partículas B , no interactuantes entre sí, con concentración inicial uniforme c_0 . Denotamos el sitio de red que ocupa una partícula B por un entero x . Cada partícula realiza una caminata aleatoria sobre la red con frecuencia de salto λ_B , de forma tal que la probabilidad de que B realice una transición del sitio x' , alcanzado en el instante t' , al sitio x entre t y $t + dt$ es

$$\psi_B(x; t - t' | x') dt = \frac{\lambda_B}{2} e^{-\lambda_B(t-t')} \times [\delta_{x,x'+1} + \delta_{x,x'-1}] dt \quad (1)$$

Consecuentemente la probabilidad de que la partícula B permanezca en un sitio de red un tiempo t , sin realizar transición alguna es

$$\Phi_B(t) = e^{-\lambda_B t} \quad (2)$$

Suponemos ahora que en $t = 0$ aparece sobre la red una trampa (T) que también efectúa una caminata aleatoria con frecuencia de saltos λ_T . Denotando el sitio de red que ocupa T por un entero y , la probabilidad de que T haga un salto de y' a y entre t y $t + dt$ es

$$\psi_T(y; t - t' | y') dt = \frac{\lambda_T}{2} e^{-\lambda_T(t-t')} \times [\delta_{y,y'+1} + \delta_{y,y'-1}] dt \quad (3)$$

suponiendo que T llegó a y' en t' . Por lo tanto la probabilidad de que T permanezca en un sitio de red un tiempo t es

$$\Phi_T(t) = e^{-\lambda_T t} \quad (4)$$

La evolución temporal de la distribución de partículas B sobre la red está regulada por la posibilidad de la reacción $B + T \rightarrow C$, cuando ambas partículas ocupan un mismo sitio de red, incluido en el modelo como el atrapamiento de la partícula B . Al ser atrapada, B pasa a un estado de limbo del cual no puede regresar, desapareciendo de la red (aunque no la trampa). El atrapamiento de B está caracterizado por la probabilidad de que, en ausencia de difusión, un par de partículas que se encuentran en el instante t' reaccionen entre t y $t + dt$: $\psi_r(t - t') dt$. La densidad de probabilidad $\psi_r(t)$ estará determinada por la dinámica del proceso de reacción.

Suponemos que el proceso de reacción es la única interacción entre las partículas B y T , por lo que ambas partículas pueden coexistir en un mismo sitio de red e incluso separarse sin reaccionar, continuando cada una con su caminata aleatoria. La probabilidad de que un par que se ha encontrado en el instante t' permanezca en la misma posición sin reaccionar hasta el tiempo t será

$$\Phi_1(t) = \Phi_B(t) \Phi_T(t) \Phi_r(t) \quad (5)$$

con

$$\Phi_r(t) = \int_t^\infty dt' \psi_r(t') \quad (6)$$

la probabilidad de que el par no haya reaccionado al tiempo t dado que no se han separado y habiendo supuesto que los procesos de reacción y difusión son estadísticamente independientes. A su vez, la probabilidad de que se produzca la reacción entre t y $t + dt$, con t contado desde el instante de encuentro y sin que las partículas se desplacen será

$$\psi_A(t) dt = \psi_r(t) dt \Phi_B(t) \Phi_T(t) \quad (7)$$

3 El Problema Homogéneo

Consideramos a continuación un par de partículas $B - T$ que comienzan su caminata aleatoria en $t = 0$ en los sitios x_0 e y_0 respectivamente, en ausencia de reacción ($\psi_r(t) = 0$). Calculamos aquí la probabilidad de encontrar al par de partículas en la configuración (x, y) al tiempo t . Nos referiremos a este problema como el problema homogéneo. Dada la ausencia de interacción entre ambas partículas, la probabilidad

de que ambas partículas mantengan una configuración particular alcanzada en el instante t' hasta el tiempo t será

$$\Phi_0(t-t') = e^{-\lambda(t-t')} \quad (8)$$

determinada por el producto de las probabilidades Φ_B y Φ_T , siendo $\lambda = \lambda_B + \lambda_T$. A su vez la probabilidad de que la configuración (x', y') cambie a (x, y) entre t y $t + dt$ será

$$\begin{aligned} \psi_0(x, y; t | x', y') dt = & e^{-\lambda(t-t')} dt \times \\ & \times \left[\frac{\lambda_B}{2} (\delta_{x, x'+1} + \delta_{x, x'-1}) \delta_{y, y'} + \right. \\ & \left. + \frac{\lambda_T}{2} \delta_{x, x'} (\delta_{y, y'+1} + \delta_{y, y'-1}) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

despreciando transiciones simultáneas de ambas partículas por ser de orden $(dt)^2$. Vemos así que el problema es equiparable al de la difusión de una partícula en un espacio dos dimensional con coeficientes de difusión distintos para los desplazamientos en las direcciones x e y respectivamente.

Sea $G_h(x, y; t | x_0, y_0) dt$ la probabilidad de que un par inicialmente en (x_0, y_0) alcance la configuración (x, y) entre t y $t + dt$, donde G_h satisface la relación de recurrencia

$$\begin{aligned} G_h(x, y; t | x_0, y_0) = & \delta_{x, x_0} \delta_{y, y_0} \delta(t-0^+) \times \\ & \times \int_0^t dt' \sum_{x', y'} \psi_0(x, y; t-t' | x', y') \times \\ & \times G_h(x', y'; t' | x_0, y_0) \end{aligned} \quad (10)$$

y es la función de Green del problema homogéneo.

Tomando transformada de Fourier para cada una de las variables espaciales y de Laplace en la variable temporal, obtenemos la solución para (10)

$$\hat{G}_h(k_B, k_T; u | x_0, y_0) = \frac{e^{ik_B x_0} e^{ik_T y_0}}{1 - \hat{\psi}_0(k_B, k_T; u)} \quad (11)$$

donde hemos usado la convención de representar la transformada de Laplace por la sustitución $t \rightarrow u$: $f(u) = \int_0^\infty dt e^{-ut} f(t)$ y la transformada de Fourier por el símbolo $\hat{f}(k) = \sum_x e^{ikx} f(x)$ siendo

$$\hat{\psi}_0(k_B, k_T; u) = \frac{\lambda_B \cos k_B + \lambda_T \cos k_T}{u + \lambda} \quad (12)$$

la transformada de Fourier y Laplace de la densidad de probabilidad de transiciones (9).

La probabilidad de encontrar al par en la configuración (x, y) al tiempo t está dada por el producto de la probabilidad de alcanzar dicha configuración en un instante $t' < t$ y la probabilidad de que la configuración se mantenga hasta el tiempo t

$$\begin{aligned} P_h(x, y; t | x_0, y_0) = & \int_0^t dt' \Phi_0(t-t') \times \\ & \times G_h(x, y; t' | x_0, y_0) \end{aligned} \quad (13)$$

que resulta en la representación de Fourier-Laplace

$$\hat{P}_h(k_B, k_T; u | x_0, y_0) = \frac{\Phi_0(u) e^{ik_B x_0} e^{ik_T y_0}}{1 - \hat{\psi}_0(k_B, k_T; u)} \quad (14)$$

4 Densidad de Probabilidad de Absorción

Consideramos ahora la evolución del par $B - T$ en presencia del proceso de reacción. Suponemos que las partículas *comienzan su caminata aleatoria en la configuración* (x_0, y_0) . Dado que cuando la posición de ambas partículas coincide existe ahora la posibilidad de atrapamiento de B por T , la probabilidad de que el par mantenga una configuración (x', y') , alcanzada en t' , se modifica según

$$\Phi(x', y', t-t') = \begin{cases} \Phi_1(t-t') & x' = y' \\ \Phi_0(t-t') & x' \neq y' \end{cases} \quad (15)$$

Si consideramos ahora un par que se ha encontrado en un sitio de red x_e en el instante t_e tenemos que la probabilidad de que el par se separe entre t y $t + dt$ estará condicionada a que la partícula B no haya sido atrapada en ese intervalo de tiempo, resultando

$$\begin{aligned} \psi_1(x, y; t-t_e | x_e, x_e) dt = & e^{-\lambda(t-t_e)} \Phi_r(t-t_e) dt \times \\ & \times \left[\frac{\lambda_B}{2} (\delta_{x, x_e+1} + \delta_{x, x_e-1}) \delta_{y, x_e} + \right. \\ & \left. + \frac{\lambda_T}{2} \delta_{x, x_e} (\delta_{y, x_e+1} + \delta_{y, x_e-1}) \right] \end{aligned} \quad (16)$$

correspondiente a la probabilidad de que B o T efectúen un salto entre t y $t + dt$. No hemos considerado aquí la posibilidad de transiciones simultáneas por ser de orden $(dt)^2$. Para cualquier otra configuración del par $B - T$ con $x \neq y$ las propiedades de difusión de cada partícula no se ve afectada por la presencia de la otra dado que la única interacción supuesta, el proceso de reacción, sólo puede tener lugar cuando ambas partículas ocupan un mismo sitio de red. Tenemos así que la probabilidad de que el par cambie de la configuración (x', y') , alcanzada en t' , a la configuración (x, y) entre t y $t + dt$ es

$$\psi(x, y; t-t' | x', y') = \begin{cases} \psi_0(x, y; t-t' | x', y') & \forall x' \neq y' \\ \psi_1(x, y; t-t' | x', y') & x' = y' \end{cases} \quad (17)$$

La función de Green para el problema con atrapamiento deberá por lo tanto satisfacer

$$\begin{aligned} G_t(x, y; t | x_0, y_0) = & \delta_{x, x_0} \delta_{y, y_0} \delta(t-0^+) \times \\ & \times \int_0^t dt' \sum_{x', y'} \psi(x, y; t-t' | x', y') \times \\ & \times G_t(x', y'; t' | x_0, y_0) \end{aligned} \quad (18)$$

donde $G_t dt$ es la probabilidad de que el par $B - T$ alcance la configuración (x, y) entre t y $t + dt$. Tenemos así que las relaciones de recurrencia (10) y (18) difieren entre sí por la contribución de los términos correspondientes a $x' = y'$ en la suma del segundo miembro.

Para resolver la relación de recurrencia (18) usamos una extensión del método de la inhomogeneidad local en⁽⁸⁾, obteniendo en la representación de Laplace

$$G_t(x, y; u | x_0, y_0) = G_h(x, y; u | x_0, y_0) + \delta_{x,y} \psi_r(u + \lambda) G_t(x, y; u | x_0, y_0) - \sum_{x', y'} \delta_{x', y'} \psi_r(u + \lambda) G_h(x, y; u | x', y') \times G_t(x', y'; u | x_0, y_0) \quad (19)$$

Seguindo ahora a Aslangul⁽⁷⁾, podemos obtener una solución explícita para G_t usando la representación

$$\delta_{x,y} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi e^{i(x-y)(\phi - k_B)} \quad (20)$$

para la delta de Kronecker. Tomando transformada de Fourier en las variables espaciales en (19) obtenemos

$$\hat{G}_t(k_B, k_T; u | x_0, y_0) = \frac{e^{ik_B x_0} e^{ik_T y_0}}{1 - \psi_0(k_B, k_T; u)} - \psi_r(u + \lambda) \frac{\hat{\psi}_0(k_B, k_T; u)}{1 - \psi_0(k_B, k_T; u)} h(k_B + k_T; u) \quad (21)$$

donde hemos definido la función

$$h(k; u) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \hat{G}_t(\phi, k - \phi; u | x_0, y_0) \quad (22)$$

La ecuación (21) resulta así una ecuación integral de Fredholm de kernel degenerado para \hat{G}_t ⁽⁹⁾, que puede resolverse sustituyendo la expresión (21) en (22) obteniendo

$$h(k; u) = \frac{e^{ik y_0} F(k; u | x_0, y_0)}{\psi_r(u + \lambda) + \Phi_r(u + \lambda) \frac{R_1}{\Lambda}} \quad (23)$$

con las definiciones

$$\Lambda = \lambda_B + \lambda_T e^{-ik} \quad (24)$$

$$R_1 = \sqrt{(u + \lambda)^2 - |\Lambda|^2}$$

$$F(k; u | x_0, y_0) = \begin{cases} \left[\frac{u + \lambda}{\Lambda} - \frac{R_1}{\Lambda} \right]^{x_0 - y_0} & x_0 \geq y_0 \\ \left[\frac{u + \lambda}{\Lambda} + \frac{R_1}{\Lambda} \right]^{x_0 - y_0} & x_0 \leq y_0 \end{cases}$$

Sustituyendo la solución (23) para $h(k; u)$ en (21) obtenemos finalmente

$$\hat{G}_t(k_B, k_T; u | x_0, y_0) = \frac{e^{ik_T y_0}}{1 - \psi_0(k_B, k_T; u)} \times \left\{ e^{ik_B x_0} - \frac{\hat{\psi}_0(k_B, k_T; u) e^{ik_B x_0}}{1 + \frac{\Phi_r(u + \lambda)}{\psi_r(u + \lambda)} \frac{R_1}{\Lambda}} F(k; u | x_0, y_0) \right\} \quad (25)$$

una expresión analítica exacta en la representación de Fourier Laplace.

Para que la partícula B sea atrapada por T entre t y $t + dt$ en el sitio x_e las partículas deberán haberse encontrado en x_e a un tiempo $t' \leq t$ y producirse el atrapamiento al cabo de un tiempo $t - t'$, antes de que las partículas se separen. La probabilidad para este evento queda así determinada por

$$A(x_e; t | x_0, y_0) = \int_0^t dt' \psi_A(t - t') \times G_t(x_e, x_e; t' | x_0, y_0) \quad (26)$$

con ψ_A la densidad de probabilidad definida en (7).

Pasando a la representación de Fourier y Laplace y usando nuevamente la representación (20) para $\delta_{x,y}$ obtenemos finalmente

$$\hat{A}(k; u | x_0, y_0) = \psi_A(u + \lambda) h(k; u) \quad (27)$$

Notamos en particular que en el caso de trampa perfecta, dado por $\psi_r(t) = \delta(t - 0^+) \Rightarrow \psi_A(t) = \delta(t - 0^+)$; $\Phi_r(t) = 0$, obtenemos para la APD local

$$\hat{A}(k; u | x_0, y_0) = e^{ik y_0} F(k; u | x_0, y_0) \quad (28)$$

que permite interpretar el segundo miembro como la transformada de Fourier-Laplace de la densidad de probabilidad para el instante del primer encuentro de las partículas $B - T$ en el sitio x : en el problema de trampa perfecta el instante de atrapamiento coincide con el instante del primer encuentro.

La APD global para el par de partículas, definida como la APD independiente del sitio en que se produzca la reacción

$$A(t | x_0, y_0) = \sum_{x_e} A(x_e; t | x_0, y_0) \quad (29)$$

resulta a su vez en la representación de Laplace (evaluando (27) en $k = 0$)

$$A(u | x_0, y_0) = \frac{\left[\frac{u + \lambda}{\Lambda} - \sqrt{\left(\frac{u + \lambda}{\Lambda} \right)^2 - 1} \right]^{|x_0 - y_0|}}{1 + \frac{\Phi_r(u + \lambda)}{\psi_r(u + \lambda)} \sqrt{\left(\frac{u + \lambda}{\Lambda} \right)^2 - 1}} \quad (30)$$

que, como era de esperar, sólo depende de la distancia inicial entre las partículas y coincide con la APD por una trampa fija^(5,6) en y_0 de una partícula que comienza en x_0 con frecuencia de saltos $\lambda = \lambda_B + \lambda_T$ (i.e. $D = D_B + D_T$).

5 Tasa de Reacción

Calculamos a continuación la tasa local de reacción dependiente del tiempo definida como el número de partículas que reaccionan en un sitio de red en la unidad de tiempo alrededor del tiempo t . Retornamos aquí al sistema conformado por la distribución inicialmente uniforme de partículas B en presencia de la trampa T . Dado que hemos supuesto que las partículas B no interactúan entre sí, el número medio

de partículas que reaccionan en la posición x_e entre t y $t + dt$ será

$$R(x_e; t | y_0) = \sum_{x_0} A(x_e; t | x_0, y_0) c_0 \quad (31)$$

Tomando transformadas de Fourier y Laplace y sustituyendo (27) y (23) obtenemos

$$\hat{R}(k; u | y_0) = \frac{c_0 e^{ik y_0}}{u + \lambda_T (1 - \cos k)} \times \frac{R_1}{1 + \frac{\Phi_r(u+\lambda)}{\psi_r(u+\lambda)} \frac{R_1}{\lambda}} \quad (32)$$

La tasa de reacción global dependiente del tiempo, definida como el número medio de reacciones que se producen entre t y $t + dt$ independientemente del sitio de red en que se produzcan: $R(t) = \sum_{x_e} R(x_e; t)$, puede obtenerse en la representación de Laplace, evaluando la expresión anterior en $k = 0$

$$R(u | y_0) = \frac{c_0}{u} \frac{\sqrt{u(u+2\lambda)}}{1 + \frac{\Phi_r(u+\lambda)}{\psi_r(u+\lambda)} \sqrt{u(u+2\lambda)}} \quad (33)$$

también en coincidencia con el resultado que se obtiene al considerar una trampa fija en y_0 en presencia de un conjunto de caminantes con concentración inicial c_0 y frecuencia de saltos $\lambda = \lambda_B + \lambda_T$.

De esta forma hemos verificado que los modelos de reacción para trampa fija predicen los mismos resultados para las magnitudes globales que el modelo de trampa móvil aquí formulado, justificando la hipótesis de difusión relativa. Debiera notarse, sin embargo, que esta coincidencia es consecuencia de la suposición de una distribución de tiempos de salto exponencial para ambos tipos de partículas. El análisis deberá ser más cuidadoso al considerar sistemas donde uno o ambos tipos de partículas posean una distribución de tiempos de salto distinta de la exponencial.

6 Evolución del conjunto de partículas

Consideramos por último la evolución temporal de la concentración de partículas B en presencia de la trampa móvil T inicialmente en y_0 : $c(x; t | y_0)$. Calculamos en primer término la probabilidad de encontrar un par $B-T$, inicialmente en la configuración (x_0, y_0) , en la configuración (x, y) al tiempo t , determinada por

$$P_t(x, y; t | x_0, y_0) = \int_0^t dt' \Phi(x, y; t - t') \times G_t(x, y; t' | x_0, y_0) \quad (34)$$

con la función de Green determinada en la sección 4 y la probabilidad de permanencia en la configuración (x, y) , dada por (15). Tomando transformada de Fourier y Laplace obtenemos

$$\hat{P}_t(k_B, k_T; u | x_0, y_0) = \frac{\Phi_0(u)}{1 - \psi_0(k_B, k_T; u)} \times \{ e^{ik_B x_0} e^{ik_T y_0} - A(k_B + k_T; u | x_0, y_0) \} \quad (35)$$

que puede reescribirse formalmente en la representación espacio temporal como

$$P_h(x, y; t | x_0, y_0) = P_h(x, y; t | x_0, y_0) - \int_0^t dt' \sum_{x_e} P_h(x, y; t - t' | x_e, x_e) \times A(x_e; t' | x_0, y_0) \quad (36)$$

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

A partir de la probabilidad conjunta determinamos la probabilidad de encontrar la partícula B en la posición x independientemente de la posición que ocupe la trampa

$$P_t^{(B)}(x; t | x_0, y_0) = \sum_y P_t(x, y; t | x_0, y_0) \quad (37)$$

y, basándonos nuevamente en la suposición de partículas no interactuantes, tenemos que la concentración de partículas B en el sitio x al tiempo t será

$$c(x; t | y_0) = c_0 \sum_{x_0, y_0} P_t(x, y; t | x_0, y_0) \quad (38)$$

Finalmente, tomando transformada de Fourier y Laplace obtenemos

$$c(k; u | y_0) = \frac{c_0}{u} - \frac{\Phi_0(u)}{1 - \psi_0(k; u)} R(k; u | y_0) \quad (39)$$

que podemos reescribir formalmente como

$$c(x; t | y_0) = c_0 - \int_0^t dt' \sum_{x_e} P_h(x_e; t - t') R(x_e; t') \quad (40)$$

también con una interpretación directa: la concentración de partículas B es la del problema homogéneo, descontadas las contribuciones de aquellas partículas que han reaccionado a un tiempo $t' < t$.

7 Ejemplo de Aplicación

Ilustramos los resultados obtenidos con el tratamiento propuesto para el problema de la trampa móvil considerando el caso $\psi_r(t) = \gamma \exp(-\gamma t)$ con γ la reactividad específica (tasa de reacción específica), con lo cual la tasa de reacción local dependiente del tiempo resulta en la representación de Fourier-Laplace

$$\hat{R}(k; u | y_0) = \frac{c_0 e^{ik y_0}}{u + \lambda_T (1 - \cos k)} \frac{R_1}{\Lambda + R_1/\gamma} \quad (41)$$

correspondiente al caso usual de trampa imperfecta.

La figura 1 muestra los valores de $R(x_e; t | y_0)/\lambda c_0$ en función del tiempo en unidades de $1/\lambda$ para distintos valores de $\Delta = x_e - y_0$, la separación

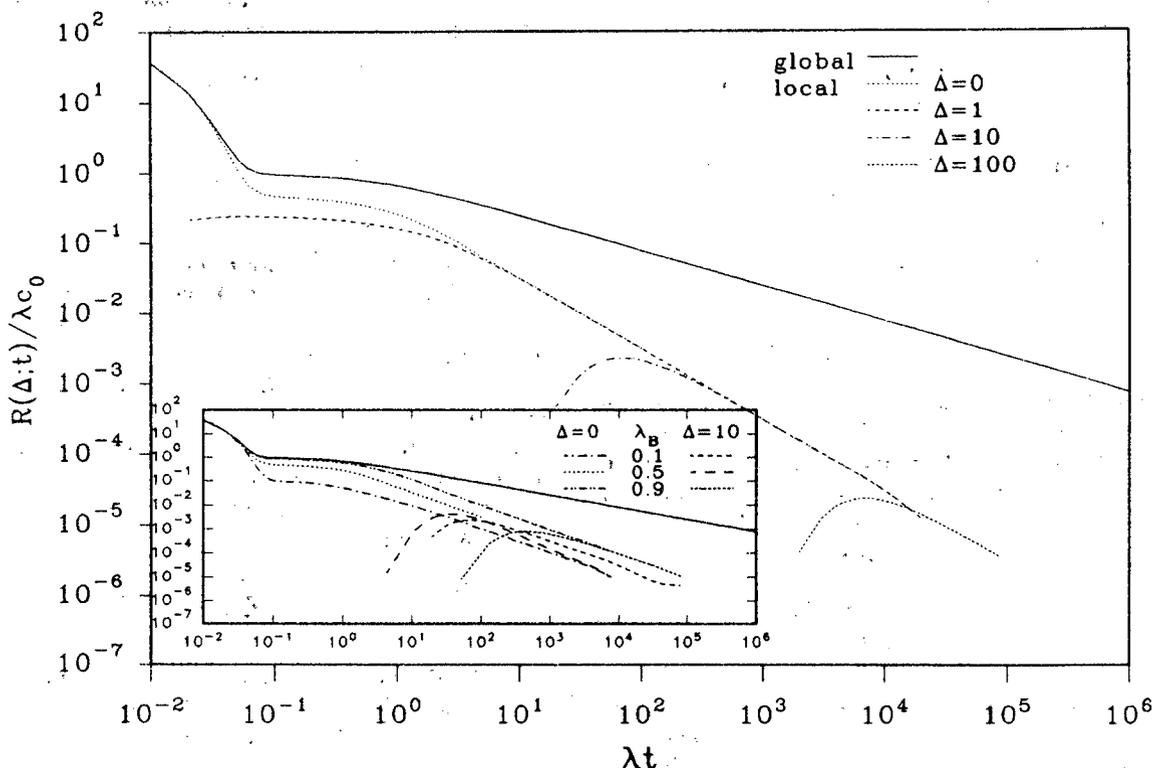


Figura 1: Tasa de reacción dependiente del tiempo vs. λt para el problema de trampa móvil. Se ha graficado la tasa de reacción global y las tasas de reacción locales para distintos valores de $\Delta = x_e - y_0$ con x_e el sitio en consideración e y_0 la posición inicial de la trampa. Las curvas corresponden a la elección $\lambda_B/\lambda = 0.5$ y $\gamma/\lambda = 100$. El inset muestra las curvas correspondientes a distintos valores del cociente λ_B/λ .

del sitio de reacción respecto de la posición inicial de la trampa. Estos valores fueron calculados numéricamente a través del algoritmo de inversión en Laplace LAPIN⁽¹⁰⁾ y mediante una integración numérica de Simpson para la inversión en Fourier. Las curvas ilustradas corresponden a $\lambda_B/\lambda = 0.5$. También se incluye en la figura, a efectos de comparación, la tasa de reacción global

$$R(u | y_0) = \frac{c_0}{u} \frac{\sqrt{u(u+2\lambda)}}{1 + \sqrt{u(u+2\lambda)}/\gamma} \quad (42)$$

Se observa en la figura la coincidencia a tiempos cortos de las tasas de reacción global y local para $\Delta = 0$ ($x_e = y_0$). Este efecto puede interpretarse notando que a tiempos cortos (comparados con la escala de tiempos definida por el proceso de difusión), las reacciones observadas en el sistema corresponden a pares $B - T$ que ocupan la misma posición en la red. En el otro extremo, a tiempos largos, se aprecia el comportamiento asintótico como $t^{-1/2}$ conocido para la tasa de reacción global, en tanto que la tasa de reacción local presenta un comportamiento t^{-1} para todos los sitios, luego de alcanzado un valor máximo dependiente de la separación a la posición inicial y_0 .

En el inset de la figura se ilustra la tasa de reacción para distintos valores del cociente λ_B/λ y separaciones

$\Delta = 0, 10$. Nuevamente apreciamos la coincidencia a tiempos cortos entre las tasas de reacción global y locales para $\Delta = 0$. A su vez, la ubicación temporal del máximo para la tasa de reacción en $\Delta = 10$ exhibe una dependencia del valor λ_B .

En la figura 2 ilustramos a su vez el perfil de concentración de partículas B a distintos valores de tiempo (en unidades de λ) en función de la separación Δ . Los valores han sido obtenidos numéricamente mediante el mismo procedimiento ya descrito para la tasa de reacción. A diferencia de los resultados obtenidos por Koza y Taitelbaum⁽²⁾, obtenemos a tiempos cortos una caída de la concentración en y_0 ($\Delta = 0$) por debajo de su valor asintótico a tiempos largos. Este resultado puede interpretarse considerando que a tiempos cortos se produce un vaciamiento parcial de la concentración en y_0 debido al proceso de reacción que no es compensado por el proceso difusivo hasta tiempos mayores.

8 Conclusiones

Se ha presentado un modelo para procesos de reacción bimoleculares mediados por difusión en redes en el que ambas especies difunden con coeficientes de difusión arbitrarios. El tratamiento ha sido efectuado mediante la técnica de caminatas aleatorias de tiempo con-

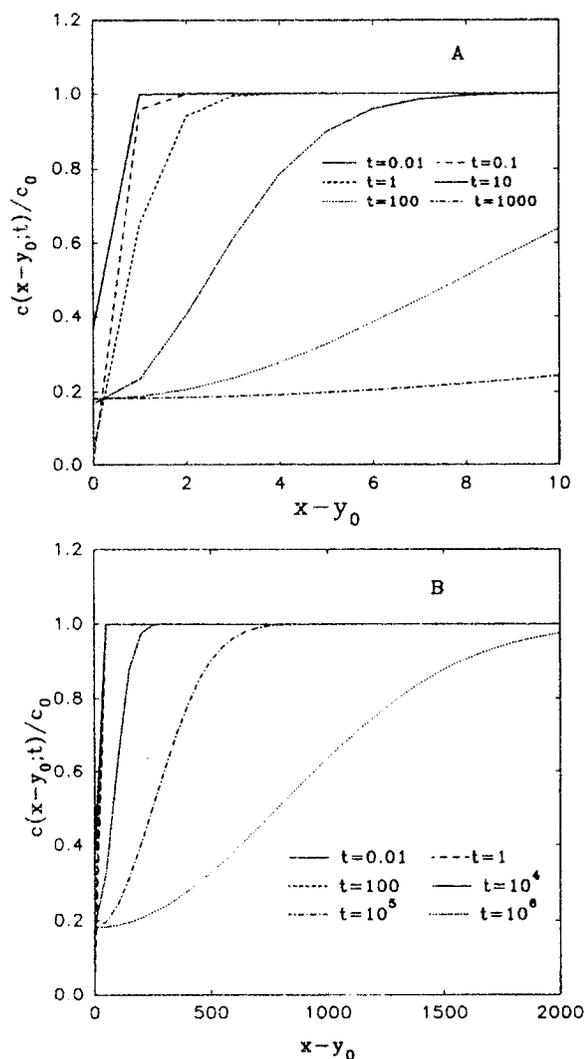


Figura 2: Concentración de partículas B en función de la separación a la posición inicial de la trampa y_0 . Se incluyen los perfiles de concentración para distintos valores de t en unidades de $1/\lambda$. Las curvas corresponden a los valores $\lambda_B/\lambda = 0.5$ y $\gamma/\lambda = 100$.

tinuo sobre una red unidimensional. Se han obtenido expresiones exactas para la densidad de probabilidad de absorción, la tasa de reacción y la concentración de la especie mayoritaria en la representación de Fourier-Laplace. La propuesta efectuada permite incluir una dinámica de reacción general dada por la densidad de probabilidad para los tiempos de reacción $\psi_r(t)$. Se verifica en particular que tanto la densidad de probabilidad de absorción como la tasa de reacción globales coinciden con la predicha por los modelos de trampa fija en los que la especie mayoritaria difunde con un coeficiente de difusión suma de los respectivos coeficientes de cada tipo de partículas^(5,6). Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que se ha supuesto una distribución exponencial para los tiempos de salto de ambos tipos de partículas. En casos más generales

el análisis deberá ser más cuidadoso, dado que no es válido suponer en general la regeneración del sistema luego de cada evento. Un trabajo en esta dirección se encuentra en desarrollo y será comunicado con posterioridad.

Para el estudio del problema con trampa móvil hemos elegido un modelo en redes debido a que, como ya fuera señalado por Aslangul⁽⁷⁾, permite un mejor análisis del comportamiento del sistema a tiempos cortos. En el ejemplo particular considerado en la sección 7 se han graficado la tasa de reacción y la concentración de partículas como función del tiempo. Para la obtención de estos valores se recurrió a un método numérico de inversión. Se observa la coincidencia de las tasas de reacción global y local en la posición inicial de la trampa. Como surge del tratamiento para trampas fijas^(5,6), este comportamiento a tiempos cortos (comparados con los tiempos característicos del proceso de difusión) está esencialmente determinado por la dinámica del proceso de reacción. También se ha considerado la evolución temporal de la distribución de las partículas mayoritarias. Destacamos en particular que en la posición inicial de la trampa (y_0) la concentración a tiempos cortos cae por debajo del valor asintótico a tiempos largos, un comportamiento distinto al señalado por Koza y Taitelbaum⁽²⁾ a partir de un modelo en el espacio continuo. En el citado trabajo se obtiene una concentración constante independiente del tiempo en y_0 . Atribuimos esta discrepancia al error introducido en los modelos en el espacio continuo por la suposición de extensión nula para la zona de reacción.

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

Referencias

- [1] R. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* **29**, 129 (1917).
- [2] Z. Koza y H. Taitelbaum, *Phys. Rev. E* **57**, 237 (1998).
- [3] A. D. Sánchez, M. A. Rodríguez y H. S. Wio, *Phys. Rev. E* **57**, 6390 (1998).
- [4] C. A. Condat, *Z. Phys. B* **77**, 313 (1989).
- [5] M. Ré y C. Budde, *Anales AFA* **9**, 6-12 (1998).
- [6] M. A. Ré y C. E. Budde, aceptado en *Phys. Rev. E* (1999).
- [7] C. Aslangul, *J. Stat. Phys.* **94**, 219 (1999).
- [8] M. Cáceres, C. Budde y M. Ré, *Phys. Rev. E* **52**, 3465 (1995).
- [9] J. Mathews y R. L. Walker, "Mathematical Methods of Physics", Benjamin (1964).
- [10] G. Honing y U. Hirdes, *J. Comput. Appl. Math.* **10**, 113 (1984).