

Atrapamiento con Dinámica de Habilitación para Difusión no Markoviana

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

Una reacción química genérica $A + B \rightarrow C$ se dice mediada por habilitación cuando su evolución está modulada por otra reacción $A \leftrightarrow A^*$. La reacción de habilitación $A \leftrightarrow A^*$ representa una fluctuación reversible entre un estado activo A y un estado inactivo A^* en el cual la reacción química no tiene lugar en el encuentro entre ambas especies. Reacciones químicas reversiblemente bloqueadas, fluctuaciones conformacionales en proteínas o reacciones en biomembranas son ejemplos de aplicación de este esquema de reacciones controladas por difusión. El modelo de relajación dieléctrica mediada por difusión de defectos propuesto por Glarum constituye otro problema de interés para la aplicación de este esquema.

En esta comunicación presentamos un formalismo de resolución para el problema de atrapamiento dinámico que permite el tratamiento de procesos difusivos no markovianos en general, sin introducir acoplamientos del proceso difusivo en el de habilitación. Se determinan la densidad de probabilidad de atrapamiento, la tasa de reacción y la probabilidad de supervivencia para un conjunto de partículas que difunden en presencia de un centro dinámico de atrapamiento. Si bien para el estado activo se ha supuesto un atrapamiento inmediato en la llegada del caminante al sitio trampa en estado activo, los resultados presentados pueden extenderse en forma relativamente simple a problemas con tasa de atrapamiento finita.

When the progress of any chemical reaction $A + B \rightarrow C$ is modulated by another reaction $A \leftrightarrow A^*$ it is said to be gated. The enabling reaction $A \leftrightarrow A^*$ models a reversible fluctuation between an active state A that reacts with B and an inactive state A^* that does not react. Reversibly blocked chemical reactions, conformational fluctuations in proteins or reactions within biomembranes are examples where this scheme may be applied. Glarum model for diffusion controlled dielectric relaxation is another problem that may be worth of analysis with this model.

In this paper we present a formalism for the treatment of the dynamic trapping problem without the introduction of a coupling between particle movement and trap enabling for non markovian diffusion. The absorption probability density, the survival probability and the reaction rates are calculated for a distribution of noninteracting walkers in the presence of a dynamic trap. Although it has been assumed for this approach an instantaneous trapping when a particle reaches the trap position with active state, these results may be extended in a relatively simple way to problems with finite absorption rate.

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

1 INTRODUCCIÓN

Decimos que una reacción química genérica $A+B \rightarrow C$ está mediada por habilitación cuando su evolución está modulada por otra reacción de la forma $A \leftrightarrow A^*$. La reacción de habilitación $A \leftrightarrow A^*$ representa una fluctuación reversible entre un estado activo A que reacciona con B y un estado inactivo A^* en el que las especies no reaccionan. En algunos casos de aplicación las fluctuaciones pueden estar ocasionadas por una cuarta especie D conforme al esquema $A + D \rightarrow A^*$. Sin embargo, si la presencia de D no tiene otros efectos apreciables, el bloqueo producido resulta equivalente a una dinámica de habilitación. En trabajos recientes se han estudiado problemas relativos en el contexto de los procesos de reacción controlados por difusión, en redes como el atrapamiento dinámico⁽¹⁻³⁾ mediante la

técnica de Caminatas Aleatorias de Tiempo Continuo (CTRW) o en el continuo espacial como el problema de dinámica de habilitación^(4,5).

El esquema de reacciones controladas por difusión ha sido utilizado para la descripción de diversos fenómenos en física, química o biología⁽⁶⁻⁹⁾. En estas descripciones resulta de interés la determinación del tiempo que demora en producirse la reacción o la tasa de reacción. Una primera aproximación a la resolución del problema está dada por la suposición de que la reacción se produce en el instante de encuentro de las especies A y B ⁽¹⁰⁾ que denominamos aproximación del tiempo del primer pasaje (FPT) o atrapamiento perfecto.

Se han propuesto diversas extensiones a la aproximación del FPT, tendientes en general a incluir un tiempo finito para la reacción. Así en⁽¹¹⁾ para el

continuo espacial o en extensiones a redes⁽¹²⁻¹⁴⁾ se ha considerado un modelo que puede denominarse de trampa imperfecta, incluyendo una tasa de atrapamiento finita. Una propuesta alternativa la constituye el modelo de atrapamiento dinámico ya mencionado, basada en la propuesta de Szabo *et al.*⁽¹⁵⁾ para una compuerta que abre y cierra a tiempos aleatorios. Si bien las extensiones propuestas no cambian la clase de universalidad de los procesos de reacción controlados por difusión (por ejemplo los comportamientos asintóticos quedan determinados por la aproximación del FPT), su estudio presenta interés debido a las implicancias prácticas, como en la evaluación de terapias médicas⁽¹⁶⁾ al modificar las tasas efectivas de reacción.

En el tratamiento del atrapamiento dinámico⁽¹⁻³⁾ se utilizó la técnica de CTRW multiestados(MCTRW), donde los estados internos están asociados al estado reactivo de la trampa. En el estado activo, en particular, se supuso un tasa de atrapamiento infinita. Sin embargo, como fuera señalado en⁽⁴⁾, el formalismo MCTRW introduce un acoplamiento entre las dinámicas de difusión y habilitación, cuando alguna de éstas (o ambas) es no markoviana. El origen de este acoplamiento puede reconocerse en la suposición de regeneración del sistema que introduce el formalismo MCTRW. Dicho acoplamiento desaparece si suponemos una dinámica markoviana para ambos procesos: difusión y habilitación. Por otra parte, dicho acoplamiento no aparece en⁽⁴⁾ debido a la suposición de dinámica markoviana para ambos procesos (la solución presentada está basada en la ecuación de Chapman-Kolmogorov). Los resultados de ambos modelos coinciden si suponemos dinámica markoviana en⁽¹⁾ y tasa de atrapamiento infinita en⁽⁴⁾.

En esta comunicación presentamos un tratamiento alternativo para el problema del atrapamiento dinámico sin requerir la regeneración del sistema cuando el caminante llega a la posición de la trampa, suponiendo un proceso de difusión en general no markoviano. La dinámica de habilitación se supone markoviana y en el estado activo se mantiene la suposición de tasa de atrapamiento infinita, a fin de conservar la simplicidad de los resultados sin perder las características esenciales del modelo de atrapamiento dinámico.

En la sección siguiente se da una descripción del modelo propuesto, caracterizando las dinámicas de difusión y de habilitación. La resolución del problema se presenta en la sección 3, determinando la Densidad de Probabilidad de Absorción para el proceso. Los resultados obtenidos se ilustran en la sección 4 mediante la consideración de un modelo difusivo particular.

2 Descripción del Modelo

Consideremos una red infinita con una distribución inicial de caminantes. Cada sitio en la red se identifica mediante un vector entero \vec{s} , de forma tal que, por

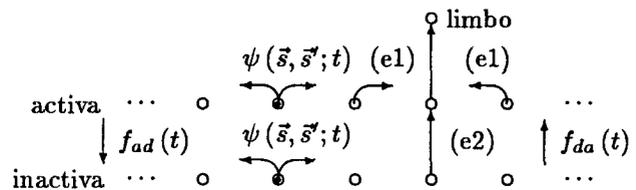


Figura 1: RW en una red unidimensional infinita en presencia de una trampa dinámica. El proceso puede representarse en un espacio $\Omega = E \otimes V$, con E el espacio de los estados de la trampa y V el volumen donde se produce la difusión. Las transiciones entre sitios de la red quedan determinadas 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: (*e1*) transición al sitio \vec{s}_1 (posición de la trampa) con la trampa en estado activo o (*e2*) activación de la trampa con el caminante en \vec{s}_1 . Las transiciones entre estados están dadas por las densidades $f_{ij}(t)$.

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, determinada por una densidad de probabilidad de saltos $\psi(\vec{s}, \vec{s}'; t - t')$, supuesto que el arribo a \vec{s}' se produjo en t' .

Consideremos ahora una trampa ubicada en la posición \vec{s}_1 . La reacción $A + B \rightarrow C$ es modelada por el atrapamiento de un caminante en \vec{s}_1 (el caminante pasa a un estado de *limbo* del cual no puede regresar). En este trabajo consideramos un proceso de reacción controlado por difusión con dinámica de habilitación, suponiendo que la trampa en \vec{s}_1 puede asumir dos estados: a o estado activo y d o estado desactivado. Los cambios de estado de la trampa están determinados por dos densidades de probabilidad $f_{ij}(t)$ para las transiciones $j \rightarrow i$ suponiendo que se alcanzó el estado j en $t = 0$. Los índices i, j ($i \neq j$) pueden tomar los valores a y d . Los cambios de estado de la trampa no afectan las propiedades de difusión de las partículas, de forma tal que los saltos están dados por $\psi(\vec{s}, \vec{s}'; t - t')$ cualquiera sea el estado de la trampa. Ilustramos esquemáticamente el modelo propuesto con una versión unidimensional en la figura 1. Señalamos no obstante que el método de resolución propuesto es válido para una red en general tridimensional.

El proceso de atrapamiento se da a través de dos eventos posibles mutuamente excluyentes: *e1*) el caminante llega a \vec{s}_1 encontrando la trampa en estado activo y siendo por tanto atrapado en el instante de arribo o *e2*) el caminante llega a \vec{s}_1 con la trampa

desactivada y ésta se activa antes de que el caminante abandone la posición, correspondiendo en este caso el instante de atrapamiento al de activación.

Describimos brevemente a continuación el proceso de difusión de un caminante y el de activación de la trampa, a fin de presentar las magnitudes que serán utilizadas en la resolución del problema.

2.1 El proceso de difusión

En esta sección resumimos algunos resultados de la teoría CTRW para un caminante en una red infinita sin trampas, que denominaremos el *problema equivalente*. Un aspecto importante en la teoría CTRW es el problema del primer salto^(17,18): supuesto \vec{s}_0 la posición inicial del caminante ¿cuál es la probabilidad de que el primer salto, abandonando la posición \vec{s}_0 , se de entre t y $t + dt$? Esta primer transición estará determinada por una densidad de probabilidad $v(\vec{s}, \vec{s}_0; t)$ en general distinta de $\psi(\vec{s}, \vec{s}_0; t)$.

La probabilidad de que la permanencia de un caminante en un sitio de red supere el tiempo t está dada en general por

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

en tanto que para la posición inicial (primer salto) por

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

La solución para el problema CTRW puede expresarse a través de la probabilidad condicional $P(\vec{s}, \vec{s}_0; t)$: la probabilidad de encontrar al caminante en \vec{s} al tiempo t dado que en $t = 0$ estaba en \vec{s}_0 . En el cálculo de esta probabilidad intervienen la densidad $v(\vec{s}, \vec{s}_0; t)$ y la probabilidad de permanencia $\Upsilon(\vec{s}_0; t)$. Un caso particular, que denominaremos la *hipótesis de sincronización*, resulta de suponer que el instante $t = 0$ coincide con la transición a \vec{s}_0 , la posición inicial del caminante. Denotamos la probabilidad condicional que se obtiene bajo esta hipótesis por $P^G(\vec{s}, \vec{s}_0; t)$. La siguiente relación se verifica con la solución general

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

Una magnitud de interés en la teoría CTRW es la densidad de probabilidad para el tiempo del primer pasaje (FPTD) por el sitio \vec{s} , $F(\vec{s}, \vec{s}_0; t)$, supuesto que en $t = 0$ el caminante estaba en \vec{s}_0 . Esta magnitud puede relacionarse con la probabilidad condicional extendiendo la ecuación propuesta en⁽⁶⁾ a una dinámica no markoviana

$$P(\vec{s}, \vec{s}_0; t) = \Upsilon(\vec{s}_0; t) \delta_{\vec{s}, \vec{s}_0} + \int_0^t dt' P^G(\vec{s}, \vec{s}'; t - t') F(\vec{s}, \vec{s}_0; t') \quad (4)$$

que establece que la probabilidad de encontrar al caminante en \vec{s} al tiempo t , está dada por el producto de la probabilidad de que llegue por primera vez a \vec{s} a un tiempo $t' < t$ por la probabilidad de encontrarlo en \vec{s} luego de transcurrido un tiempo $t - t'$ desde su primera visita. También existe la posibilidad de que la partícula se encontrara inicialmente en \vec{s} en $t = 0$ y no abandonara esta posición hasta el tiempo t .

Notamos que en el integrando de (4) aparece P^G , 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 (4) obtenemos

$$F(\vec{s}, \vec{s}_0; u) = \frac{P(\vec{s}, \vec{s}_0; u) - \Upsilon(\vec{s}_0; u) \delta_{\vec{s}, \vec{s}_0}}{P^G(\vec{s}, \vec{s}; u)} \quad (5)$$

Señalamos que (5) es de validez general, ya que no depende de suposiciones particulares como por ejemplo markovianicidad o proceso separable. La FPTD así obtenida resulta dependiente de la condición inicial asumida. En particular para el caso sincronizado podemos suponer

$$v(\vec{s}, \vec{s}_0; t) = \delta_{\vec{s}, \vec{s}_0} \delta(t - 0^+) \quad (6)$$

si consideramos como primera transición la que ocurre en $t = 0$ y consecuentemente con (2) $\Upsilon(\vec{s}_0; t) = 0 \forall t$. Bajo esta suposición obtenemos

$$F^G(\vec{s}, \vec{s}_0; u) = \frac{P^G(\vec{s}, \vec{s}_0; u)}{P^G(\vec{s}, \vec{s}; u)} \quad (7)$$

Sin embargo, para el caso sincronizado, podemos también considerar como primera transición la primera para $t > 0$, en cuyo caso

$$v(\vec{s}, \vec{s}_0; t) = \psi(\vec{s}, \vec{s}_0; t) \quad (8)$$

con lo cual $\Upsilon(\vec{s}_0; t) = \Psi(\vec{s}_0; t)$ y

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

Notamos que (7) y (9) sólo difieren entre sí cuando $\vec{s} = \vec{s}_0$. En particular (9) corresponde a la solución del problema de Polya para el tiempo del primer retorno al origen.

Para la FPTD se cumple una relación similar a (3) entre la solución general y la del caso sincronizado. Precisamente sustituyendo (3) en (5) y haciendo uso de (7) obtenemos

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

2.2 La dinámica de habilitación

Asimilamos el proceso de habilitación $A \leftrightarrow A^*$ a un proceso dicotómico donde las transiciones entre ambos estados están determinadas por las densidades de probabilidad $f_{ij}(t)$ antes definidas. Si bien la formulación a efectuar para el problema es de validez general,

la solución explícita se obtendrá para una dinámica de habilitación markoviana, *i.e.* para densidades de probabilidad de la forma $f_{ij}(t) = \mu_j \exp(-\mu_j t)$, siendo μ_j la recíproca del tiempo medio de permanencia de la trampa en el estado j .

Al suponer esta dinámica para el proceso de habilitación, el problema del primer salto desaparece para el proceso dicotómico en consideración. Consideremos en particular la probabilidad de permanencia en un estado particular

$$\phi_j(t) = \int_t^\infty dt' f_{ij}(t') = e^{-\mu_j t} \quad (11)$$

Si suponemos que a $t = 0$ ha transcurrido un tiempo τ desde que la trampa alcanzó el estado j , la probabilidad de permanencia en j es

$$\phi_j(t|\tau) = \frac{\phi_j(t+\tau)}{\phi_j(\tau)} = \phi_j(t) \quad (12)$$

independiente de τ . En forma similar podemos establecer $f_{ij}(t|\tau) = f_{ij}(t) \forall \tau$. Encontramos así que para la dinámica particular asumida la solución general coincidirá con la correspondiente al caso sincronizado. La solución al proceso dicotómico está dada por la probabilidad de encontrar la trampa en el estado i al tiempo t , suponiendo que estaba en el estado j en $t = 0$, $P_{ij}(t)$ que expresada como un arreglo matricial resulta

$$P(t) = \begin{bmatrix} \mu_- + \mu_+ e^{-\mu t} & \mu_- (1 - e^{-\mu t}) \\ \mu_+ (1 - e^{-\mu t}) & \mu_+ + \mu_- e^{-\mu t} \end{bmatrix} \quad (13)$$

con la identificación $1 = a$ y $2 = d$ y las definiciones

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_a + \mu_d \\ \mu_+ &= \frac{\mu_a}{\mu} \\ \mu_- &= \frac{\mu_d}{\mu} \end{aligned} \quad (14)$$

3 Densidad de Probabilidad de Absorción

Supongamos un caminante inicialmente en la posición \vec{s}_0 y la trampa con estado i_0 . Denotamos por $A_{i_0}(\vec{s}_0; t)$ la densidad de probabilidad temporal para la absorción del caminante (APD).

Para calcular la APD definimos la magnitud auxiliar $F_{i,i_0}^{(n)}(\vec{s}, \vec{s}_0; t)$: la densidad de probabilidad temporal de arribo a \vec{s}_1 en la n -ésima visita (NPTD) suponiendo la trampa en estado i . Para que se produzca la visita n ($n \geq 2$) al sitio \vec{s}_1 , el caminante debe haber encontrado la trampa desactivada en su visita anterior ($n-1$) y haber abandonado el sitio \vec{s}_1 antes que la trampa se activara. Denotando por t'' el instante de arribo para la visita $n-1$ y por t' el instante en que el caminante finaliza dicha visita ($t'' < t' < t$), la condición anterior

puede expresarse a través de la relación de recurrencia

$$\begin{aligned} F_{i,i_0}^{(n)}(\vec{s}_1, \vec{s}_0; t) &= \int_0^t dt' P_{id}(t, t') \times \\ &\times \sum_{\vec{s}'} F^G(\vec{s}_1, \vec{s}'; t-t') \int_0^{t'} dt'' \psi(\vec{s}', \vec{s}_1; t'-t'') \times \\ &\times \phi_d(t', t'') F_{d,i_0}^{(n-1)}(\vec{s}_1, \vec{s}_0; t'') \end{aligned} \quad (15)$$

Esta ecuación es válida en general cualesquiera sean las dinámicas asumidas para la difusión y la habilitación de la trampa. Sin embargo $\phi_d(t', t'')$, la probabilidad de permanencia en el estado inactivo entre t'' y t' , dependerá en general del tiempo transcurrido entre la llegada al estado d y t'' . Similarmente $P_{id}(t, t')$ dependerá del tiempo transcurrido entre la llegada al estado d y t' . La suposición de una dinámica markoviana para el proceso de habilitación simplifica la ecuación anterior, según lo discutido en la sección 2.2, dado que en este caso P_{id} y ϕ_d son funciones de la diferencia entre sus argumentos.

En lo que sigue distinguimos la transformada de Laplace de una función por su argumento

$$g(u) = \int_0^\infty dt e^{-ut} g(t) \quad (16)$$

Para el proceso de habilitación la probabilidad condicional (13) tiene la forma $P_{ij}(t) = a_{ij} + b_{ij} \exp(-\mu t)$, por lo que

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[P_{ij}(t)g(t)] &= a_{ij}g(u) + b_{ij}g(u+\mu) \\ &\equiv g_{(ij)}(u) \end{aligned} \quad (17)$$

Con esta notación y usando la forma explícita (11), obtenemos de (15)

$$\begin{aligned} F_{i,i_0}^{(n)}(\vec{s}, \vec{s}_0; u) &= \sum_{\vec{s}'} F_{(id)}^G(\vec{s}, \vec{s}'; u) \times \\ &\times \psi(\vec{s}', \vec{s}_1; u + \mu_d) F_{d,i_0}^{(n-1)}(\vec{s}_1, \vec{s}_0; u) \end{aligned} \quad (18)$$

Hemos obtenido así una relación de recurrencia para la NPTD en la representación de Laplace, cuya resolución es relativamente sencilla. Si denotamos por

$$\tilde{F}_{(ij)}(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u) = \sum_{\vec{s}'} F_{(ij)}^G(\vec{s}_1, \vec{s}'; u) \psi(\vec{s}', \vec{s}_1; u + \mu_d) \quad (19)$$

y aplicamos reiteradamente la relación de recurrencia (18) obtenemos finalmente

$$\begin{aligned} F_{i,i_0}^{(n)}(\vec{s}_1, \vec{s}_0; u) &= \tilde{F}_{(id)}(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u) \times \\ &\times \left[\tilde{F}_{(dd)}(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u) \right]^{n-2} F_{d,i_0}^{(1)}(\vec{s}_1, \vec{s}_0; u) \end{aligned} \quad (20)$$

$\forall n \geq 2$. El problema ha quedado así reducido a la determinación de $F_{i,i_0}^{(1)}(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u)$, es decir la densidad de probabilidad para el tiempo de la primera visita con la trampa en estado i .

Suponiendo $\vec{s}_0 \neq \vec{s}_1$, resulta directamente

$$F_{i_0}^{(1)}(\vec{s}_1, \vec{s}_0; t) = P_{i_0}(t) F(\vec{s}_1, \vec{s}_0; t) \quad (21)$$

dado que t es el instante del primer arribo al sitio trampa y por lo tanto el desplazamiento del caminante hasta ese instante de tiempo estará dado por la solución del problema equivalente: $F(\vec{s}_1, \vec{s}_0; t)$ (ver sección 2.1).

El caso $\vec{s}_0 = \vec{s}_1$ debe analizarse con más cuidado, ya que si el estado inicial es activo, el caminante ya habrá sido absorbido en $t = 0$ y por lo tanto no es posible un arribo para $t > 0$. Tendremos así

$$F_{i_a}^{(1)}(\vec{s}_1, \vec{s}_1; t) = 0 \quad \forall t \quad (22)$$

Si el estado inicial de la trampa es inactivo, para que se produzca una primera visita, el caminante deberá haber abandonado la posición \vec{s}_1 antes de que la trampa se active

$$F_{i_d}^{(1)}(\vec{s}_1, \vec{s}_1; t) = \int_0^t dt' P_{id}(t-t') \times \sum_{\vec{s}'} F^G(\vec{s}_1, \vec{s}'; t-t') \phi_d(t') v(\vec{s}', \vec{s}_0; t') \quad (23)$$

Por lo tanto, para la posición inicial $\vec{s}_0 = \vec{s}_1$, sólo contribuirán aquellas realizaciones en que $i_0 = d$.

Consideremos ahora la absorción del caminante en la n -ésima visita a la trampa. Según ya fue discutido, la absorción se producirá mediante uno de los dos eventos mutuamente excluyentes $e1$ y $e2$ según sea el estado de la trampa en el instante de arribo

$$A_{i_0}^{(n)}(\vec{s}_0, t) = F_{a, i_0}^{(n)}(\vec{s}_1, \vec{s}_0; t) + \int_0^t dt' f_{ad}(t-t') \times \Psi(\vec{s}_1; t-t') F_{d, i_0}^{(n)}(\vec{s}_1, \vec{s}_0; t') \quad (24)$$

Para el caso particular en que $\vec{s}_0 = \vec{s}_1$, existe la posibilidad de que el caminante sea absorbido sin abandonar la posición de la trampa. Denominando a este evento absorción en la visita 0 tenemos

$$A_d^{(0)}(\vec{s}_1; t) = \Upsilon(\vec{s}_1; t) f_{ad}(t) \quad (25)$$

Sumando (24) y (25) para todo n obtenemos la APD

$$A_{i_0}(\vec{s}_0; t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{i_0}^{(n)}(\vec{s}_0; t) \quad (26)$$

Pasando a la representación de Laplace y sustituyendo en (24) la expresión (20) obtenemos finalmente

$$A_{i_0}(\vec{s}_0; u) = F_{a, i_0}^{(1)}(\vec{s}_1, \vec{s}_0; u) + \frac{\tilde{F}_{(ad)}(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u) + \mu_d \Psi(\vec{s}_1; u + \mu_d)}{1 - \tilde{F}_{(dd)}(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u)} F_{d, i_0}^{(1)}(\vec{s}_1, \vec{s}_0; u) + \mu_d \Upsilon(\vec{s}_1; u + \mu_d) \delta_{\vec{s}_0, \vec{s}_1} \quad (27)$$

donde debe tenerse presente que la expresión para la FPTD estará dada por (21) o (22) y (23) según que \vec{s}_0 coincida o no con \vec{s}_1 , la posición de la trampa. La ecuación (27) es válida para un proceso difusivo no markoviano en general.

Una forma más explícita para la APD puede obtenerse distinguiendo los casos $\vec{s}_0 \neq \vec{s}_1$ y $\vec{s}_0 = \vec{s}_1$. Tenemos así para la situación general

$$A_{i_0}(\vec{s}_0; u) = \frac{F(\vec{s}_1, \vec{s}_0; u) + \eta(i_0) \pi(u) F(\vec{s}_1, \vec{s}_0; u + \mu)}{1 + \frac{\mu_+}{\mu_-} \pi(u)} \quad (28)$$

donde hemos definido

$$\eta(i) = \begin{cases} \frac{\mu_+}{\mu_-} & i = a \\ -1 & i = d \end{cases}$$

$$\pi(u) = \frac{1 - \widehat{F}^S(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u) - \mu_d \Psi(\vec{s}_1; u + \mu_d)}{1 - \widehat{F}^S(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u + \mu) + \mu_a \Psi(\vec{s}_1; u + \mu)}$$

$$\widehat{F}^S(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u + \tau) = \sum_{\vec{s}'} F^G(\vec{s}_1, \vec{s}'; u + \tau) \psi(\vec{s}', \vec{s}_1; u + \mu_d) \quad (29)$$

en tanto que para $\vec{s}_0 = \vec{s}_1$

$$A_{i_0}(\vec{s}_1; u) = \mu_d \Upsilon(\vec{s}_1; u + \mu_d) + \frac{\widehat{F}(\vec{s}_1, \vec{s}'; u) - \pi(u) \widehat{F}(\vec{s}_1, \vec{s}'; u + \mu)}{1 + \frac{\mu_+}{\mu_-} \pi(u)} \quad (30)$$

con

$$\widehat{F}(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u + \tau) = \sum_{\vec{s}'} F^G(\vec{s}_1, \vec{s}'; u + \tau) v(\vec{s}', \vec{s}_1; u + \mu_d) \quad (31)$$

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⁽³⁾

$$\Phi(t) = \exp \left[- \int_0^t dt' \sum_{\vec{s}_0, i_0} A_{i_0}(\vec{s}_0, t') c_0(\vec{s}_0) g_{i_0} \right] \quad (32)$$

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 (32) corresponde a la tasa de reacción para el proceso de atrapamiento

$$K(t) = \sum_{\vec{s}_0, i_0} A_{i_0}(\vec{s}_0; t) c_0(\vec{s}_0) g_{i_0} \quad (33)$$

y puede determinarse analíticamente en la representación de Laplace a partir de (28) y (30). Denotamos por el supraíndice P la solución para el atrapamiento perfecto

$$K^P(u) = \sum_{\vec{s}_0 \neq \vec{s}_1} F(\vec{s}_1, \vec{s}_0; u) c_0(\vec{s}_0) \quad (34)$$

La exclusión de \vec{s}_1 en la suma se debe a que inicialmente la especie B no puede ocupar la misma posición que A , pues esto significaría que la reacción ya habría ocurrido en $t = 0$.

Sustituyendo (28) y (30) en (33) y haciendo uso de (34) obtenemos finalmente

$$K(u) = \frac{K^P(u) + \pi(u) \left[g_a \frac{\mu_a}{\mu_d} - g_d \right] K^P(u + \mu)}{1 + \frac{\mu_a}{\mu_d} \pi(u)} + A_d(\vec{s}_1; u) c_0(\vec{s}_1) g_d \quad (35)$$

De esta forma la solución al problema de reacciones con dinámica de habilitación queda expresada en función de la solución al problema en la aproximación del FPT. Notamos además la contribución de los caminantes inicialmente en \vec{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

$$\frac{c^e(\vec{s})}{u} = \sum_{\vec{s}_0} P(\vec{s}, \vec{s}_0; u) c^e(\vec{s}_0) \quad (36)$$

para la difusión y

$$g_a = \mu_- \quad g_d = \mu_+ \quad (37)$$

para los estados de la trampa. Bajo esta suposición, sustituyendo (5) y (36) en (34), obtenemos para la aproximación del atrapamiento perfecto

$$K^{P,e}(u) = \frac{c^e(\vec{s}_1)}{PG(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u)} \left[\frac{1}{u} - P(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u) \right] \quad (38)$$

en tanto que para la solución con dinámica de habilitación, sustituyendo (37) en (35),

$$K^e(u) = \frac{K^{P,e}(u)}{1 + \frac{\mu_a}{\mu_d} \pi(u)} + \frac{\mu_a}{\mu} c^e(\vec{s}_1) A_d(\vec{s}_1; u) \quad (39)$$

4 El Proceso Separable

Ilustramos los resultados obtenidos en la sección anterior considerando un proceso separable, para el cual

$$\psi(\vec{s}, \vec{s}'; t) = p(\vec{s}, \vec{s}') \psi(t) \quad (40)$$

Para este caso de estudio, y usando la ecuación (9), (29) y (31) pueden reescribirse como

$$\begin{aligned} \widehat{F}^s(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u + \tau) &= \left[1 - \frac{\Psi(u + \tau)}{PG(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u + \tau)} \right] \frac{\psi(u + \mu_d)}{\psi(u + \tau)} \\ \widehat{F}(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u + \tau) &= \left[1 - \frac{\Upsilon(u + \tau)}{PG(\vec{s}_1, \vec{s}_1; u + \tau)} \right] \frac{\psi(u + \mu_d)}{\psi(u + \tau)} \end{aligned} \quad (41)$$

La expresión que se obtiene para la tasa de reacción sustituyendo (41) en (39) puede compararse con la expresión propuesta en⁽⁵⁾ (ec. 16) para una dinámica de habilitación markoviana (en⁽⁵⁾ $\lambda(u) = [uK(u)]^{-1}$). Si bien similares, encontramos algunas diferencias entre ambos resultados atribuibles a las hipótesis de sincronización y regeneración del sistema, que se manifiestan a través de la contribución de las partículas inicialmente en \vec{s}_1 y la diferencia en la función $\pi(u)$ respectivamente.

La hipótesis de sincronización, discutida en la sección 2.2, corresponde a suponer que $t = 0$ coincide con la transición a \vec{s}_0 (de todos los caminantes presentes en la red) expresada por (6). Aunque un tanto irreal, consideramos esta hipótesis particular dada su amplia difusión en la literatura y debido a que la APD así obtenida resulta la función de Green para el problema del atrapamiento. En este caso particular deberá considerarse la contribución de los caminantes que efectúan una transición a \vec{s}_1 en $t = 0$ con la trampa activa

$$A_a^G(\vec{s}_1; u) = 1 \quad (42)$$

debido a la suposición de atrapamiento instantáneo para el estado activo.

Recalculando la tasa de reacción bajo esta hipótesis obtenemos

$$\lambda^G(u) = \lambda^{P,G}(u) \left[1 + \frac{\mu_a}{\mu_d} \pi(u) \right] \quad (43)$$

conciliando la contribución de los caminantes inicialmente en \vec{s}_1 entre ambos resultados *i.e.* el resultado en⁽⁵⁾ corresponde al caso sincronizado. Sin embargo persiste la discrepancia en las funciones $\pi(u)$. La razón puede comprenderse si consideramos ahora difusión markoviana

$$\psi(u) = \frac{\xi}{u + \xi} \quad (44)$$

con ξ la recíproca del tiempo medio de permanencia en un sitio de red. En este caso (43) toma la forma

$$\lambda^{G,M}(u) = \lambda^{P,G,M}(u) + \frac{\mu_a}{\mu_d} \lambda^{P,G,M}(u + \mu) \quad (45)$$

en coincidencia con⁽⁵⁾. La razón de la diferencia encontrada resulta, del análisis efectuado, de la suposición de regeneración del sistema en cada visita del caminante a la trampa que no resulta en atrapamiento. Esta regeneración asimila el proceso difusivo a un proceso markoviano. Precisamente una consecuencia de la no markovianidad en la difusión es la no validez de la hipótesis de regeneración.

5 CONCLUSIONES

En este trabajo hemos presentado un formalismo para el problema de atrapamiento mediado por habilitación. Este caso particular de reacciones controladas por difusión ha sido recientemente estudiado por su aplicación a problemas en el ámbito de la física y la biología: atrapamiento dinámico en relajación dieléctrica mediada por difusión de defectos⁽¹⁰⁾ o evaluación de terapias médicas para bloqueantes del virus del HIV⁽¹⁶⁾.

En trabajos anteriores⁽¹⁻³⁾ la naturaleza no markoviana de la difusión o la dinámica de habilitación producía un acoplamiento entre ambos procesos debido a la modelación mediante MCTRW. En otras publicaciones^(4,5), este acoplamiento no estaba presente pues se suponía (explícita o implícitamente) procesos markovianos de difusión y habilitación.

El aporte más importante de este trabajo es abandonar la suposición de difusión markoviana sin la introducción del acoplamiento mencionado. La ecuación (27) expresa una relación general entre la APD y magnitudes propias del proceso difusivo y la dinámica de habilitación. Esto puede apreciarse en forma explícita en las expresiones (28)-(31), donde la APD queda expresada en función de la FPTD de la CTRW y las frecuencias de activación y desactivación de la trampa.

La probabilidad de supervivencia y la tasa de reacción son magnitudes de importancia trascendente en el análisis de aplicaciones prácticas en diversas áreas, según ya fuera mencionado.

Las ecuaciones (32) y (35) son una generalización de expresiones anteriores para procesos de atrapamiento dinámico y difusión no markoviana.

Finalmente queremos resaltar que el método de cálculo propuesto en este trabajo, que elimina el acoplamiento entre ambos procesos, puede extenderse a dinámicas de habilitación no markovianas y atrapamiento imperfecto. Este problema reviste gran importancia en aplicaciones a diversas áreas, por ejemplo en procesos de transporte a través de membranas celulares. En la actualidad estamos desarrollando estos trabajos y su extensión al espacio continuo.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de CONICOR, PID 4158/97 Y SeCyT - UNC, PID 177/97.

Referencias

- [1] M. O. Cáceres, C. E. Budde y M. A. Ré, *Phys. Rev. E* **52**; 3462 (1995).
- [2] C. E. Budde, M. O. Cáceres y M. A. Ré, *Europhys. Lett.* **32**; 205 (1995).
- [3] M. A. Ré, C. E. Budde y M. O. Cáceres, *Phys. Rev. E* **54**; 4427 (1996).

- [4] J. L. Spouge, A. Szabo y G. H. Weiss, *Phys. Rev. E* **54**; 2248 (1996).
- [5] J. L. Spouge, *Phys. Rev. E* **55**; 421 (1997).
- [6] J. W. Haus y K. W. Kehr, *Phys. Rep.* **150**, 265 (1987).
- [7] A. Blumen, J. Klafter y G. Zumofen, en "Optical Spectroscopy of Glasses", I. Zschokke (ed.), Dordrecht, Reidel (1986).
- [8] A. Blumen, en "Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in glasses", Eds. Th. Dorfnüller & G. Williams, Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1987.
- [9] N. S. Goel y N. Richter-Dyn en "Stochastic Models in Biology", Academic, New York, 1974.
- [10] R. V. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* **29**; 129 (1917).
- [11] F. C. Collins y G. E. Kimball, *J. Coll. Sci.* **4**; 425 (1949).
- [12] C. A. Condat, *Z. Phys. B* **77**, 313 (1989).
- [13] C. A. Condat, *Phys. Rev. A*, **39**; 2112 (1989).
- [14] M. A. Ré y C. E. Budde, *Anales A.F.A.* **9,6** y12.
- [15] A. Szabo, D. Shoup, S. H. Northrup y J. A. McCammon, *J. Chem. Phys.* **77**, 4484 (1982).
- [16] J. L. Spouge, *J. Virology* **68**, 1782 (1994).
- [17] J. K. E. Tunaley, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1037 (1977).
- [18] M. Lax y H. Scher, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 781 (1977).
- [19] S. H. Glarum, *J. Chem. Phys.* **33**, 1371 (1960).

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA