

TESIS
CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

MODELADO DE PROCESOS DE REACCIÓN
CONTROLADOS POR DIFUSIÓN

Jorge Alberto Revelli

Dr. Carlos Ernesto Budde

DIRECTOR

Dr. Horacio Sergio Wio

DIRECTOR

Lic. Jorge Alberto Revelli

DOCTORANDO

Instituto Balseiro. Universidad Nacional de Cuyo
Centro Atómico Bariloche. Comisión Nacional de Energía Atómica
Octubre de 2003.

A mis padres, Osvaldo y Blanca.
A mis hermanos, César y Marina.
A Silvina.

Ahí estaba el gato, dormido...
y (el hombre) pensó, mientras alisaba el negro pelaje,
que aquel contacto era ilusorio
y que estaban como separados por un cristal,
porque el hombre vive en el tiempo,
en la sucesión, y el mágico animal,
en la actualidad, en la eternidad del instante.

JORGE LUIS BORGES

Resumen

El desarrollo de los modelos estocásticos es de gran importancia en ciencia y tecnología. Las técnicas que de este tipo de procesos se derivan han sido usadas exitosamente en diversos campos tales como la teoría del láser, en sistemas biológicos, en la dinámica de reacciones químicas, etc. Estos métodos establecen un marco de referencia teórico para analizar diversos resultados experimentales relacionados, por ejemplo, con problemas de transporte en materiales ordenados y desordenados.

En este trabajo se analizan procesos de transporte de partículas en medios unidimensionales fluctuantes, es decir medios que cambian de estado en el transcurso del tiempo. Este hecho induce modificaciones en el movimiento de las partículas que se desplazan en dichos medios dando lugar a diferentes clases de fenómenos y dinámicas de movimiento. Se presentan varios modelos de caminatas aleatorias sobre este tipo de medios los cuales incluyen diferentes tipos de dinámicas de cambio de estado. Se analiza el problema de atrapamiento en un medio discreto unidimensional (red) por medio de un modelo simple el cual predice un fenómeno de resonancia.

Además se estudian procesos de difusión *efectivos* sobre superficies debido a caminatas aleatorias que se desarrollan en el volumen, considerando distintas condiciones de frontera y dinámicas de desplazamiento. Se derivan expresiones que describen este proceso difusivo para todo tiempo, encontrando diferentes comportamientos difusivos en función de las condiciones de contorno del sistema y del movimiento impuesto a las partículas.

Por último es importante mencionar que los resultados teóricos obtenidos por los distintos modelos propuestos en este trabajo son cotejados con simulaciones numéricas de Monte Carlo, hallándose en general excelentes acuerdos entre la teoría y las simulaciones.

Abstract

Stochastic modeling is quite powerful in science and technology. The technics derived from this process have been used with great success in laser theory, biological systems and chemical reactions. Besides, they provide a theoretical framework for the analysis of experimental results on the field of particle's diffusion in ordered and disordered materials.

In this work we analyze transport processes in one-dimensional fluctuating media, which are media that change their state in time. This fact induces changes in the movements of the particles giving rise to different phenomena and dynamics that will be described and analyzed in this work. We present some random walk models to describe these fluctuating media. These models include state transitions governed by different dynamical processes. We also analyze the trapping problem in a lattice by means of a simple model which predicts a resonance-like phenomenon.

Also we study effective diffusion processes over surfaces due to random walks in the bulk. We consider different boundary conditions and transitions movements. We derive expressions that describe diffusion behaviors constrained to bulk restrictions and the dynamic of the particles.

Finally it is important to mention that the theoretical results obtained from the models proposed in this work are compared with Monte Carlo simulations. We find, in general, excellent agreements between the theory and the simulations.

Índice General

1	Introducción	1
2	Procesos estocásticos en física	5
2.1	Variable estocástica	5
2.2	Procesos estocásticos	6
2.2.1	Proceso de Markov	7
2.3	La ecuación maestra	8
2.3.1	La ecuación de Fokker - Planck	9
2.3.2	Ecuaciones maestras generalizadas	10
3	Difusión en medios fluctuantes	11
3.1	Introducción. Aspectos generales del problema	11
3.2	Modelo teórico para sistemas fluctuantes	12
3.2.1	Límite para tiempos de memoria corta	14
3.2.2	Ejemplo de sistemas fluctuantes	15
3.2.3	Simulación numérica	16
3.3	Resultados y discusiones	18
3.3.1	Transporte en redes globalmente desordenadas	18
3.3.2	Transporte en redes localmente desordenadas	20
3.4	Conclusiones	22
4	Medios gobernados por dinámicas con ruido (Parte I)	25
4.1	Introducción	25
4.2	Modelo de atrapamiento	26
4.2.1	Fuente estocástica de ruido blanco	27
4.2.2	Fuente estocástica de ruido de color no gaussiana	29
4.2.3	Resonancia estocástica	30
4.2.4	Cálculo numérico del modelo	30
4.3	Resultados y Discusiones	31
4.3.1	Fuente estocástica de ruido blanco	31
4.3.2	Fuente estocástica de ruido de color no gaussiano	31
4.4	Conclusiones	34

5 Medios gobernados por dinámicas con ruido (Parte II)	37
5.1 Introducción	37
5.2 Aspectos generales del problema	38
5.2.1 El cálculo numérico	39
5.2.2 Dinámica de cambio de estado de la red	39
5.3 Resultados y discusiones	40
5.3.1 Conclusiones	45
6 Procesos de difusión superficial mediada por volumen	47
6.1 Introducción	47
6.2 Modelo de adsorción - desorción	48
6.2.1 Descripción del modelo	48
6.2.2 Análisis teórico	48
6.2.3 El esquema de Caminatas Aleatorias de Tiempo Continuo (CTRW)	53
6.2.4 Descripción del algoritmo de simulación numérica	56
6.3 Resultados y Discusiones	57
6.4 Conclusiones	64
7 Difusión superficial mediada por volumen: Medios finitos	67
7.1 Introducción	67
7.2 Modelo de adsorción - desorción para volumen finito	68
7.2.1 Difusión en un medio bicapa	72
7.2.2 Difusión en medios multicapas	74
7.3 Resultados y discusiones	78
7.4 Conclusiones	83
8 Difusión superficial mediada por volumen: Dinámica no markoviana	87
8.1 Introducción	87
8.2 Descripción del modelo	88
8.3 Resultados y discusiones	89
8.3.1 Difusión en medios infinitos	89
8.3.2 Difusión en medios finitos	92
8.4 Conclusiones	96
9 Resumen y conclusiones generales	97
9.1 Conclusiones	97
9.1.1 Transporte en medios fluctuantes	98
9.1.2 Difusión superficial mediada por volumen	99
9.2 Perspectivas de futuros trabajos	103
A Resonancia estocástica	105
A.1 Modelo para sistema biestable	106
B Desarrollo de Dyson	109
C Condición de contorno absorbente	111

D	Teoremas Tauberianos	113
D.1	Primer Teorema Tauberiano	113
D.2	Segundo Teorema Tauberiano	113
E	Difusión anómala	115
E.1	Modelos	115
E.2	Caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW)	117

Capítulo 1

Introducción

El avance del conocimiento científico nos muestra que conceptos aparentemente diferentes y desconectados entre sí se conjugan para dar origen a explicaciones racionales de determinados fenómenos. Es así que gradualmente los principios esenciales de un dado proceso cobran perspectivas y adquieren significado a partir de relaciones que en principio nada tienen que ver con el fenómeno observado.

Esta idea se aplica directamente en fenómenos relacionados a los denominados *Sistemas Complejos*, es decir sistemas constituidos por un gran número de componentes. La descripción de estos sistemas a partir de la evolución de cada una de sus partes resulta una tarea difícil de realizar dado que esto implica tener en cuenta un gran número de grados de libertad. Ramas de la ciencia tan diversas como los comportamientos sociales, los procesos económicos, los fenómenos químicos y biológicos pueden considerarse paradigmas de sistemas complejos. Todos ellos poseen la característica de ser sistemas compuestos por un gran número de *agentes* (en el caso de los dos últimos moléculas, proteínas, etc), que interactúan entre sí como así también con el medio que los rodea. Por otra parte, estos sistemas presentan los llamados *fenómenos emergentes*, esto es nuevas propiedades que surgen del conjunto y que por lo tanto no pueden ser inferidas de las características individuales de los agentes que lo componen.

Una forma adecuada de analizar sistemas complejos es la propuesta por la *mecánica estadística* cuya idea central es la de dividir al sistema en ensambles o subconjuntos de éste, caracterizando la información así obtenida por medio de un número relativamente reducido de variables y parámetros. Esto da origen a ecuaciones diferenciales que pueden describir estados microscópicos o mesoscópicos, los cuales resultan de promediar sobre la dinámica microscópica de los elementos que lo constituyen.

En esta tesis se presentan y estudian algunos modelos físicos que intentan caracterizar ciertos fenómenos particularmente asociados a procesos que ocurren en la química, la biología y en la ciencia de los materiales. Tales modelos resultan versiones simplificadas de lo que realmente sucede en la naturaleza. El objeto de tales simplificaciones es poder determinar aspectos básicos de tales fenómenos y así describirlos por medio de modelos teóricos.

Los fenómenos estudiados se inscriben dentro de los procesos de *reacción controlados por difusión*, que ocurren fuera del equilibrio termodinámico. Estos procesos fueron inicialmente estudiados por

Smoluchowski [1] quién analizó una reacción de captura en sitios fijos de una red denominados *trampas*. Estas ideas fueron tomadas y desarrolladas años más tarde por Montroll y Weiss [2] quienes estudiaron el transporte de partículas en medios dinámicos desde dos puntos de vista; suponiendo movimientos a intervalos temporales regulares y considerando que los pasos realizados por las partículas se producían a tiempos aleatorios (*CTRW* - Continuous Time Random Walks). Posteriormente Scher y Lax [3] desarrollaron una teoría que generalizaba las ideas expuestas por Montroll y Weiss, en la cual se incluía efectos de memoria espacio - temporales acopladas. Este modelo describe, por ejemplo, el transporte de electrones en materiales amorfos.

Paralelamente van Kampen estudió estos problemas a través de ecuaciones maestras (en el espacio discreto) y ecuaciones de Fokker - Plank (en el continuo). Estableció [4, 5] que la dinámica de las partículas inmersas en medios con dos o más estados son en general procesos no markovianos. Sin embargo, y bajo determinadas condiciones, estos procesos pueden ser aproximados explícitamente por una descripción markoviana.

Resumiendo, estos modelos describen procesos difusivos en medios desordenados.

Este trabajo de investigación toma estas ideas y las aplica al estudio del transporte de partículas no sólo en medios unidimensionales, sino además en espacios tridimensionales. Se analiza como afecta al proceso de transporte la inclusión de dinámicas markovianas y no markovianas de transición sobre los medios. Se muestra que bajo ciertas suposiciones en las distribuciones no markovianas, existen algunos límites en los cuales estas dinámicas y las markovianas presentan los mismos comportamientos. Tales características se manifiestan tanto en los medios unidimensionales como tridimensionales en distintas cantidades que describen a dichos sistemas.

En el cap. 2 de esta tesis se expone una introducción teórica, estableciendo los conceptos y propiedades de los procesos que serán utilizados y desarrollados en el transcurso de este trabajo. Esta tesis está dividida en dos grandes áreas temáticas: procesos de transporte en medios con desorden dinámico, esto es medios que no conservan las propiedades físicas de las partículas en el tiempo, y procesos de difusión sobre superficies mediada por volumen. El primero de los temas se desarrolla en los capítulos 3, 4 y 5; en tanto que el otro aspecto investigado se presenta en los capítulos 6, 7 y 8.

En el cap. 3 discutiremos un modelo propuesto para el movimiento de un sistema de partículas en un medio que además posee dinámica propia, es decir el medio por el cual transitan las partículas presenta cambios de estado o de configuración en el tiempo, los cuales son independientes del movimiento de las partículas. Las fluctuaciones que presenta el medio son *globales*, es decir que el cambio en la configuración se produce en todo el medio o *locales* donde las transiciones se producen en algunas regiones del mismo. Caracterizaremos el transporte de las partículas en dicho medio. Propondremos básicamente dos dinámicas para la transición, una del tipo markoviana y otra de origen no markoviano. Desarrollaremos una teoría capaz de incluir ambos casos.

En el cap. 4 desarrollaremos un caso particular pero importante del cap. 3, en el cual consideraremos medios gobernados por dinámicas con ruido . Este fenómeno conocido como *el problema de atrapamiento con trampas dinámicas* está orientado a simular el comportamiento de los canales iónicos

en sistemas biológicos. Básicamente analizaremos el movimiento de un sistema de partículas en una red unidimensional, la cual posee un sitio (*trampa*) sometido a un campo que provoca cambios de estados en éste. Las partículas que por allí transitan pueden quedar atrapadas y por lo tanto salir de la red. Supondremos que el campo está constituido por dos señales, una periódica y otra de origen estocástico. Estudiaremos las respuestas que se generan en el sistema como consecuencia de considerar diferentes características en los procesos estocásticos que definen a la señal de entrada. Mostraremos que bajo determinadas condiciones, una señal con estas características es capaz de mejorar la señal de salida del sistema, dicho fenómeno se conoce como *resonancia estocástica*.

En el cap. 5 haremos una generalización de los dos capítulos anteriores al considerar transiciones globales en un medio debido a desórdenes producidos por campos deterministas y estocásticos. Analizaremos la dinámica de las partículas en este tipo de medios desde distintos puntos de vistas como por ejemplo *el tiempo medio del primer pasaje* o *la probabilidad de retorno al origen*, pensando fundamentalmente en caracterizar problemas de activación a través de parámetros tales como las intensidades de ruido, las frecuencias temporales de transición o la anisotropía del medio. Mostraremos la existencia de fenómenos resonantes y discutiremos bajo que condiciones aparecen tales fenómenos.

En la segunda etapa de este estudio que se inicia en el cap. 6, trataremos los problemas de transporte sobre un medio tridimensional. Esta clase de fenómenos se enmarca en una generalización a los capítulos anteriores llevando el problema de transporte a una mayor dimensionalidad espacial, desarrollando para ello otras técnicas matemáticas a fin de solucionar el modelo propuesto. Aquí estudiaremos la difusión de partículas sobre una red cúbica simple, en principio no acotada, describiendo dicho proceso por un sistema de *ecuaciones maestras* y observaremos la evolución de éste sobre una superficie. Describiremos el proceso a través de magnitudes estadísticas tales como la probabilidad condicional de hallar a las partículas sobre el plano y la dispersión o distancia cuadrática media. Mostraremos que en determinados intervalos temporales es posible encontrar procesos subdifusivos, difusivos o superdifusivos (difusión anómala), dependiendo para ello de la relación existente entre los ritmos de adsorción y *desorción* en la superficie. Sin embargo para tiempos grandes el proceso que gobierna tal fenómeno es subdifusivo.

En el cap. 7 profundizaremos lo desarrollado en el cap. 6, considerando los efectos producidos en la difusión debido a condiciones de frontera impuestas al volumen que contiene a las partículas. Mostraremos que la finitud en el volumen produce comportamientos difusivos en la evolución de un sistema de partículas sobre una dada superficie para tiempos grandes a diferencia del proceso subdifusivo experimentado por el sistema cuando el volumen es seminfinito.

En el cap. 8 generalizaremos lo expuesto en los dos capítulos anteriores al considerar dinámicas no markovianas en el movimiento de las partículas. Mostraremos numéricamente que bajo la suposición de distribuciones no markovianas con primeros momentos finitos y bajo una determinada relación entre los ritmos de adsorción y desorción, la evolución de un sistema sobre una superficie está caracterizada inicialmente por un proceso oscilatorio amortiguado. Dicho proceso converge hacia el experimentado por sistemas con dinámicas de salto markovianas para tiempos grandes.

Por último, en el cap. 9, se expondrán las conclusiones generales obtenidas en el desarrollo de esta

tesis.

Capítulo 2

Procesos estocásticos en física

En la naturaleza se encuentra muchos fenómenos en los cuales algunas cantidades relacionados a éstos varían en el tiempo de un modo complicado e irregular. Por ejemplo, la posición de una partícula Browniana es una cantidad que resulta imposible de calcular en detalle. Sin embargo puede ocurrir que ciertas cantidades *promediadas* evolucionen de un modo regular y que por lo tanto puedan ser descriptas por leyes simples.

Para definir este tipo de cantidades es necesario previamente establecer algunos conceptos teóricos y estudiar las propiedades que de ellos resultan. En este capítulo presentamos una breve revisión de algunos conceptos teóricos sobre procesos estocásticos que serán utilidad para el resto de la tesis.

2.1 Variable estocástica

Una *variable estocástica* es un objeto X definido por

1. un conjunto de posibles resultados. A este conjunto se lo suele denominar *rango*, *conjunto de estados*, *espacio de muestreo* o *espacio de fases*.
2. una distribución de probabilidad sobre este conjunto.

El conjunto puede ser discreto, por ejemplo el número de electrones en una banda de conducción de un semiconductor, el número de moléculas de un cierto compuesto químico; o este conjunto puede ser continuo en un dado intervalo, por ejemplo la velocidad de una partícula Browniana, la energía cinética de esa partícula, la diferencia de potencial entre los extremos de una resistencia eléctrica. También puede ocurrir que este conjunto sea parcialmente discreto y parcialmente continuo.

La distribución de probabilidad, en el caso de un rango unidimensional continuo, está dado por una función $P(x)$ no negativa y normalizada en el siguiente sentido

$$\int P(x) dx = 1, \tag{2.1}$$

donde la integral se extiende sobre todo el rango. La probabilidad que la variable X tenga un valor entre x y $x + dx$ es $P(x) dx$.

El conjunto de estados y la distribución de probabilidad definen completamente a la *variable estocástica*, sin embargo un número de conceptos adicionales son usados frecuentemente. El *promedio o valor de espectación* de cualquier función $f(x)$ definida en el mismo espacio de la variable X es

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x) P(x) dx, \quad (2.2)$$

en particular $\langle x^m \rangle \equiv \mu_m$ se denomina el m - ésimo momento de X , promedio o media.

2.2 Procesos estocásticos

Una vez que una variable estocástica X ha sido definida, una infinidad de otras variables estocásticas pueden ser derivadas de ella. Cualquier cantidad Y puede definirse como función de X . Esta cantidad puede representar cualquier clase de objetos matemáticos, en particular pueden ser funciones de una variable adicional t .

$$Y_X(t) \equiv f(X, t), \quad (2.3)$$

$Y_X(t)$ se denomina *función aleatoria* o dado que en la mayoría de los casos t representa el tiempo, un *proceso estocástico*. Así un *proceso estocástico* es simplemente una función de *dos variables*, una de las cuales es el tiempo t y la otra una variable estocástica X .

Es posible reescribir la ec. (2.3) de la siguiente manera

$$Y_X(t) = f(x, t), \quad (2.4)$$

la cual representa una *realización* del proceso. En términos físicos se considera que el proceso estocástico es un conjunto (o *ensamble*) de estas realizaciones.

Es inmediato formar promedio sobre la base de una dada densidad de probabilidad $P_X(x)$ de X . Por ejemplo

$$\langle Y(t) \rangle = \int Y_X(t) P_X(x) dx. \quad (2.5)$$

Más generalmente dados n valores $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ de la variable temporal (no necesariamente todas diferentes) es posible formar el n - ésimo momento

$$\langle Y(t_1) Y(t_2) \dots Y(t_n) \rangle = \int Y_X(t_1) Y_X(t_2) \dots Y_X(t_n) P_X(x) dx. \quad (2.6)$$

Ahora supongamos un proceso estocástico $Y_X(t)$. La densidad de probabilidad para que $Y_X(t)$ tome un valor y al tiempo t es

$$P_1(y, t) = \int \delta(y - Y_X(t)) P_X(x) dx, \quad (2.7)$$

en general se puede establecer una *jerarquía* de densidades de probabilidad $P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n)$ (con $n = 2, 3, 4, \dots$) las que pueden definirse de manera análoga a la ec. (2.7). Con estas cantidades se pueden calcular los promedios

$$\langle Y(t_1) Y(t_2) \dots Y(t_n) \rangle = \int y_1 \dots y_n P_n(y, t_1; \dots; y_n, t_n) dy_1 \dots dy_n, \quad (2.8)$$

es importante señalar que $P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n)$ está definida sólo cuando todos los tiempos son distintos.

Esta jerarquía de funciones satisfacen las siguientes condiciones de consistencia

1. $P_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) \geq 0$.
2. $P_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n)$ no cambia ante el intercambio de pares (y_k, t_k) y (y_l, t_l) .
3. $\int P_n(y, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) dy_n = P_{n-1}(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_{n-1}, t_{n-1})$.
4. $\int P_1(y_1, t_1) dy_1 = 1$.

La jerarquía $P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n)$ constituye una especificación completa del proceso estocástico. La *probabilidad condicional* $P(y_2, t_2|y_1, t_1)$ es la densidad de probabilidad para que el proceso estocástico Y tome el valor y_2 al tiempo t_2 dado que su valor al tiempo t_1 era y_1 . Claramente esta cantidad es no negativa y está normalizada

$$\int P(y_2, t_2|y_1, t_1) dy_2 = 1. \tag{2.9}$$

En forma más general se puede fijar valores de Y a diferentes tiempos t_1, t_2, \dots, t_k y de este modo calcular La probabilidad conjunta a otros tiempos distintos t_{k+1}, \dots, t_{k+l} . Esto conduce a la definición general de la *probabilidad condicional*

$$P(y_{k+1}, t_{k+1}; \dots; y_{k+l}, t_{k+l}|y_1, t_1; \dots, y_k, t_k) = \frac{P_{k+l}(y_1, t_1; \dots; y_k, t_k; y_{k+1}, t_{k+1}; \dots; y_{k+l}, t_{k+l})}{P_k(y_1, t_1; \dots; y_k, t_k)} \tag{2.10}$$

A continuación se define un proceso estocástico particular pero importante. Este proceso recibe el nombre de proceso de Markov.

2.2.1 Proceso de Markov

Un proceso de Markov se define como un proceso estocástico con la propiedad que para cualquier conjunto de tiempos sucesivos $(t_1 < t_2 < \dots < t_n)$ se cumple que

$$P(y_n, t_n|y_1, t_1; y_2, t_2; \dots, y_{n-1}, t_{n-1}) = P(y_n, t_n|y_{n-1}, t_{n-1}), \tag{2.11}$$

esto es la densidad de probabilidad condicional al tiempo t_n dado los valores y_1 a t_1 , hasta y_{n-1} a t_{n-1} está unívocamente determinado y *no está afectado* por el conocimiento de los valores a tiempos anteriores a t_{n-1} . La probabilidad $P(y_n, t_n|y_{n-1}, t_{n-1})$ se denomina *probabilidad de transición*.

Toda la jerarquía de este proceso puede construirse a partir de estas cantidades. Por ejemplo

$$\begin{aligned} P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) &= P_2(y, t_1; y_2, t_2) P(y_3, t_3|y_2, t_2) \\ &= P_1(y_1, t_1)P(y_3, t_3|y_2, t_2)P(y_2, t_2|y_1, t_1). \end{aligned} \tag{2.12}$$

Integrando esta ecuación sobre la variable y_2 y teniendo en cuenta que $t_1 < t_2 < t_3$ se tiene

$$P_2(y_1, t_1; y_3, t_3) = P_1(y_1, t_1) \int P(y_3, t_3 | y_2, t_2) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) dy_2, \quad (2.13)$$

dividiendo ambos términos de esta ecuación por $P_1(y_1, t_1)$ y recordando la definición de probabilidad condicional dada en la ec. (2.10) se tiene

$$P(y_3, t_3 | y_1, t_1) = \int P(y_3, t_3 | y_2, t_2) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) dy_2. \quad (2.14)$$

Esta expresión recibe el nombre de *ecuación de Chapman - Kolmogorov* y representa una identidad que debe ser cumplida por las probabilidades de transición de cualquier proceso de Markov (o proceso markoviano). El orden temporal es esencial, es decir t_2 debe estar entre t_1 y t_3 .

El proceso de Markov está *completamente* determinado por las probabilidades $P_1(y_1, t_1)$ y $P(y_2, t_2 | y_1, t_1)$ porque toda la jerarquía $P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n)$ puede ser construida desde estas dos contidades antes mencionadas. Estas funciones no pueden elegirse de manera arbitraria, sin embargo deben cumplir con las siguientes dos identidades

1. la ecuación de Chapman - Kolmogorov (ec. (2.14)).
2. $P(y_2, t_2) = \int P(y_2, t_2 | y_1, t_1) P_1(y_1, t_1) dy_1$.

Recíprocamente si dos funciones no negativas $P_1(y_1, t_1)$ y $P(y_2, t_2 | y_1, t_1)$ cumplen con estas dos condiciones de consistencia, entonces definen unívocamente un proceso de Markov.

2.3 La ecuación maestra

La ecuación maestra es una *forma equivalente* de la ecuación de Chapman - Komogorov (ec. (2.14)) para los procesos de Markov. Sin embargo trabajar con la ecuación maestra resulta más fácil y está más directamente relacionada con los conceptos físicos.

Consideremos un proceso de Markov el cual está caracterizado por la $P_1(y_1, t_1)$ y una probabilidad de transición T_τ . La ecuación maestra es una *ecuación diferencial* obtenida en el límite para diferencias temporales pequeñas (τ'). Para estos tiempos es posible mostrar ([5]) que $T_\tau(y_2 | y_1)$ tiene la forma

$$T_{\tau'}(y_2 | y_1) = (1 - a_0(\tau')) \delta(y_2 - y_1) + \tau' W(y_2 | y_1) + o(\tau'), \quad (2.15)$$

donde $W(y_2 | y_1)$ es la probabilidad de transición por unidad de tiempo. El coeficiente $1 - a_0(\tau')$ es la probabilidad que ninguna transición suceda durante el intervalo temporal τ' . Esto implica que

$$a_0(y_1) = \int W(y_2 | y_1) dy_2. \quad (2.16)$$

Ahora reescribiendo la ec. (2.14) en términos de la ec. (2.15) se obtiene

$$T_{\tau+\tau'} = (1 - a_0 W(y_3) \tau') T_\tau(y_3 | y_\otimes) + \tau' \int W(y_3 | y_2) T_\tau(y_2 | y_1) dy_2, \quad (2.17)$$

dividiendo esta ecuación por τ' , tomando el límite a cero de esta cantidad y usando la ec. (2.16) se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial \tau} P(y, t) = \int (W(y|y') P(y', t) - W(y'|y) P(y, t)) dy' \quad (2.18)$$

donde hemos definido

$$P(y, t) \equiv T_\tau(y_3 | y_1). \quad (2.19)$$

La ec. (2.18 es la forma diferencial de la ecuación de Chapman - Kolmogorov y se la llama *ecuación maestra*.

Si el rango de Y es un espacio discreto con índices n la ec. (2.18) puede escribirse como

$$\frac{dp_n(t)}{dt} = \sum_{n'} (W_{nn'} p_{n'}(t) - W_{n'n} p_n(t)). \quad (2.20)$$

La ecuación maestra es una ecuación de balance para las probabilidades en los diferentes estados n . El primer término de esta ecuación indica una *ganancia* del estado n debido a las transiciones desde los estados n' . El segundo término representa la pérdida de probabilidad debido a las transiciones desde el estado n a los restantes estados n' .

Es importante señalar nuevamente que la *ecuación maestra* es una forma equivalente de la ecuación de Chapman - Kolmogorov para procesos markovianos.

2.3.1 La ecuación de Fokker - Planck

La ecuación de Fokker - Planck es un tipo especial de *ecuación maestra* la cual es utilizada como un modelo para procesos markovianos más generales. Esta ecuación surge a partir de considerar a la probabilidad de transición por unidad de tiempo (W) como un operador diferencial de segundo orden

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} A(y) P(y, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} B(y) P(y, t). \quad (2.21)$$

Es importante destacar que el *rango* de la variable estocástica Y tiene que ser necesariamente *continuo*. Los coeficientes $A(y)$ y $B(y)$ son en principio funciones reales diferenciables y con la sola restricción que $B(y) > 0$.

Por definición, la ecuación de Fokker - Planck es siempre una ecuación lineal. En particular si A es una función lineal de y B es una constante se tiene

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} (A_0 + A_1 y) P(y, t) + \frac{B_0}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} P(y, t). \quad (2.22)$$

Si $A_1 < 0$ el proceso de Markov estacionario determinado por esta ecuación es un *proceso de Ornstein - Uhlenbeck* [11].

2.3.2 Ecuaciones maestras generalizadas

Para derivar la ecuación maestra (ecs. (2.19), (2.20)) se supuso que las probabilidades de transición se desarrollaban alrededor de intervalos temporales (τ) pequeños (ec. (2.15)). Por lo tanto es posible escribir a la probabilidad de transición por unidad de tiempo (W) de la siguiente manera

$$W_{nn'} = \omega g_{nn'}, \quad (2.23)$$

donde ω representa una frecuencia temporal de transición y $g_{nn'}$ da la probabilidad de salto entre los estados n y n' .

La ec. (2.20) puede reescribirse de la siguiente manera

$$\frac{dp_n(t)}{dt} = -\omega p_n(t) + \omega \sum_{n'} (g_{nn'} p_{n'}(t)). \quad (2.24)$$

donde se ha utilizado que

$$\sum_{n'} g_{n'n} = 1. \quad (2.25)$$

Un conjunto de *ecuaciones maestras generalizadas* ha sido derivado desde ecuaciones de la mecánica cuántica [6, 7, 8, 9] bajo la hipótesis que a $t = 0$ la matriz densidad es diagonal. La forma de la *ecuación maestra generalizada* es

$$\frac{dp_n(t)}{dt} = \int_0^t du \sum_{n'} (K_{nn'}(t-u) p_{n'}(u) - K_{n'n}(t-u) p_n(u)). \quad (2.26)$$

Este tipo de ecuaciones permite estudiar procesos no markovianos. Recíprocamente un proceso no markoviano puede satisfacer una ecuación maestra generalizada. Las funciones $K_{nn'}(t)$ se denominan *Kernel de memoria*. En particular si estas funciones adoptan la forma de

$$K_{nn'}(t-u) = \omega g_{nn'} \delta(t-u), \quad (2.27)$$

entonces se reobtiene la ecuación maestra (ec. (2.24)). Así un proceso markoviano, visto desde este punto de vista, representa un proceso sin memoria.

Capítulo 3

Difusión en medios fluctuantes

En este capítulo desarrollaremos un modelo de difusión de partículas en medios continuos o discretos (redes) que pueden cambiar de estado, esto es medios que alteran las propiedades dinámicas de las partículas. El medio puede cambiar de estado como un todo, en cuyo caso se habla de *fluctuaciones globales del medio*, o en determinadas regiones del mismo. En este último caso se habla de *fluctuaciones locales del medio*.

Presentaremos un modelo general que describe este tipo de fenómenos; encontraremos formalmente la solución al mismo y discutiremos un caso especial donde es posible obtener una solución analítica para sistemas globalmente desordenados.

Para completar esta primera etapa, y a fin de comparar con la teoría, mostraremos un estudio numérico de sistemas con desórdenes locales del medio.

3.1 Introducción. Aspectos generales del problema

El problema de la difusión en medios con fluctuaciones globales y locales ha sido estudiado intensamente durante muchos años. Los procesos de transporte electrónico en materiales amorfos [3], la conducción iónica en polímeros [25]; el transporte de "Browniones"[26, 27], esto es partículas que pueden estar en dos o más estados realizando un proceso difusivo en cada uno de ellos, los estudios teóricos de las caminatas aleatorias en medios caracterizados por fluctuaciones internas y sometidos a campos externos [28, 29, 30] constituyen sólo algunos ejemplos de la vasta cantidad de procesos caracterizados por desórdenes espacio temporales en el medio por donde se lleva a cabo el transporte. Otros fenómenos enmarcados en este tipo de estudio corresponden al proceso de activación resonante sobre barreras fluctuantes [31] y el escape desde este tipo de sistemas [32, 33].

Los fenómenos arriba expuestos comparten la característica de que los medios donde se mueven las partículas no son estacionarios, sino que cambian en el tiempo. Además es importante señalar que los cambios entre las distintas configuraciones o estados del medio son independientes del proceso difusivo realizado por la partícula. Usualmente se supone que los estados son independientes uno de otro y

que las partículas están sujetas a procesos markovianos en cada estado, es decir la dinámica en cada estado está descrita por *ecuaciones maestras* cuando el medio en el que se desarrolla el movimiento es discreto (redes) o por *ecuaciones Fokker - Planck* cuando dicho movimiento se produce en un medio continuo.

A continuación presentaremos un esquema general basado en la técnica desarrollada por van Kampen, *Composite Markov Processes* [4]. Este tratamiento nos permite considerar problemas de transporte en medios con fluctuaciones globales y locales. La ventaja de tal análisis radica en la posibilidad de considerar el caso importante de transiciones *no markovianas* entre estados. Mediante este modelo podemos analizar la influencia de los cambios de estado markovianos y no markovianos en medios continuos o discretos sobre cantidades tales como la *distribución de tiempos del primer pasaje (FPTD)* (first passage time distribution) o el *tiempo medio del primer pasaje (MFPT)* (mean first passage time).

3.2 Modelo teórico para sistemas fluctuantes

Consideremos una partícula que realiza una caminata aleatoria en un medio continuo o discreto, caracterizado por tener N estados denotados por los índices j (con $j = 1, 2, 3, \dots, N$).

Definimos la probabilidad $u_j(t)$ de que el medio haya permanecido en el estado j luego de un tiempo t desde el último cambio a $t = 0$ como

$$u_j(t) = \exp\left(-\int_0^t \sum_i \gamma_{ij}(t') dt'\right), \quad (3.1)$$

donde $\gamma_{ij}(t)$ es la probabilidad por unidad de tiempo de que el medio realice un salto desde el nivel j al nivel i y t es el tiempo en que la red ha permanecido en el nivel j .

Definimos, además, la *estadística de cambio* del medio $v_{ij}(t)$ como la probabilidad de que el medio finalice su permanencia en el estado j , luego de un tiempo entre t y $t + dt$ dado que el medio arribó al estado j a $t = 0$ realizando un salto a otro estado i ,

$$v_{ij}(t)dt = u_j(t)\gamma_{ij}(t)dt. \quad (3.2)$$

Es importante resaltar que la ec. (3.2) es una expresión completamente general, es decir que no se han hecho suposiciones acerca del tipo de dinámica para las transiciones [4]. En el caso particular en que las $v_{ij}(t)$ sean funciones exponenciales del tiempo, estamos ante el caso de procesos de transición markovianos entre estados.

Para un dado estado j del medio, el proceso de transporte se supone markoviano y denotamos al correspondiente propagador por A_j . Estos propagadores son matrices (*ecuación maestra*) en el caso de medios discretos u operadores diferenciales (*ecuación de Fokker - Plank*) si tratamos con medios continuos.

Por otro lado definimos la densidad de probabilidad conjunta $P_j(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0) d\vec{r}$ como la probabilidad que el caminante esté en \vec{r} y la red en el estado j al tiempo t dado que el caminante estaba en \vec{r}_0

a $t = t_0$. Cuando las $\gamma_{ij}(t)$ son funciones independientes de t la probabilidad condicional conjunta satisface el siguiente sistema de *ecuaciones maestras acopladas*

$$\dot{P}_j(\vec{r}, t) = A_j P_j(\vec{r}, t) + \sum_i (\gamma_{ji} P_i(\vec{r}, t) - \gamma_{ij} P_j(\vec{r}, t)), \quad (3.3)$$

con $j = 1, 2, 3, \dots, N$.

Además definimos dos matrices de $N \times N$ mediante

$$V_{ij}(t) = v_{ij}(t) e^{tA_j}, \quad (3.4)$$

$$U_{ij}(t) = \delta_{ij} u_j(t) e^{tA_j}; \quad (3.5)$$

donde resaltamos que las expresiones en las ecuaciones (3.4) y (3.5) representan *los operadores matriciales* para los sistemas continuos o *matrices por bloques* para los casos discretos. La función δ_{ij} representa la *delta de Kronecker*

La transformada de Laplace de la probabilidad condicional conjunta puede ser expresada en términos de las transformadas de Laplace de las matrices V y U de la siguiente manera:

$$\hat{P}_j(\vec{r}, s | \vec{r}_0, 0) = \sum_{i=1}^N [\hat{U}(s) [I - \hat{V}(s)]^{-1}]_{ji} P_j(\vec{r}_0, t = 0); \quad (3.6)$$

donde $\hat{P}_j(\vec{r}, s | \vec{r}_0, 0)$ es la transformada de Laplace de la probabilidad condicional. La ec. (3.6) será usada para obtener el *MFPT* para un caminante que se encuentra en un medio con fluctuaciones globales.

Finalmente definimos la distribución de probabilidad marginal o total $P(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0)$, correspondiente a una partícula que se encuentra en un sitio de red \vec{r} al tiempo t independientemente del estado en que se encuentra el medio:

$$P(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t = 0) = \sum_j P_j(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t = 0); \quad (3.7)$$

donde la suma se realiza sobre los N estados del medio. Los procesos cuya distribución de probabilidad corresponde a la ec. (3.7) son en general no markovianos.

La transformada de Laplace de la *FPTD* para alcanzar el origen por primera vez comenzando su caminata en el sitio \vec{r}_0 suponiendo la condición sincronizada, puede ser obtenida mediante una extensión de la ecuación de renovación [5] para el caso general no markoviano bajo la hipótesis indicada en [35]

$$\hat{f}(\vec{r}_0, s) = \frac{\hat{P}(\vec{0}, s | \vec{r}_0, t = 0)}{\hat{P}(\vec{r}_0, s | \vec{r}_0, t = 0)}, \quad (3.8)$$

donde $\hat{P}(\vec{0}, s | \vec{r}_0, t = 0)$ es la transformada de Laplace de la distribución de probabilidades marginal dada en la ec. (3.7). Como ha sido establecido, el proceso definido por la ec. (3.7) es en general no markoviano y por lo tanto es necesario definir una densidad de tiempo de pausa para el primer salto; la denominada condición de sincronización supone que el instante $t = 0$ coincide con la transición del caminante a \vec{r}_0 .

Resumiendo lo dicho hasta aquí, las ecs. (3.8) y (3.6) son los resultados más importantes, es decir hemos obtenido la *FPTD* para una partícula en un medio fluctuante con estadísticas arbitrarias para las transiciones del medio $v_{ij}(t)$. Los casos markovianos y simétricos [31, 32] pueden ser obtenidos como casos particulares de las probabilidades de transición.

El *MFPT* para alcanzar el origen en un medio con fluctuaciones arbitrarias es:

$$\Gamma(\vec{r}_0) = \int_0^\infty t f(r_0, t) dt = - \frac{\partial \hat{f}(\vec{r}_0, s)}{\partial s} \Big|_{s=0}. \quad (3.9)$$

3.2.1 Límite para tiempos de memoria corta

Una expresión general para el $\Gamma(\vec{r}_0)$ ha sido encontrada en el límite para *tiempo de memoria corta* de las fluctuaciones del medio comparada con la escala temporal determinada por el propagador A_j [4]. En relación con la *FPTD* esta aproximación puede ser establecida de la siguiente forma: el tiempo de vida promedio para cada nivel j debe ser mucho menor que el *MFPT* para todos los j .

Para obtener $\hat{f}(\vec{r}_0, s)$ en este límite suponemos que las $v_{ij}(t)$ tienen primer momento *finito* [4], es decir que estas distribuciones tienen *colas cortas*. Con esta hipótesis tenemos:

$$P_j(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t = 0) = \zeta_j P(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t = 0), \quad (3.10)$$

Las ζ_j son las componentes del autovector a derecha de la matriz $\hat{v}_{ij}(s = 0)$ con autovalor igual a 1, y que satisfacen $\sum_{j=1}^N \zeta_j = 1$. Por otro lado tenemos que $P(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t = 0) = \sum_j P_j(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t = 0)$, donde $P(\vec{r}, t)$ satisface la ecuación

$$\frac{\partial P(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{A} P(\vec{r}, t). \quad (3.11)$$

El operador \hat{A} está determinado por los A_j de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\hat{A} = \sum_{j=1}^N \alpha_j A_j, \quad (3.12)$$

donde

$$\alpha_j = \frac{T_j \zeta_j}{\sum_{j=1}^N T_j \zeta_j}, \quad (3.13)$$

y la vida media para el estado j es:

$$T_j = \int_0^\infty t \sum_{i=1}^N v_{ij}(t) dt = - \frac{\partial (\sum_{i=1}^N (\hat{v})_{ij}(s))}{\partial s} \Big|_{s=0}. \quad (3.14)$$

Por lo tanto, concluimos que en el límite para *tiempo de memoria corta*, la probabilidad marginal $P = \sum_j P_j$ representa una *caminata aleatoria markoviana efectiva*.

3.2.2 Ejemplo de sistemas fluctuantes

Hasta aquí hemos desarrollado formalmente un modelo que describe caminatas aleatorias de partículas sobre medios que presentan cambios de estado. Esta teoría es general en el sentido que incluye tanto a medios continuos como discretos. Por otro lado el medio puede cambiar entre un número cualquiera de estados y estas transiciones pueden asociarse con dinámicas de origen markovianas o no markovianas.

En esta sección desarrollaremos un caso particular de este modelo que nos permite obtener resultados concretos y así poder compararlos con simulaciones numéricas.

Para ello suponemos una caminata aleatoria sobre una red unidimensional que tiene N estados. El movimiento en un dado estado j de la red está determinado por la evolución del propagador A_j . Estos propagadores representan matrices W [4, 5] tridiagonales dado que suponemos saltos a primeros vecinos. Los saltos en un estado arbitrario j están caracterizados por dos parámetros: λ_j , el ritmo temporal de salto y el *bias* η_j que representa la probabilidad de hacer un salto en una dada dirección. Por lo tanto el rango de variación de η_j es: $0 \leq \eta_j \leq 1$. Suponemos que η_j indica el salto hacia la izquierda y que $1 - \eta_j$ es el sesgo hacia la derecha de la red. Estas definiciones se hacen extensibles para todos los estados de la red.

Usando las ecs. (3.11) a (3.14) identificamos el ritmo de salto *efectivo* de la red como:

$$\lambda_{eff} = \sum_{j=1}^N \lambda_j \alpha_j, \quad (3.15)$$

en tanto que el *bias efectivo* viene dado por:

$$\eta_{eff} = \frac{\sum_{j=1}^N \eta_j \lambda_j \alpha_j}{\sum_{j=1}^N \lambda_j \alpha_j}. \quad (3.16)$$

Para calcular la densidad de probabilidad del primer pasaje $\hat{f}(s, r_0)$ y el tiempo medio del primer pasaje $\Gamma(\vec{r}_0)$, recurrimos a las ecs. (3.8) y (3.9).

A modo de ejemplo restringimos el problema a un sistema que posee dos estados. En este caso el arreglo $\hat{v}_{ij}(s=0)$ tiene la siguiente forma

$$\hat{v}_{ij}(s=0) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Los autovectores a derecha son $\zeta_1 = \zeta_2 = 0.5$ y

$$\alpha_1 = \frac{T_1}{T_1 + T_2} \quad \alpha_2 = \frac{T_2}{T_1 + T_2}. \quad (3.17)$$

Los parámetros efectivos λ_{eff} y η_{eff} son

$$\lambda_{eff} = \frac{\lambda_1 T_1 + \lambda_2 T_2}{T_1 + T_2}, \quad (3.18)$$

$$\eta_{eff} = \frac{\lambda_1 \eta_1 T_1 + \lambda_2 \eta_2 T_2}{\lambda_1 T_1 + \lambda_2 T_2}. \quad (3.19)$$

Por último la expresión para el $MFPT$ para un caminante inicialmente en la posición r_0 es

$$\Gamma(r_0) = \begin{cases} \frac{r_0}{\lambda_{eff}(2\eta_{eff}-1)} & \text{si } \eta_{eff} > \frac{1}{2}, \\ \infty & \text{si } \eta_{eff} < \frac{1}{2}. \end{cases}$$

Esta expresión establece que el $MFPT$, en el límite en el que se ha calculado, es una cantidad directamente proporcional al sitio inicial (r_0) del movimiento. Además existe un límite, establecido por el *bias efectivo* por debajo del cual las partículas no tienen un $MFPT$ finito.

Si definimos a $MFPT$ como $\nabla = \frac{\Gamma(r_0)}{r_0}$, entonces observamos que esta nueva cantidad depende solamente de las características *efectivas* de la red.

3.2.3 Simulación numérica

La teoría aquí desarrollada fue comparada con simulaciones Monte Carlo. Para ello estudiamos la evolución de un sistema de partículas sobre una red unidimensional infinita que fluctúa entre dos estados. Consideremos la caminata aleatoria realizada por una partícula que inicialmente está ubicada en un sitio r_0 de la red y en un dado estado del medio. Dicho estado puede ser elegido en forma arbitraria o puede asignársele una probabilidad que sea uno de los estados o el otro.

Definida las condiciones iniciales del proceso comienza la evolución de la partícula sobre la red, otorgándole el tiempo de espera para su salto de acuerdo a las características de la red en que se encuentra.

Dado que la dinámica de cambio de estados de la red es independiente a la de la partícula es necesario controlar por separado ambos movimientos. Más precisamente hay que redefinir el tiempo de espera para el salto de la partícula cada vez que el sistema cambia de estado, trasladando el tiempo inicial de salto al tiempo de cambio de la red y reasignando el tiempo de espera para el salto de acuerdo a las características de salto que la partícula tenga en ese estado. Es posible aplicar este algoritmo dado que hemos supuesto que en cada estado de la red la partícula posee una dinámica markoviana.

Los tiempos de cambio de estado de la red están determinados por la siguiente distribución de tiempos de pausa

$$pdf(t) = \gamma a \frac{(\gamma at)^{(a-1)}}{\Gamma(a)} e^{-\gamma at}, \quad (3.20)$$

a pertenece al conjunto de los números naturales y representa el parámetro de markovianicidad de la distribución. Cuando $a = 1$, entonces la distribución de saltos es markoviana. Si $a \neq 1$ entonces la distribución es no markoviana.

La Fig. 3.1 muestra las distribuciones de probabilidad de cambio de estado (pdf) usadas en las simulaciones como función de γt para tres valores distintos de a .

La familia representada en la Fig.3.1 y definidas por la ec.(3.20) poseen el siguiente primer momento

$$\langle t \rangle = \int_0^\infty t pdf(t) dt = \frac{1}{\gamma}, \quad (3.21)$$

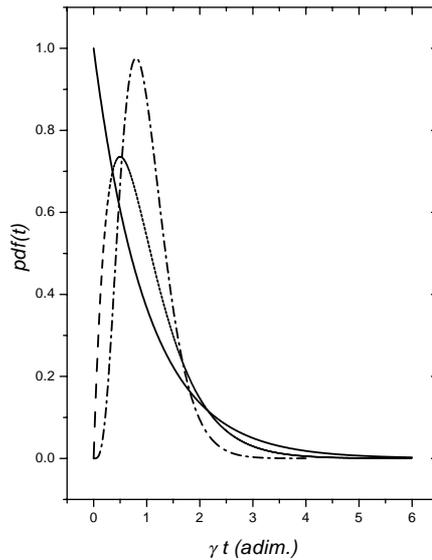


Figura 3.1: Función Densidad de Probabilidad para tiempos de salto ($pdf(t)$) usada para las transiciones en la red; $a = 1$ (línea continua), $a = 2$ (línea de trazos), $a = 5$ (línea de trazos cortos y largos).

es decir este valor es *finito e independiente* del parámetro de markovianicidad a y sólo depende de la frecuencia γ . Entonces dado el ritmo temporal γ el tiempo medio de salto entre estados tiene el mismo parámetro que caracteriza tanto a la dinámica markoviana como a la no markoviana. Este hecho es importante al momento de poder estudiar los efectos de la no markovianicidad de las fluctuaciones del medio.

Otra característica que presenta este tipo de distribuciones es que para los casos no markovianos existe un valor máximo en la distribución, en tanto que la distribución markoviana es una curva monótonamente decreciente.

Estas distribuciones son generadas a través de un algoritmo Monte Carlo [48].

Los saltos de las partículas son a primeros vecinos, estando la dirección de los mismos caracterizados por el bias o probabilidad de salto en un dado sentido definido en cada estado. Se ha supuesto que el tiempo que tarda una partícula en saltar de un sitio a otro de la red es despreciable respecto al tiempo de espera definido en cada estado.

La caminata de la partícula se efectúa hasta el momento en que ella llega por primera vez al sitio *trampa* que se ha supuesto en el origen de la red. Este tiempo está definido como el del primer pasaje. El promedio de este tiempo sobre un ensamble de partículas define el *MFPT*.

3.3 Resultados y discusiones

El modelo presentado fue confrontado con los resultados obtenidos por simulaciones Monte Carlo. A continuación se mostrarán las figuras correspondientes a dicho estudio. Los resultados obtenidos serán presentados en dos etapas. Una tiene que ver con el transporte de partículas en redes globalmente desordenadas, y la otra con el transporte en redes en las cuales sólo algunos sitios de la misma presentan cambios en su configuración.

3.3.1 Transporte en redes globalmente desordenadas

En esta sección discutiremos el problema de la difusión de partículas en redes que cambian de estado globalmente.

Para fijar ideas hemos supuesto que dichas redes fluctúan entre dos estados. Uno de los estados, denotado como el estado 1, tiene una frecuencia temporal de salto $\lambda_1 = 1$ (en unidades arbitrarias), en tanto que la probabilidad de saltar en una dirección dada (tomamos la dirección hacia la izquierda de la red) es $\eta_1 = 0.9$. El estado 2 está caracterizado por un $\lambda_2 = 0.5$ en tanto que el bias (η_2) es de 0.4. El estado 1 es un estado donde las partículas tienen una fuerte tendencia de moverse hacia la izquierda, en tanto que en el estado 2 el sentido privilegiado de movimiento es hacia la derecha de la red. Las partículas fueron colocadas inicialmente en un sitio n_0 de la red a la derecha del sitio 0 que fue escogido como el *sitio de llegada* o final de la evolución. En general (a menos que la figura lo especifique) el estado inicial de la red fue el estado 1 y las frecuencias de transición entre los estados, γ_{12} y γ_{21} , eran iguales y su valor de 5.

En la fig.3.2 se observa la dependencia del *MFPT* como función de n_0 . Los parámetros usados en estas simulaciones son tales que nos encontramos dentro de la aproximación de *memoria corta*. Las simulaciones confirman que el *MFPT* como función de n_0 es *independiente* del tipo de distribución (markoviana o no markoviana) que gobierne la transición entre los estados. El resultado teórico muestra un excelente acuerdo con las simulaciones de Monte Carlo.

En la fig.3.3 mostramos la dependencia del *MFPT* como función de λ , el ritmo temporal de salto en cada estado. Para esta figura consideramos que los λ eran los mismos en cada estado. Se observa que a medida que la frecuencia de salto crece, el *MFPT* disminuye.

En la fig.3.4 presentamos la relación entre el *MFPT* y la frecuencia de transición entre los estados γ ($\gamma_{12} = \gamma_{21} = \gamma$). Consideramos las curvas características para tres grados de markovianidad diferentes.

La figura nos permite distinguir tres regiones. Una región de γ *pequeños*, otra de frecuencias *intermedias* y una tercera región de γ *altos*. Esta última región corresponde al límite de *memoria corta*, donde no existen diferencias entre los comportamientos de redes con transiciones markovianas y no markovianas. Este tipo de comportamiento fue predicho por la teoría. En la región de γ *intermedia* se puede observar una fuerte dependencia del *MFPT* con el tipo de transiciones entre los estados del medio. La región de ritmos de transición *pequeños* presenta una característica particular. La respuesta

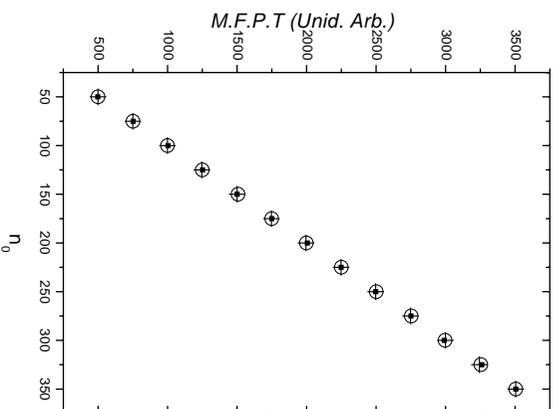


Figura 3.2: MFPT como función de n_0 para dos casos distintos, distribución markoviana (círculos), distribución no markoviana $a = 5$ (cuadrados) y cálculo teórico (cruces). Frecuencia de transición entre estados (γ) igual a 5.

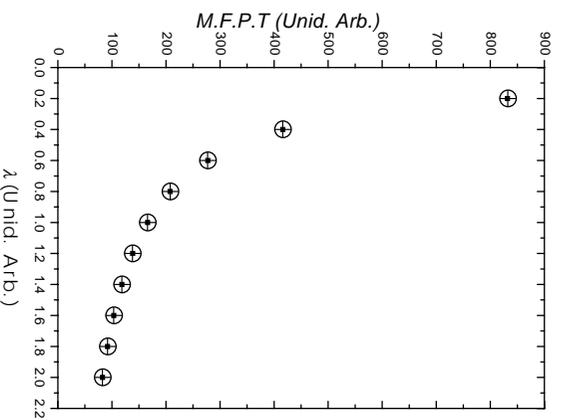


Figura 3.3: MFPT vs λ para dos casos distintos, $a = 1$ (círculos), $a = 5$ (cuadrados), y cálculo teórico (cruces). Frecuencia de transición entre estados (γ) igual a 5.

para fluctuaciones no markovianas tiende hacia los valores obtenidos por sistemas con un solo estado. Mientras tanto el valor asintótico para el caso markoviano es diferente. En los procesos gobernados por dinámicas de transición *no markovianas* (teniendo en cuenta las condiciones impuestas en las

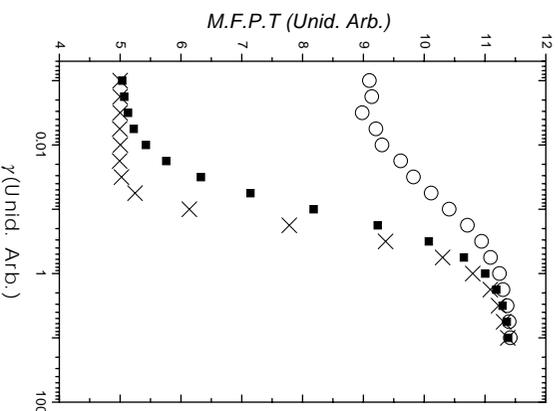


Figura 3.4: MFPPT vs γ para 3 casos distintos; $a = 1$ (círculos), $a = 5$ (cuadrados) y cruces $a = 9$ (cruces). Sitio inicial de movimiento $n_0 = 4$.

simulaciones) resulta muy poco probable una transición. Por lo tanto las partículas sólo se mueven en un solo estado hasta llegar al sitio de llegada (sitio 0). Por otro lado para una red con dinámica *markoviana* es probable que ocurra una transición hacia el estado *menos favorable* (estado 2) y por consiguiente el *MFPPT* resulta ser más grande respecto al obtenido para sistemas no markovianos. Este comportamiento puede estar relacionado a las características en las distribuciones de tiempo de salto utilizadas (ver fig.3.1). Para arrojar más luz sobre este punto investigamos el problema de redes con fluctuaciones locales.

3.3.2 Transporte en redes localmente desordenadas

En esta sección nos ocuparemos de mostrar y analizar el caso de una red unidimensional en la cual sólo algunos sitios de la misma presentan cambios en sus estados. El resto de los sitios de la red poseen solamente un solo estado. La dinámica de simulación de este tipo de sistema es análoga a la descripta para las redes con fluctuaciones globales. Este hecho se debe a que hemos mantenido las características markovianas de movimiento de las partículas dentro de cada estado.

Hemos supuesto que las propiedades que caracterizan a uno de los estados son iguales al del resto de la red. En particular consideramos que el estado de los sitios no desordenados coincide con el estado 1. El sentido de esta suposición fue la de observar cómo afecta el desorden de algunos sitios de la red en la respuesta del sistema.

La fig.3.5 muestra el comportamiento del *MFPPT* como función de la frecuencia de salto entre los estados en donde la cantidad de sitios con desorden en la red (*n_{dis}*) es 2. Los parámetros que caracterizan

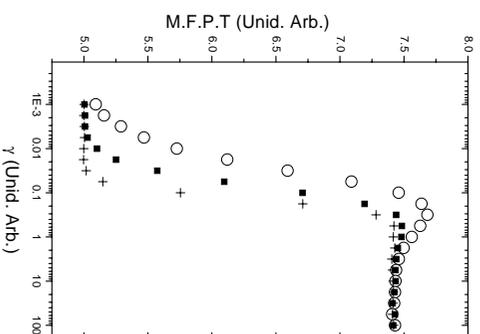


Figura 3.5: MFPT vs γ ; $a = 1$ (círculos), $a = 5$ (cuadrados), $a = 9$ (cruces). Sitio inicial $n_0 = 4$. Número de sitios con desorden $ndl = 2$.

a la red son los mismos que los utilizados en la fig.3.4. En esta figura, además, puede observarse que el rango de frecuencias de salto entre estados coincide con los de la fig.3.4.

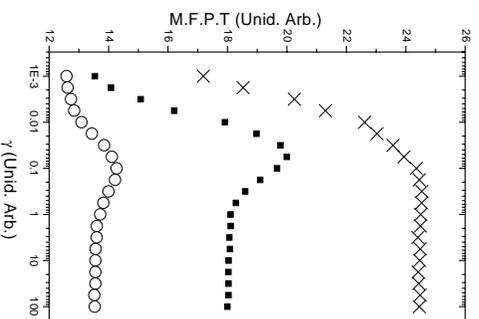


Figura 3.6: MFPT como función de las frecuencias de transición entre los estados para el caso markoviano ($a = 1$), $ndl = 1$ círculos abiertos, $ndl = 4$ cuadrados, $ndl = 8$ cruces. Sitio inicial de movimiento $n_0 = 10$.

Esta figura muestra que el comportamiento registrado en estos tipos de sistemas es notablemente diferente al mostrado cuando las fluctuaciones del medio son globales. En primer lugar se observa una disminución en los tiempos medios de primer pasaje para todas distribuciones de cambio de estado. Para frecuencias elevadas o en la región de *memoria corta* los efectos de la no markovianidad de la red desaparecen. Otro hecho a destacar es que para frecuencias intermedias aparece un máximo. Este

máximo se ha más evidente para el caso markoviano, en tanto que tiende a desaparecer a medida que aumenta el grado de no markovianidad.

Por otro lado para frecuencias bajas observamos que la dinámica markoviana tiende a acompañar a la no markoviana. Es decir desaparece *el gap* observado cuando las redes presentan fluctuaciones globales.

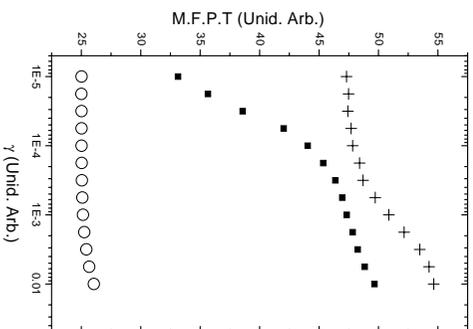


Figura 3.7: MFPPT como función de las frecuencias de transición entre los estados para el caso markoviano ($a = 1$), $n dl = 1$ círculos abiertos, $n dl = 10$ cuadrados, $n dl = 100$ cruces, sitio inicial $n_0 = 20$.

En la fig.3.6 presentamos la dependencia del *MFPPT* respecto de la frecuencia de salto entre estados para el caso markoviano parametrizando las curvas con el número de sitios desordenados ($n dl$). Esta figura muestra cómo afecta el número de sitios desordenados a la respuesta del sistema. Como es de esperarse, en función de las características de los estados, a medida que aumenta el número de sitios desordenados el *MFPPT* se incrementa. Además los máximos en estas cantidades tienden a desaparecer con el incremento en $n dl$.

Por último en la fig.3.7 observamos la respuesta para el sistema markoviano para un intervalo de frecuencias de salto entre estados más bajas que las consideradas en la fig.3.4. Observamos que a medida que aumenta el número de sitios desordenados el sistema tiende a apartarse del de un sistema con red única.

3.4 Conclusiones

El modelo presentado en este capítulo describe el proceso de transporte de partículas en medios continuos o discretos (redes) que se caracterizan por tener dinámicas propias, esto es medios que presentan cambios de estados o fluctuaciones en su configuración.

Este modelo permite estudiar transiciones del medio con dinámicas markovianas o no markovianas, generalizando de este modo la propuesta realizada por Klafter [32].

Hemos encontrado expresiones generales para la $FPTD$ y el $MFPT$ como función de las estadísticas de cambio y de los propagadores en cada estado, tanto para el caso de medios continuos o discretos. Mostramos que este proceso es en general no markoviano. Sin embargo en el límite para tiempos de *memoria corta*, es posible definir un *proceso markoviano efectivo*, aún para procesos no markovianos bajo la suposición que estos procesos tengan primeros momentos finitos. En este límite es posible determinar una red *efectiva* caracterizada por una frecuencia temporal de salto y una probabilidad de salto o *bias* los cuales están determinados por los parámetros en cada uno de los estados.

Hemos estudiado estos sistemas usando familias de funciones markovianas y no markovianas caracterizadas por dos parámetros; uno que identifica el grado de markovianidad de la distribución (a) y el otro que establece la frecuencia de transición en el medio (γ). Esta última característica se desprende del hecho que el primer momento de esta distribución es independiente del grado de markovianidad de la función e igual a γ^{-1} . Este hecho nos permite estudiar los efectos de markovianidad y de transición que ocurren en estos sistemas por separado.

La influencia de la markovianidad en los cambios de estado se hace importante cuando los ritmos de transición entre estados son pequeños y medios. Cuando las frecuencias de transición son bajas, una red gobernada por dinámicas no markovianas de transición no realiza cambios de estado. Las partículas sólo se mueven en el estado en que fueron largadas inicialmente y la respuesta en el $MFPT$ está dada por las características propias de esta red. Sin embargo para redes con dinámicas markovianas existe una probabilidad cierta que suceda tal cambio, modificando por consiguiente el valor del $MFPT$. Estas respuestas de los sistemas pueden estar relacionadas con las características funcionales de las distribuciones. Una distribución no markoviana cualesquiera presenta un valor máximo, el cual depende del grado de no markovianidad de la distribución. Además dicha función es igual a 0 cuando el valor de la abcisa es igual a 0. En cambio una distribución markoviana es una función monótonamente decreciente.

Las diferencias en el $MFPT$ debidas a las dinámicas de transición markovianas y no markovianas desaparecen cuando las frecuencias de salto entre estados es intensa, confirmando el resultado teórico del límite para tiempos de *memoria corta*.

El comportamiento markoviano tiende al no markoviano en los sistemas con fluctuaciones locales de red para el caso de frecuencias de transición bajas. Se observa además la existencia de un máximo en la $MFPT$, el cual se atenúa a medida que el grado de markovianidad y el número de sitios desordenados aumentan.

En la región de frecuencias de transición altas la influencia de la markovianidad también desaparece, confirmando una vez más el resultado predicho por la teoría en el límite para tiempos de memoria corta. Sin embargo, y como era de esperar por las características de la red expuestas, los valores de $MFPT$ disminuyen respecto a los de las fluctuaciones globales de la red.

Capítulo 4

Medios gobernados por dinámicas con ruido (Parte I)

Este capítulo desarrolla un aspecto particular pero importante de los sistemas dinámicos con desorden local. Presentamos un modelo de atrapamiento sobre una red unidimensional basado en el problema de las corrientes iónicas que se establecen a través de las membranas celulares. La red es homogénea y estacionaria salvo en uno de sus sitios. Este sitio (denominado *trampa*) posee una dinámica propia; las partículas que por allí transitan pueden *salir* del medio. La dinámica propuesta para este sitio se asemeja a las características registradas en el comportamiento de algunos canales iónicos existentes en las membranas celulares. Tales canales, sensibles a cambios de voltaje, pueden estar abiertos o cerrados dependiendo para ello del valor de la diferencia de potencial aplicada en los canales. Este modelo supone que dicho potencial está determinado por dos contribuciones: una señal periódica en el tiempo y la otra contribución de origen estocástica.

4.1 Introducción

La *resonancia estocástica* (RE) es un fenómeno que corresponde al incremento de la relación señal-ruido (SNR) de salida, causado por la aplicación de una intensidad óptima de ruido en un sistema no-lineal sometido a una señal periódica débil (Apéndice A). Este fenómeno fue descrito por primera vez por Benzi [49] en el área de la *paleoclimatología*, y posteriormente ha sido ampliamente estudiado en gran variedad de contextos de tipo físico, químico, biológico y/o tecnológico [50]. En particular, diversos trabajos han mostrado que RE parece jugar un papel muy importante en sistemas sensoriales de mamíferos, en el incremento en la capacidad táctil, en los mecanismos de percepción visual, en efectos de radiaciones electromagnéticas de bajas frecuencias y bajas amplitudes, etc [51]

Entre los diversos experimentos que muestran RE, existe uno relacionado a la medición de corrientes iónicas establecidas a través de los canales iónicos que están ubicados en las membranas de las células y que son sensibles a las diferencias de potencial que se generan dentro y fuera de las células [53]. La

permeabilidad iónica a través de estas membranas se debe a la existencia de poros o canales localizados dentro de una bicapa lípida. Estos *canales* consisten básicamente de proteínas las cuales experimentan en el tiempo cambios conformacionales en la estructura de los mismos provocando de este modo que los canales fluctúen entre distintos estados. En una primera aproximación dos son los estados en los que pueden encontrarse a los canales, el estado *abierto* al paso de los iones y el estado *cerrado* al mismo. De este modo los canales controlan la corriente iónica que circula a través de ellos. La probabilidad de encontrar un canal abierto o cerrado puede estar determinada por estímulos de origen eléctrico, químico o mecánico. Por otro lado la difusión de los iones a través de los canales se debe a gradientes electroquímicos establecidos a ambos lados de la membrana celular [52].

Éste y otros aspectos relacionados han motivado varios estudios teóricos y experimentales del problema de transporte iónico a través de biomembranas. Estos estudios han usado diferentes aproximaciones, como así también distintas maneras de caracterizar al fenómeno de RE [54].

En este capítulo, motivados por el problema de los canales iónicos antes indicado, estudiaremos los efectos en el ritmo de atrapamiento de un canal debidos a la diferencia de potencial establecida en el mismo. Este potencial tiene origen en la acción simultánea de una señal periódica y un campo estocástico. Proponemos un modelo simple de dinámica de atrapamiento basado en el llamado *modelo estocástico* para reacciones [57, 58, 59], el cual ha sido generalizado para incluir la dinámica del canal.

4.2 Modelo de atrapamiento

En esta sección presentamos un modelo que describe la dinámica de un sistema de partículas que se mueven en un medio que posee una trampa dinámica.

Suponemos que el medio es una red unidimensional estacionaria salvo en uno de sus sitios. Este sitio, denominado *sitio trampa* o simplemente *trampa* (el cual está asociado con el canal iónico), tiene una dinámica propia. La trampa posee dos estados; trampa *abierta* (o estado activado) y trampa *cerrada* (o estado desactivado). La apertura o el cierre de la trampa está determinado por la acción de un *potencial* que actúa sobre la misma. Suponemos que dicho potencial está compuesto por dos contribuciones: una de origen determinista y otra de tipo estocástica. Además existe un *potencial umbral* por debajo del cual la trampa siempre permanecerá desactivada. La característica esencial de tal dinámica es que la sola acción de la parte determinista del potencial no es suficiente para activar a la trampa. La acción conjunta de las contribuciones determinista y estocástica pueden superar el valor del potencial umbral y de esta manera abrir la trampa.

La ecuación que describe el modelo propuesto es

$$\partial_t \rho(x, t) = D \partial_x^2 \rho(x, t) - \gamma(t) \delta(x) \rho(x, t) + n_u, \quad (4.1)$$

donde $\rho(x, t)$ es la densidad de partículas en la red para una dada realización del proceso estocástico de cambio de estado $\gamma(t)$ que está afectando al sitio 0 de la red y n_u representa un término de fuente de partículas. La inyección de estas partículas se puede dar en una región cualquiera de la red o bien

puede distribuirse uniformemente por sobre toda la red. El coeficiente de difusión D representa en este modelo una difusión efectiva sobre la red.

El proceso estocástico $\gamma(t)$ ha sido modelado de la siguiente manera

$$\gamma(t) = \gamma^* \theta[B \sin(\omega t) + \xi(t) - \xi_c], \quad (4.2)$$

donde $\theta(x)$ es la función de Heaviside, que determina cuando la trampa está abierta o cerrada.

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \geq 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases}$$

El potencial que actúa sobre la trampa está compuesto por una señal periódica caracterizada por una amplitud B y una frecuencia de oscilación ω , y por una fuente de origen estocástico $\xi(t)$. La trampa funciona de la siguiente manera: si el potencial compuesto por la señal periódica más el ruido $\xi(t)$ alcanza o supera el umbral ξ_c la trampa se abre, si dicha contribución no supera el valor umbral ξ_c entonces la trampa permanece cerrada.

Remarcamos el hecho que el potencial umbral es mayor que la amplitud de oscilación de la señal periódica ($\xi_c > B$), es decir que en ausencia de ruido la trampa siempre permanecerá cerrada. Esta característica del modelo nos permite estudiar el efecto del ruido en la respuesta del sistema. Cuando la trampa está abierta las partículas son atrapadas con una dada frecuencia (probabilidad por unidad de tiempo) γ^* . En otras palabras la trampa abierta representa un sitio de atrapamiento imperfecto, es decir que existe la posibilidad que aún estando la trampa abierta las partículas no sean atrapadas. En el caso en que γ^* tienda a ∞ el sitio pasa a ser una trampa perfecta o sea toda partícula que llegue hasta este sitio queda atrapada.

La fuente estocástica fue modelada teniendo en cuenta dos tipos diferentes de ruido. El primero de ellos supone un ruido blanco gaussiano deltacorrelacionado. En una segunda etapa de nuestro estudio consideramos una fuente de ruido de color no gaussiana.

4.2.1 Fuente estocástica de ruido blanco

Para completar la descripción de este modelo de atrapamiento debemos definir las propiedades estadísticas de la fuente de ruido $\xi(t)$. En una primera etapa de nuestro estudio consideramos una fuente de ruido gaussiana, no correlacionada de intensidad ξ_0 , es decir

$$\langle \xi(t)\xi(u) \rangle = \xi_0^2 \delta_{t,u}. \quad (4.3)$$

Destacamos que este tipo de ruido no es un ruido blanco en el sentido convencional [55] debido a la delta de Kronecker (en lugar de la delta de Dirac $\delta(t - u)$).

A continuación resolveremos este modelo en forma analítica para este tipo de ruido. Definimos que $\langle \gamma(t) \rangle$ como un promedio sobre el número de realizaciones del ruido.

Adoptando la suposición de ruido blanco para el proceso estocástico $\gamma(t)$ obtenemos el siguiente resultado

$$\langle \gamma(t) \rangle = \frac{\gamma^*}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{\sqrt{2}\xi_0} (\xi_c - B \sin(\omega t)) \right]. \quad (4.4)$$

Definiendo $n(x, t) = \langle \rho(x, t) \rangle$ y promediando la ec. (4.1) podemos escribir

$$n(x, t) = n_u t - \int_0^t du J(u) G(x, t - u), \quad (4.5)$$

donde $G(x, t) = G_0(x, t)$ es el propagador en difusión libre y $J(t) = \langle \gamma_j(t) \rho(jl, t) \rangle$ es la corriente que pasa a través de la trampa. Esta corriente satisface la siguiente relación

$$J(t) = \langle \gamma(t) \rangle \left[n_u t - \int_0^t du J(u) G(0, t - u) \right]. \quad (4.6)$$

Esta ecuación fue resuelta numéricamente usando un método de integración *trapezoidal standard*.

El presente problema puede ser extendido a una red finita con condiciones periódicas de contorno. En este caso la ec. (4.1) es reemplazada por

$$\partial_t \rho(x, t) = D \partial_x^2 \rho(x, t) - \sum_{j=-\infty}^{\infty} \gamma_j(t) \delta(x - jl) \rho(x, t) + n_u, \quad (4.7)$$

donde la suma corre sobre todas las imágenes de la trampa. La corriente satisface la ec. (4.6) pero ahora $G(x, t) = \sum_j G_0(x - jl, t)$.

Además de la solución numérica, obtuvimos resultados analíticos usando teoría de perturbaciones. Suponemos que la relación B/ξ_0 es pequeña y desarrollamos $\langle \gamma(t) \rangle$ (o $\langle \gamma_j(t) \rangle$) de la siguiente manera

$$\langle \gamma(t) \rangle = \langle \gamma_j(t) \rangle = \gamma_0 + \gamma_1 \sin(\omega t) + \mathcal{O}((B/\xi_0)^2), \quad (4.8)$$

donde

$$\gamma_0 = \frac{\gamma^*}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\xi_c}{\sqrt{2}\xi_0} \right) \quad (4.9)$$

$$\gamma_1 = \frac{\gamma^* B}{\sqrt{2\pi}\xi_0} \exp \left(-\frac{\xi_c^2}{2\xi_0^2} \right). \quad (4.10)$$

Podemos transformar la ec. (4.6) al dominio de Laplace y resolverla iterativamente. La corriente en una red infinita en el límite asintótico para tiempos grandes es

$$J(t) \sim 4n_u \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} + |C| \cos(\omega t + \phi), \quad (4.11)$$

donde

$$C = |C| \exp(i\phi) = -\frac{i4\gamma_1 n_u \sqrt{i\omega Dt/\pi}}{\gamma_0(\gamma_0/(2\sqrt{D}) + \sqrt{i\omega})}, \quad (4.12)$$

En tanto que para un sistema finito la corriente en ese límite está dada por

$$J(t) \sim n_u l + |C| \cos(\omega t + \phi), \quad (4.13)$$

donde

$$C = |C| \exp(i\phi) = \frac{2l n_u \omega \gamma_1 \sqrt{D}}{\gamma_0^2 \sqrt{i\omega} \coth\left(\frac{l\sqrt{i\omega}}{2\sqrt{D}}\right) + 2i\sqrt{D}\gamma_0 \omega}. \quad (4.14)$$

El comportamiento cualitativo del sistema cambia dado que para una red infinita la corriente crece sin límites, en tanto que para una red finita la corriente alcanza un valor estacionario cuando el suministro de la fuente de partículas es balanceado con el ritmo de atrapamiento.

Cuando la amplitud de oscilación B es comparable con la intensidad de ruido ξ_0 el desarrollo de $\langle \gamma \rangle$ (o $\langle \gamma_j \rangle$) proveniente de la ec. (4.8) no es apropiado. En este límite observamos que $J(t)$ es pequeño y por lo tanto podemos obtener la siguiente solución adecuada para la ec. (4.6)

$$J(t) \sim \langle \gamma(t) \rangle n_u t, \quad (4.15)$$

$J(t)$ es independiente de G y por lo tanto es válida para ambas situaciones (redes finitas e infinitas). Esta expresión también puede aplicarse en el límite para tiempos cortos donde podemos desprestigiar la integral (4.6).

4.2.2 Fuente estocástica de ruido de color no gaussiana

Diversos experimentos [61] muestran evidencias que indican que las fuentes asociadas con el ruido registran un comportamiento acotado y no gaussiano (especialmente en sistemas biológicos). Por otro lado, estudios teóricos y experimentales recientes [62], han mostrado que el uso de fuentes de ruido no gaussianas, basadas en la física estadística *no-extensiva* [63], ofrecen un marco adecuado para observar no sólo el incremento de la relación señal-ruido de salida, sino un mayor rango de intensidades de ruido para sintonizar la señal.

Por lo tanto analizamos este modelo usando una fuente de ruido no gaussiana correlacionada. En este caso tenemos un comportamiento gaussiano o no gaussiano en la distribución de probabilidad de ruido (*pdf*) dependiendo de que el parámetro de control q sea igual a 1 o distinto de 1 respectivamente. Si $q > 1$ la *pdf* resulta una distribución más extendida que la gaussiana, mientras que en el otro caso es decir para $q < 1$, la *pdf* resulta acotada. Este último aspecto adquiere importancia en los problemas de corrientes iónicas a través de membranas celulares.

Las características de la fuente de ruido están dadas por la siguiente ecuación

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau} \frac{d}{d\xi} V_q(\xi) + \frac{1}{\tau} \eta(t) \quad (4.16)$$

donde $\eta(t)$ es un ruido blanco Gaussiano de $\langle \eta(t) \rangle = 0$ y correlación $\langle \eta(t) \eta(t') \rangle = \xi_w^2 \delta(t - t')$, $V_q(\eta)$ está dado por [60] y ξ_w es la intensidad de ruido blanco

$$V_q(\xi) = \frac{1}{\beta(q-1)} \ln[1 + \beta(q-1) \frac{\xi^2}{2}]. \quad (4.17)$$

Aquí $\beta = \frac{\tau}{\xi_w}$. Cuando $q \rightarrow 1$ reobtenemos el proceso de Ornstein-Uhlenbeck [11].

Definimos la corriente a través de la trampa como $J(t) = \langle \gamma_j(t) \rho(jl, t) \rangle$. Nuevamente el promedio se realiza sobre el número de realizaciones.

A diferencia con el caso de fuente de ruido blanco donde se obtuvieron resultados teóricos y numéricos, el estudio con fuentes de ruido de color se realizó utilizando solamente técnicas de simulación Monte Carlo.

4.2.3 Resonancia estocástica

La cantidad que elegimos para cuantificar la respuesta de este proceso es la *amplitud* de la parte oscilatoria de la corriente de absorción, poniendo a esta cantidad como función de la intensidad de ruido. Esta magnitud se define de la siguiente manera

$$\Delta J = J|_{\sin(\omega t)=1} - J|_{\sin(\omega t)=-1} \quad (4.18)$$

La amplitud del flujo de partículas absorbidas se comporta del siguiente modo. Para intensidades de ruido débiles la corriente es baja (recordar que $\xi_c > B$), por lo tanto la cantidad ΔJ es pequeña también. Para intensidades de ruido grandes, la parte determinista de la señal se vuelve irrelevante y la ΔJ es pequeña. Por lo tanto, debe existir un valor máximo para una intensidad de ruido intermedia. De este modo se evidencia un fenómeno del tipo de *resonancia estocástica*.

4.2.4 Cálculo numérico del modelo

Con el fin de comparar los resultados del modelo propuesto, realizamos una serie de cálculos numéricos utilizando técnicas de simulación Monte Carlo. Las simulaciones son realizadas sobre una red unidimensional de L sitios con condiciones periódicas de contorno. Inicialmente en la red no hay partículas. Las partículas son inyectadas aleatoriamente cada $1/(n_u L)$ unidades de tiempo, con una distribución uniforme sobre la red. Luego éstas realizan una caminata aleatoria de tiempo continuo sobre la red caracterizada por una dada frecuencia temporal de salto y con saltos a primeros vecinos. No hay restricción en el número de partículas que ocupan un dado sitio.

Las partículas cuando llegan al sitio trampa pueden escapar de él (aún estando la trampa activada. Recordar que la trampa es imperfecta) saltando a un sitio vecino, o quedar atrapadas. El modo de simular esta situación es diferente según sea que la trampa esté gobernada por un ruido blanco gaussiano o de color no gaussiano.

Para el caso de una fuente de ruido blanco gaussiano, una partícula puede ser atrapada por el sitio trampa con una dada distribución de probabilidad caracterizada por $\langle \gamma(t) \rangle$. En este caso los tiempos de reacción son generados de acuerdo a la siguiente distribución de probabilidad

$$p(t) = \exp\left(-\int_0^t \langle \gamma(t') \rangle dt'\right). \quad (4.19)$$

La información contenida en esta función caracteriza tanto la apertura de la trampa como la imperfección de la misma.

En el programa de simulaciones generamos un número aleatorio con distribución uniforme, igualamos esta cantidad con la distribución temporal de la trampa y así se obtiene el tiempo de atrapamiento.

Para el caso de fuente de ruido de color el algoritmo es modificado. Dado que en este caso no es posible obtener una distribución de probabilidad de tiempos de atrapamientos, establecemos una secuencia temporal de aperturas y cierres de la trampa, teniendo en cuenta el grado de imperfección de la misma. Esta *historia* o secuencia de aperturas y cierres de la trampa es superpuesta a la evolución temporal de la partícula. Cuando la partícula llega al sitio trampa, se observa el estado en que ésta se encuentra. Si la trampa está abierta se genera un número aleatorio para la partícula y se lo compara con el grado de eficiencia de la trampa. Esto resulta en el hecho que la partícula puede escapar aún cuando la trampa esté abierta. Si está cerrada se genera el tiempo para el próximo salto de la partícula y se analiza qué ocurre con la condición de la trampa en ese tiempo. Si se abre en ese período entonces se recurre al procedimiento anteriormente explicado.

Observamos el número de partículas atrapadas durante la evolución del sistema tanto para la fuente de ruido blanco como de color. El número de partículas atrapadas es promediado sobre el número de realizaciones.

4.3 Resultados y Discusiones

4.3.1 Fuente estocástica de ruido blanco

Los resultados teóricos y las simulaciones son mostrados en la fig. 4.1 y la fig. 4.2. En la fig. 4.1 graficamos ΔJ , la amplitud de la parte oscilante de la corriente de absorción, como función de la intensidad de ruido (ξ_0), para dos tiempos de observación diferentes. Tales resultados muestran la existencia de un máximo para cierto valor de ξ_0 . Existe un buen acuerdo cualitativo entre los resultados obtenidos mediante integración numérica de la ecuación (4.6) y aquellos provenientes de las simulaciones.

El insert de la fig.4.1 muestra los resultados para la pendiente inicial en las oscilaciones de la corriente de absorción como función del tiempo. Ambos resultados, obtenidos por integración numérica y simulaciones, muestran una dependencia lineal con el tiempo predicha en la teoría, sin embargo los valores de las pendientes obtenidos son levemente diferentes.

La fig.4.2 muestra el resultado para ϕ , la diferencia de fase entre la señal periódica de entrada y la corriente de absorción (ec. (4.14)). Hemos comparado los resultados de la integración numérica de la ec. (4.6) y aquellos obtenidos de las simulaciones, encontrando un buen acuerdo entre ambas.

4.3.2 Fuente estocástica de ruido de color no gaussiano

A continuación mostraremos los resultados obtenidos cuando la fuente de ruido es de color y no Gaussiana. En la fig.4.3 mostramos la amplitud de la corriente de absorción $\Delta J(t)$ como una función de la intensidad de ruido de color ξ_0 para diferentes parámetros de gaussianidad q , manteniendo el tiempo de correlación (τ) y el tiempo de observación (t) fijos. En la fig.4.4 se presenta $\Delta J(t)$ como función de

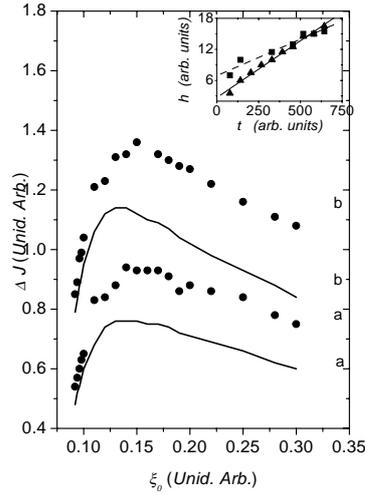


Figura 4.1: ΔJ vs ξ_0 . Los resultados obtenidos por integración numérica están indicados por líneas continuas, círculos para las simulaciones. Parámetros usados: *a*) $t = 517$ y *b*) $t = 895$. El insert muestra la pendiente inicial h como función del tiempo, los triángulos son los resultados obtenidos por integración numérica, los círculos son los resultados de las simulaciones. El ajuste lineal se representa por líneas continuas y de a trazos respectivamente. Los resultados fueron obtenidos para intensidades de ruido bajas ($\xi_0 \leq 0.1$).

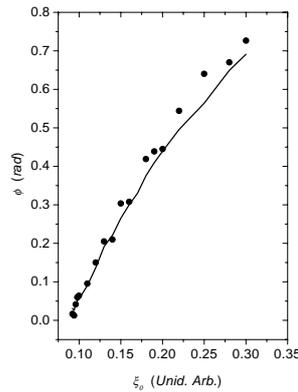


Figura 4.2: Diferencia de fase (ϕ) como función de ξ_0 . Los resultados obtenidos por la integración numérica son indicados por una línea continua, en tanto que los obtenidos por simulaciones por círculos.

ξ_0 para tres τ distintos, fijando los parámetros q y tiempos de observación.

Los resultados aquí expuestos están en un muy buen acuerdo con los encontrados para el caso de ruido blanco Gaussiano. En el primer caso podemos ver que la respuesta del sistema se incrementa cuando $q < 1$ y existe un corrimiento en el valor máximo de la corriente de absorción $\Delta J(t)$ para ruidos cada vez más intensos cuando el parámetro q aumenta. En el segundo caso las curvas además muestran un corrimiento del valor máximo para grandes intensidades de ruido a medida que τ aumenta.

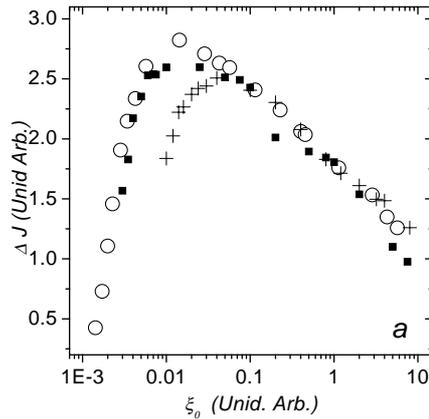


Figura 4.3: ΔJ vs. ξ_0 para diferentes valores de q ; $q = 0.5$ (triángulos), $q = 1.0$ (cuadrados) y $q = 1.5$ (cruces). Valores fijos de simulación: $\tau = 0.1$, tiempo de observación $t = 1140$.

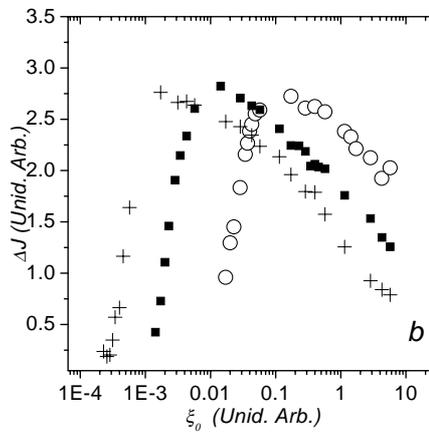


Figura 4.4: ΔJ como función de ξ_0 a un dado tiempo de observación $t = 1140$ y para diferentes valores de τ (cruces $\tau = 0.01$, cuadrados $\tau = 0.1$ y círculos $\tau = 1.0$) y un valor fijo de q ($q = 0.5$).

En la fig.4.5 se muestra el valor máximo de $\Delta J(t)$ (el cual está promediado sobre los valores de τ para cada q) para dos tiempos de observación distintos como función del parámetro q . Para cada tiempo de observación, los valores mostrados son relativos al valor máximo correspondiente.

En la figura se observa claramente la existencia de un nuevo máximo de tipo resonante. Podemos encontrar un valor del parámetro q para el cual el máximo en la amplitud de oscilación de la corriente de absorción alcanza su valor óptimo. Es importante destacar que este valor óptimo aparece en el caso de un ruido no gaussiano acotado, es decir $q < 1$.

Finalmente en la fig.4.6 mostramos el valor de $\Delta J(t)$ como función de τ para un dado tiempo e intensidades ξ_0 altas. El comportamiento de ΔJ está en concordancia con el cambio de las curvas mostradas en la fig. 4.4, es decir a medida que aumenta el tiempo de correlación la corriente de adsorción aumenta. El insert de la figura muestra la diferencia de fase (ϕ) como función de ξ_0 por tres

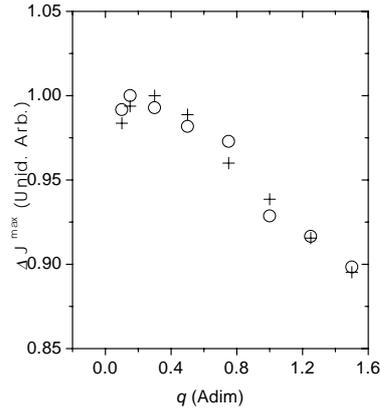


Figura 4.5: ΔJ^{max} como función de q y distintos valores de tiempos de observación: cruces $t = 633$, círculos $t = 1140$.

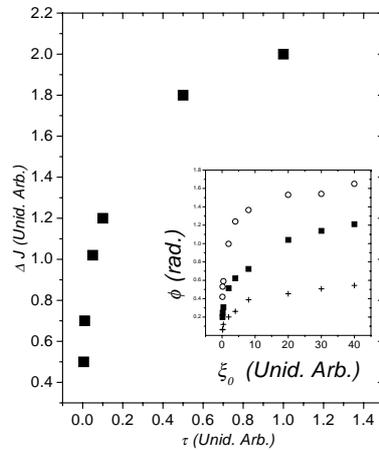


Figura 4.6: ΔJ vs τ para valores fijos de ξ_0 ($\xi_0 = 4.7$), q ($q = 0.5$) y t ($t = 1140$). El insert muestra la diferencia de fase ϕ como función de ξ_0 para diferentes valores de τ : círculos $\tau = 0.01$, cuadrados $\tau = 0.1$, cruces $\tau = 1.0$.

valores distintos de τ . Como en el caso de ruido blanco gaussiano, a medida que aumenta la intensidad de ruido crece la diferencia de fase entre la señal de entrada y la de la corriente de absorción.

4.4 Conclusiones

Estudiamos un caso particular pero importante de dinámicas en medios fluctuantes. La red es estacionaria salvo en uno de sus sitios, el cual presenta transiciones entre dos estados (trampa dinámica). El modelo propuesto, basado en los canales iónicos en membranas celulares, consiste en describir a los canales (sensibles a voltajes) como sitios (trampas) en una red que pueden estar abiertos o cerrados de acuerdo al valor que adopte una diferencia de potencial aplicada a esos canales.

Se supuso que el voltaje aplicado a los canales está compuesto por dos contribuciones: una señal periódica en el tiempo y otra de origen estocástico. La sola contribución de la señal periódica no es capaz de activar la trampa dado que para que ello suceda la diferencia de potencial debe superar un valor umbral y este modelo supone que la amplitud de esta señal es menor que dicho umbral. Sólo la superposición de ambas contribuciones, la periódica más la estocástica, pueden superar ese umbral de potencial y de este modo activar la trampa.

Analizamos la amplitud en la corriente de absorción debido a dos fuentes de ruido. Una consistente en un ruido blanco gaussiano deltacorrelacionado y otra fuente de ruido de color no gaussiano correlacionado.

Los resultados muestran que aún para un proceso de atrapamiento simple puede observarse un fenómeno del tipo de *resonancia estocástica*. El fenómeno observado resulta un hecho interesante dado que no es una *resonancia estocástica* en el sentido clásico en que fue definido este fenómeno (sistemas de doble pozo de potencial o sistemas biestables (Apéndice A)), sino que se produce en un sistema gobernado por una dinámica simple de atrapamiento con *umbral*. Este hecho sugiere la posibilidad que tal clase de fenómeno puede estar presente en procesos de atrapamientos más complejos.

Cuando consideramos fuentes de ruido no gaussianas se producen cambios importantes en la respuesta del sistema. En particular destacamos la observación de un doble fenómeno de resonancia estocástica. Además de la intensidad de ruido óptima, existe un valor óptimo de q el cual produce un mejoramiento en la amplitud de la corriente de absorción.

Otro hecho a remarcar es que este mejoramiento de la respuesta como función de q se observa para valores de q menores que 1, es decir cuando el espectro de intensidades de ruido es acotado.

Capítulo 5

Medios gobernados por dinámicas con ruido (Parte II)

En el presente capítulo hacemos una generalización de los dos capítulos anteriores en el sentido que analizamos procesos en medios fluctuantes donde la transición está gobernada por una combinación de procesos deterministas y estocásticos.

Estudiamos la dinámica de un sistema de partículas que se mueven en este medio, caracterizando el problema a través de cantidades tales como el tiempo medio de primer pasaje (*MFPT*), la probabilidad de retorno a un dado sitio (P_{s_0}) y el número medio de sitios visitados (Δ). El hecho más significativo de este estudio es la observación de un proceso de activación resonante.

5.1 Introducción

Las fluctuaciones que producen cambios en las configuraciones de un dado medio son características comunes en un rango amplio de problemas relacionados con la física, la química o la biología. Ejemplos de tales procesos son los escapes de sitios separados por una barrera de potencial lineal [64, 65], periódica [66], de doble pozo [67] o un potencial fluctuante dado por una barrera que puede estar *activada* o *desactivada* [68]. Una de las cuestiones de interés en estos sistemas es identificar los procesos de transporte que en ellos ocurren. Muchos de estos fenómenos pueden ser descriptos como procesos de atrapamiento, siendo uno de los propósitos determinar el tiempo que tarda un sistema de partículas en salir de estos medios [64, 67, 69].

En el cap. 3 estudiamos el transporte de partículas en medios que presentaban desorden en su configuración, la que podían ser de tipo global o localizado en algunas regiones del medio. Este desorden fue caracterizado por cambios de estado en el medio. Tales cambios eran producidos por distribuciones temporales de origen markoviano o no markoviano. Luego, en el cap. 4, propusimos un modelo simple de atrapamiento sobre una red unidimensional en el cual uno de los sitios de la red actuaba como una trampa. La dinámica de este sitio estaba gobernada por la acción conjunta de dos procesos, uno

determinista y el otro estocástico.

Siguiendo con esta línea de trabajo y complementando los estudios realizados en medios fluctuantes globales, investigaremos la respuesta generada en medios que presentan cambios de estado que estarán gobernados por dinámicas ruidosas.

5.2 Aspectos generales del problema

El marco teórico formal para describir este fenómeno no será tratado en este trabajo. Simplemente emplearemos algunas definiciones y conceptos desarrollados en los capítulos anteriores a fin de dar cierta precisión al proceso físico que vamos a estudiar.

Comenzamos con el problema de una partícula realizando una caminata aleatoria sobre un medio que puede ser continuo o discreto. Dicho medio está caracterizado por N estados. Definimos la probabilidad $u_j(t)$ que el medio haya permanecido en el estado j luego de un tiempo t dado que arribó a $t = 0$ como

$$u_j(t) = \exp\left(-\int_0^t \sum_i \gamma_{ij}(t') dt'\right), \quad (5.1)$$

donde $\gamma_{ij}(t)$ es la probabilidad por unidad de tiempo para que el medio de salte desde el nivel j al nivel i ; t es el tiempo que el medio ha permanecido en el estado j .

Por otro lado definimos la estadística de cambio de estado del medio $v_{ij}(t)$ como la probabilidad de que el medio finalice su estadía en el estado j , después de un tiempo entre t y $t + dt$ dado que el medio arribó al estado j a $t = 0$, saltando a otro estado i

$$v_{ij}(t)dt = u_j(t)\gamma_{ij}(t)dt. \quad (5.2)$$

Con el objetivo de simplificar el problema, consideraremos que el medio puede fluctuar entre dos estados. Además hemos supuesto que el mecanismo de cambio entre los estados sea el siguiente:

$$v_{ij}(t) = \theta[B \sin(\omega t) + \xi(t) - \xi_c], \quad (5.3)$$

donde B representa la amplitud de la señal periódica de frecuencia ω , $\xi_0(t)$ es la señal estocástica y ξ_c es un potencial umbral el cual determina cuando el medio cambia de estado. La función $\theta(x)$ es la función de Heaviside definida en cap. 4.

El mecanismo funciona de la siguiente manera: si la señal compuesta de la parte oscilatoria más el ruido $\xi(t)$ alcanza o supera el potencial umbral ξ_c entonces el medio cambia de estado, mientras que en el otro caso no lo hace. Estamos interesados en el caso donde $\xi_c > B$, es decir cuando no existe ruido la red no cambia de estado.

Para completar las características del modelo propuesto, tenemos que dar las propiedades que definen al ruido. Suponemos que $\xi(t)$ es un ruido gaussiano no correlacionado de intensidad ξ_0

Finalmente para cada estado j del medio, el proceso de transporte es markoviano.

5.2.1 El cálculo numérico

El modelo fue estudiado a través simulaciones numéricas de Monte Carlo. Estas simulaciones fueron realizadas sobre una red unidimensional infinita. Supusimos que en cada estado j del medio se desarrollaba una caminata aleatoria markoviana. Además consideramos saltos a primeros vecinos que en cada estado estaban caracterizados por dos parámetros: λ_j representaba el ritmo o frecuencia temporal de salto en el estado j y η_j era el bias o probabilidad de realizar un salto en un dado sentido (se ha tomado como la probabilidad hacia la izquierda, luego $1 - \eta_j$ fue la probabilidad de salto hacia la derecha).

La evolución del sistema fue básicamente descrita en el cap. 3. Dada la condición inicial determinada por el sitio s_0 que ocupa la partícula en la red y además el estado de la misma; se le asignó a la partícula un tiempo de espera para el salto definido por las características de la red. Paralelamente se calcularon los tiempos de cambio de la red. Si el tiempo de espera para el salto de la partícula era mayor al tiempo en que se producía el cambio de estado de la red, entonces se redefinía el tiempo de espera de la partícula tomando como inicio de su salto el tiempo de cambio de la red.

Una de las cantidades que nos da información acerca de la respuesta del sistema es el tiempo medio de primer pasaje $MFPT$ por un determinado sitio de red. El $MFPT$ representa una medida válida para la eficiencia de los mecanismos de atrapamiento y ha sido investigado en un espectro amplio de problemas [67] - [69].

Para obtener esta cantidad inicializamos el sistema en una dada posición s_0 en un dado estado de red y dejamos que éste evolucionara hasta que la partícula alcanzara el sitio de salida s_1 ; siendo este sitio distinto al sitio de partida.

Otra cantidad que utilizamos para caracterizar este sistema fue la *probabilidad de retorno al origen*. Esta probabilidad cuenta básicamente la cantidad de veces que un sistema regresa a su origen en relación al número total de partículas, esto es mide la capacidad que tiene la red de retener a un sistema de partículas en un dado entorno de la misma. Dada la condición inicial de la partícula en s_0 , contamos la cantidad de veces que ésta arribaba a dicho sitio en un lapso de tiempo determinado.

También calculamos el *número de sitios distintos visitados* por la partícula en la red durante un lapso de tiempo determinado independientemente del estado en que se encontraba el medio.

Las cantidades observadas fueron tomadas sobre un promedio de 10^5 realizaciones.

5.2.2 Dinámica de cambio de estado de la red

Como mencionamos anteriormente además de la dinámica propia de la partícula existe la dinámica de transiciones entre estados de la red. Esta dinámica fue generada paralelamente a la evolución del sistema de partículas. Se generó una *historia* o secuencia de cambios de estado de la red hasta alcanzar el tiempo máximo de evolución del experimento numérico.

En esta secuencia nuestra *partícula* es la red, que inicialmente se encuentra en uno de los estados. La evolución de la misma se realiza utilizando la ec. (5.3) bajo la suposición que el ruido externo es blanco no correlacionado. En el momento que la suma de las contribuciones dadas por la parte oscilatoria y la

del ruido supere al valor umbral propuesto, la red cambia de estado. En un arreglo vectorial se acumula el estado resultante en ese tiempo. Esta evolución se calcula sobre un dado número de realizaciones, sumando para cada tiempo los diferentes valores del estado asignados en cada realización. Una vez terminado este algoritmo se procede a la asignación definitiva del estado. Para ello se comparan los valores obtenidos para cada tiempo con cantidades *umbrales* los cuales definen el estado que posee la red en ese tiempo.

5.3 Resultados y discusiones

En la presente sección mostraremos los resultados obtenidos para este problema. Hemos propuesto al estado 1 como un estado *standard*, el cual está caracterizado por los siguientes parámetros: $\lambda_1 = 1$ y $\eta_1 = 1$, en tanto que el estado 2 es el estado de prueba cuyo ritmo temporal de salto es $\lambda_2 = 1$. Hemos escogido las mismas frecuencias temporales de salto dado que queremos estudiar el efecto del bias y de la intensidad de ruido sobre la respuesta del sistema. Por lo tanto los parámetros η_2 y ξ_0 serán nuestras variables. Además, y para todas las figuras, hemos adoptado los siguientes parámetros para el caso de la señal periódica: frecuencia de oscilación $\omega = 0.1$, amplitud de oscilación $B = 1$, en tanto que el umbral de cambio de estado $\xi_c = 2$.

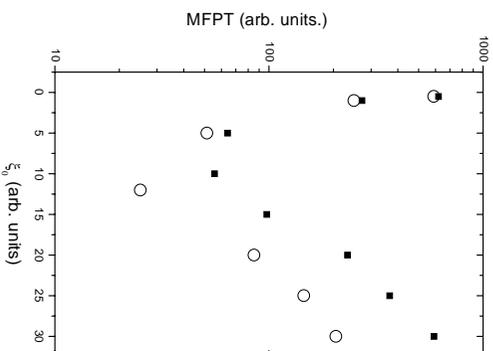


Figura 5.1: *MFPT* vs ξ_0 , para $\eta_2 = 0.1$ (círculos) y $\eta_2 = 0.05$ (cuadrados), $s_0 = 10$ (sitio de partida), $s_1 = 0$ (sitio de llegada).

En la Fig.5.1 mostramos el *MFPT* como función de ξ_0 (la intensidad de ruido) para un sistema de partículas que se mueve entre un sitio s_0 (sitio de partida) y otro sitio s_1 (sitio de llegada) para dos bias en el estado 2 distintos. Además supusimos un estado inicial *mixto*, es decir que la partícula ocupa la posición s_0 con igual probabilidad de estar en el estado 1 que en el estado 2. La figura muestra claramente la existencia de una intensidad *óptima* para la cual el valor de *MFPT* es mínimo. Este hecho muestra un fenómeno del tipo de *activación resonante*, es decir la red excitada con una

determinada intensidad de ruido permite optimizar el arribo de una partícula hacia el sitio de llegada s_1 . Cuando la intensidad de ruido es pequeña, la transición de estados es baja, por lo tanto si la partícula permanece en un estado desfavorable permanecerá allí por bastante tiempo. Este hecho hace que el tiempo promedio que tarda en llegar al sitio s_1 sea alto.

Por otro lado si la red está sometida a una intensidad de ruido intensa, ésta cambia de estado a un ritmo muy alto. Este hecho hace que la partícula no presente un movimiento neto desde su lugar de partida. Por lo tanto el tiempo que a ésta le lleva para alcanzar el sitio de salida es grande. Cuando la intensidad de ruido es la adecuada, el sistema fluctúa entre los estados de manera tal que el tiempo promedio en que la partícula llega al sitio de salida es el más pequeño.

Es importante señalar que este tipo de fenómeno aparece cuando los bias en cada uno de los estados de la red son opuestos ($\eta_1 = 1, \eta_2 = 0.1$ (círculos), $\eta_2 = 0.05$ (cuadrados)); esto es en un dado estado las partículas tienen una fuerte tendencia a moverse en un determinado sentido y en el sentido opuesto para el otro estado. Cuando los bias en los estados de la red son similares el efecto resonante desaparece.

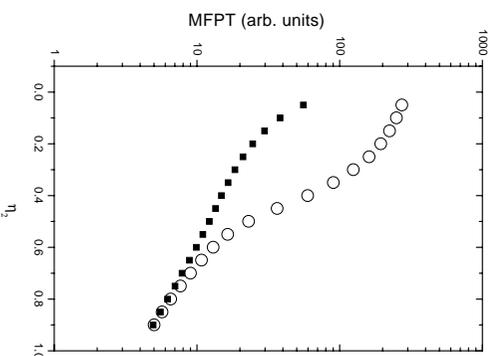


Figura 5.2: *MFPT* como función de η_2 . Los círculos corresponden a *MFPT* para $\xi_0 = 1.0$ y los cuadrados para $\xi_0 = 10.0$, $s_0 = 5$ (sitio de partida), $s_1 = 0$ (sitio de llegada).

La fig.5.2 muestra la dependencia del *MFPT* con η_2 , fijando ξ_0 como parámetro. Esta figura destaca dos aspectos. En primer lugar las curvas decrecen a medida que η_2 crece. Este comportamiento es natural dado que el crecimiento de η_2 significa un aumento del movimiento hacia el sitio de salida de la red, por lo tanto los tiempos medios de llegada a s_1 se hacen más cortos. En segundo lugar la figura muestra un diferencia importante en el valor del *MFPT* para valores de η_2 bajos. En esta región la intensidad de ruido juega un papel importante ya que a bajas intensidades la probabilidad de transición entre los estados es baja y por lo tanto pasa buena parte del tiempo caminando en la dirección contraria al sitio de salida s_1 (inicialmente las partículas están en el estado 2). La influencia que ejerce la intensidad de ruido en el *MFPT* desaparece cuando los bias entre los estados se asemejan

y además son fuertes hacia la dirección s_1 .

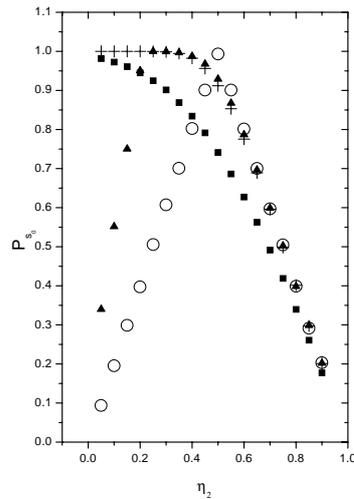


Figura 5.3: P_{s_0} vs η_2 . Los círculos representan el caso de un solo estado de red. Los cuadrados son los datos para $\xi_0 = 5.0$, las cruces para $\xi_0 = 10.0$ y los triángulos para $\xi_0 = 20.0$. Tiempo de evolución del experimento numérico: 10000.

La Fig 5.3 muestra la probabilidad de retorno al origen (P_{s_0}) como función de η_2 , para un tiempo de evolución igual a 10000 (unid. arb.). Evidentemente en este caso el sitio de partida s_0 coincide con el de llegada s_1 ($s_0 = 0$). En la figura se presentan los casos de redes con dos estados y también el caso de una red que posee un solo estado. Para este último caso la máxima probabilidad se obtiene cuando el η_2 es 0.5, es decir cuando el sistema no tiene dirección privilegiada. Cuando existe un sentido de movimiento privilegiado la probabilidad de retorno al origen disminuye; las partículas tienden a moverse en el sentido fijado por el bias y por lo tanto su regreso al origen se hace menos probable.

Cuando la red tiene dos estados la situación cambia, al menos en forma importante cuando el bias en el estado 2 direcciona el movimiento en el sentido opuesto al del estado 1. La existencia de dos estados cuya transición entre ellos está determinada por la dinámica propuesta induce a un mejoramiento en la respuesta del sistema respecto al medio que sólo posee un estado para un dado valor de η_2 . Este se debe a que las partículas pueden pasar desde un estado menos favorable a otro más favorable para el retorno al sitio en cuestión. A medida que aumentamos la intensidad ξ_0 la respuesta mejora, es decir aumenta la probabilidad de retorno al origen. Si seguimos aumentando la intensidad de ruido, P_{s_0} comienza a disminuir nuevamente.

La explicación a este fenómeno puede darse en términos de lo discutido anteriormente. A medida que aumenta el número de transiciones de la red el caminante tiene una mayor libertad para moverse hacia ambos lados de la red. Cuando la intensidad es grande, el ritmo de transiciones aumenta, la partícula tiene menos capacidad de movimiento en el medio, por lo tanto ella, la partícula, sólo observa transiciones de la misma. Apenas logra escaparse del origen le resulta difícil regresar al mismo.

Además puede observarse una región intermedia, pequeña (alrededor de $\eta_2 = 0.5$) donde la respuesta que presenta la red con un solo estado es mejor que la obtenida con sistema de dos estados. Para η_2 suficientemente grandes la probabilidad de retorno decrece para todas las intensidades de ruido. Esta situación es natural dado que ambos estados privilegian la misma dirección de movimiento y por lo tanto las partículas tienden a alejarse de su origen.

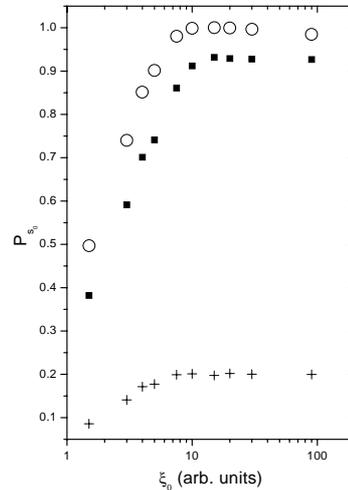


Figura 5.4: P_{s_0} vs ξ_0 . Los círculos representan los datos para $\eta_2 = 0.3$, los cuadrados para $\eta_2 = 0.5$ y las cruces para $\eta_2 = 0.9$.

La fig.5.4 presenta la P_{s_0} como función de la intensidad de ruido ξ_0 , para distintos valores de η_2 . Inicialmente las partículas se encuentran en un estado mixto y el tiempo de evolución del experimento numérico es 10000. La probabilidad de retorno al origen crece a medida que aumenta la intensidad de ruido, alcanzando una meseta para ξ_0 grandes.

La fig.5.5 presenta el número de sitios distintos visitados (Δ) como función de la intensidad de ruido ξ_0 para distintos valores de η_2 . Las partículas inicialmente estaban en el estado 1 y el tiempo de duración del experimento numérico fue de 1000. Cuando las intensidades de ruido son pequeñas no existen apreciables diferencias en el número de sitios visitados para los diferentes bias. Además este número coincide o está muy cerca del obtenido en un sistema de un solo estado con las características que posee el estado 1. La red tiene baja frecuencia de transición para intensidades de ruido pequeñas.

A medida que ξ_0 aumenta, el número de sitios visitados se reduce de una manera considerable para $\eta_2 = 0.5$ y $\eta_2 = 0.3$, pero permanece alto para $\eta_2 = 0.9$. Este hecho resulta esperado dado que a medida que η_2 crece, el movimiento en ambos estados tiene un mayor sesgo hacia una dada dirección y por lo tanto el número de sitios diferentes visitados tiende a ser alto.

Las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 muestran a Λ como función de η_2 para distintos valores de ξ_0 . El tiempo de simulación fue de 1000 y el estado inicial del sistema fue el estado 1. La fig. 5.6 muestra tres comportamientos distintos para Λ según consideremos intensidades de ruido bajas o altas. Cuando la

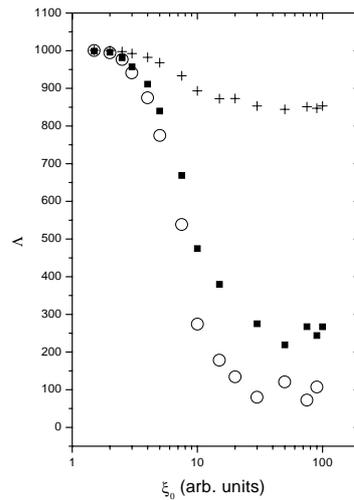


Figura 5.5: Λ vs ξ_0 . Los círculos muestran los datos para $\eta_2 = 0.3$, los cuadrados para $\eta_2 = 0.5$ y las cruces para $\eta_2 = 0.9$. El tiempo de simulación fue de 1000.

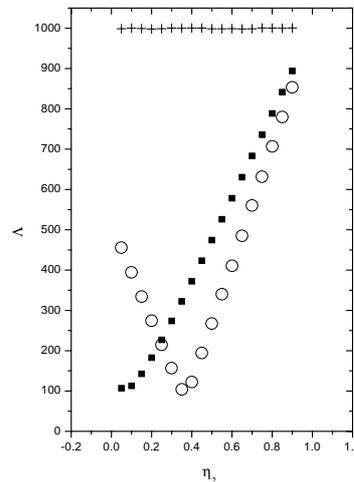


Figura 5.6: Λ vs η_2 . Las cruces representan los datos para $\xi_0 = 1.5$, los cuadrados para $\xi_0 = 10.0$ y los círculos para $\xi_0 = 100.0$.

intensidad de ruido es baja ($\xi = 1.5$) el número de sitios distintos visitados permanece casi constante y alto. Para $\xi_0 = 10$, Λ crece casi linealmente con η_2 , en tanto que para $\xi_0 = 100$ aparece un valor mínimo para Λ .

Esta última observación es corroborada mediante simulaciones complementarias, mostradas en la fig. 5.7 donde presentamos la misma situación que en la figura anterior pero con un medio con un solo estado y tres ejemplos de redes con dos estados e intensidades de ruido altas ($\xi_0 = 20, 30, 100$). Para el caso de la red con un solo estado el valor mínimo de Λ se localiza en $\eta_2 = 0.5$, el cual corresponde

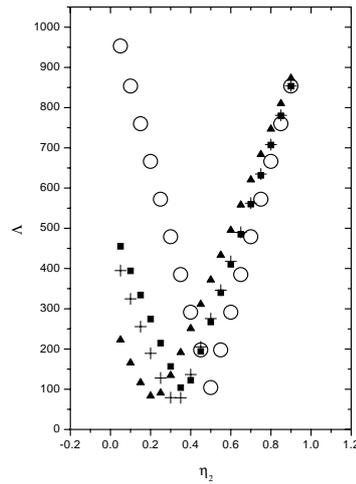


Figura 5.7: Λ vs η_2 . El resultado para una red con un solo estado está indicado por círculos. Los cuadrados representan los datos para $\xi_0 = 100.0$, las cruces para $\xi_0 = 30.0$ y los triángulos para $\xi_0 = 20.0$.

a un movimiento sin dirección privilegiada en la red. Este valor representa un punto de simetría en el sentido que un mayor o un menor valor de η_2 implica un movimiento direccionado (en un sentido o en el otro) sobre la red. En otras palabras, cambiando η_2 por $1 - \eta_2$ simplemente cambiamos el sentido de movimiento pero no el número de sitios visitados. Este hecho también explica además los crecimientos lineales a ambos lados del mínimo.

El efecto del ruido sobre un medio cambia la posición de η_2 para el cual ocurre el mínimo (η_{2Min}) respecto a la red con un solo estado. A medida que el ruido decrece (pero sigue siendo alto comparado con $\xi_0 = 1$) el η_{2Min} se corre hacia la izquierda. Sin embargo el valor del mínimo permanece prácticamente constante en todos los casos mencionados.

Para intensidades de ruido bajas la curva crece monótonamente. Esta situación se observa en la fig.5.8. A medida que ξ_0 se hace más pequeño la cantidad de sitios visitados para η_2 bajos aumenta. Este comportamiento confirma el hecho que intensidades de ruido bajas implica pocas transiciones entre los estados.

5.3.1 Conclusiones

Presentamos una generalización a los modelos expuestos en los capítulos anteriores, considerando un problema con un desorden dinámico global en el medio cuya dinámica está determinada por la contribución de una señal de tipo determinista y otra estocástica.

Dada la complejidad teórica que subyace en este problema, sólo realizamos cálculos numéricos para obtener información del mismo. Para ello supusimos un medio con dos estados, uno de los cuales (el estado *standard*) está caracterizado por ser un estado altamente asimétrico. Los parámetros de prueba

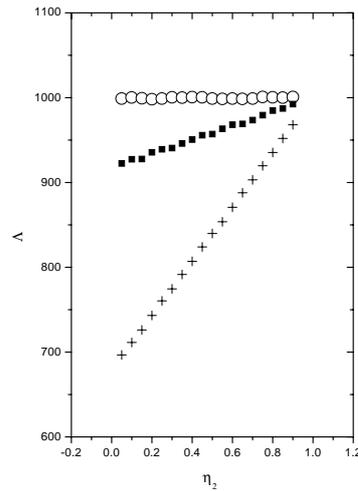


Figura 5.8: Λ vs η_2 . Los círculos representan los datos para $\xi_0 = 1.5$, los cuadrados para $\xi_0 = 3.0$ y las cruces para $\xi_0 = 5.0$.

para este trabajo fueron la intensidad de ruido de la señal estocástica (ξ_0) y bias en el otro estado del medio (η_2).

Observamos tres respuestas del sistema. El tiempo medio de primer pasaje ($MFPT$), probabilidad de retorno a un dado sitio de red (P_{s_0}) y el número de sitios distintos visitados (Λ).

Uno de los hechos más relevantes en estos sistemas es la observación de un fenómeno doblemente resonante cuando el $MFPT$ y la P_{s_0} se grafican como función de la intensidad de ruido. Este fenómeno se observa cuando los movimientos en cada uno de los estados son marcadamente opuestos. En particular un medio con dos estados mejora la P_{s_0} respecto a sistemas que sólo poseen un estado cuando. Cuando las tendencias en el movimiento de las partículas en ambos estados son similares, entonces el comportamiento de P_{s_0} tiende al observado para un medio estacionario. La influencia de la señal ruidosa deja de tener importancia en este caso.

El número de sitios distintos visitados es fuertemente afectado según los medios estén gobernados por intensidades de ruido altas o bajas. Para intensidades altas encontramos que el Λ presenta un valor mínimo como función de η_2 . El valor de η_2 donde ocurre el mínimo en Λ se corre hacia valores más pequeños cuando la intensidad de ruido disminuye. Por debajo de un dado ξ_0 dicho efecto desaparece y el comportamiento de Λ como función de η_2 se vuelve monótonamente creciente. Estas características del sistema marcan que para ruidos intensos el medio tiende a comportarse como si tuviera un solo estado. Las intensidades bajas indican que la transición entre los medios es poco frecuente y por lo tanto las partículas viven en un solo estado por un período de tiempo prolongado.

Capítulo 6

Procesos de difusión superficial mediada por volumen

En los capítulos anteriores estudiamos el problema de transporte de partículas en medios unidimensionales. La característica principal de estos medios fue que ellos no eran medios estacionarios, sino que presentaban cambios de estado gobernadas por diferentes distribuciones temporales. Estas transiciones podían afectar al medio como un todo o en algunas regiones del mismo. Analizamos los procesos de transporte en estos sistemas al aplicárseles diferentes tipos de dinámicas de cambio de estado.

En este capítulo iniciaremos el estudio de la difusión de partículas en medios tridimensionales acotados con diversos tipos de fronteras. Abordaremos el problema de transporte sobre superficies limitadas por el volumen donde se desarrolla mayoritariamente el movimiento y lo caracterizaremos mediante distintas cantidades y parámetros físicos de interés en este tipo de problemas.

En una primera etapa de nuestro estudio consideraremos medios seminfinitos con una frontera plana sobre cuya superficie se estudia el movimiento de las partículas. Dicho fenómeno se conoce como *difusión superficial mediada por volumen*. Estudiaremos este problema desde dos puntos de vista; mediante la formulación de *ecuaciones maestras* y a través de la teoría de las caminatas aleatorias de tiempo continuo *CTRW* (Continuous Time Random Walks).

6.1 Introducción

La adsorción de moléculas sobre una interfaz es un tema de gran importancia en áreas tales como la ciencia de superficies [87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96], además de un gran número de tecnologías emergentes [89, 97]. El proceso de adsorción en interfaces sólidos-líquidos se manifiesta, por ejemplo, en varios contextos biológicos los cuales involucran deposición de proteínas en soluciones [98, 99, 100], o fusión de macromoléculas sintéticas [101, 102, 103, 104] o en la manufactura de mono y multicapas.

Estudios experimentales sobre moléculas [91, 92, 93], proteínas [95, 96, 110] y polímeros sintéticos [94, 96] confinados en interfaces, han permitido identificar diferentes formas o tipos de movimientos

traslacionales sobre superficies. Una de ellas es la *autodifusión* en superficie de moléculas individuales, la cual ha sido investigada a través de diferentes métodos [90, 96, 110]. La autodifusividad medida en interfaces líquido-sólido son más pequeñas que los valores medidos en volumen [110] y similares a los valores en volumen para los casos de interfaces líquido-gas [96].

Una segunda clase de movimiento que se manifiesta especialmente en una interface del tipo líquido-fluido es la *viscoelasticidad superficial*. Las superficies adsorbentes poseen propiedades de elasticidad y viscosidad, las cuales gobiernan la dinámica de las ondas superficiales de densidad. La cinética de relajación de estos procesos ha sido intensamente estudiados en forma experimental [91, 93, 93], mediante mediciones directa de viscoelasticidad [91] y estudios de dispersión sobre superficies [90, 111, 112], como así también teóricamente [87, 88, 111, 112] dando origen a diversos estudios en esta materia.

Otro mecanismo de difusión sobre superficies es llamado *difusión superficial mediada por volumen*. Este mecanismo se origina, por lo general, en interfaces que separan una fase líquida que ocupa una cierta región en el espacio y otra fase superficial la cual puede ser sólida, líquida o gaseosa. Cuando la especie adsorbida es soluble en el volumen líquido, tiene lugar un proceso de adsorción y desprendimiento o *desorción* desde la superficie. Este fenómeno genera un desplazamiento superficial dado que las partículas que logran despresnderse desde la superficie experimentan una caminata aleatoria en el volumen para después ser readsorbidas nuevamente en alguna parte de la interfaz. Cuando este proceso se repite continuamente da origen a una *difusión efectiva* de las partículas sobre la superficie.

A continuación se propone un modelo para describir el proceso de difusión superficial mediado por volumen contemplando la posibilidad de desplazamientos sobre las interfaz.

6.2 Modelo de adsorción - desorción

6.2.1 Descripción del modelo

Consideremos una partícula que realiza una caminata aleatoria en una red cúbica simple semiinfinita limitada por una interfaz plana. La posición del caminante está definida por el vector \vec{r} cuyas componentes se denotan por números enteros n, m, l correspondientes a las direcciones x, y y z respectivamente.

Los desplazamientos en las direcciones x e y poseen invariancia traslacional y no están acotados. El movimiento en la dirección z va desde $z = 1$ a infinito, siendo el plano $z = 1$ la mencionada interfaz.

6.2.2 Análisis teórico

La probabilidad condicional que el caminante se encuentre en la posición (n, m, l) al tiempo t dado que él ocupaba la posición $(0, 0, l_0)$ a $t = 0$ es $P(n, m, l; t/n, m, l_0, t = 0) = P(n, m, l; t)$. Esta cantidad satisface el siguiente conjunto de ecuaciones maestras:

$$\begin{aligned} \dot{P}(n, m, l; t) &= \gamma_p P(n, m, l + 1; t) - \delta_p P(n, m, l; t) + \\ &\alpha_p^1 [P(n - 1, m, l; t) + P(n + 1, m, l; t) - 2P(n, m, l; t)] + \\ &\beta_p^1 [P(n, m - 1, l; t) + P(n, m + 1, l; t) - 2P(n, m, l; t)], \quad l = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{P}(n, m, l; t) &= \gamma_p P(n, m, l + 1; t) + \delta_p P(n, m, l - 1; t) - 2\gamma_p P(n, m, l; t) + \\
 &\quad \alpha_p [P(n - 1, m, l; t) + P(n + 1, m, l; t) - 2P(n, m, l; t)] + \\
 &\quad \beta_p [P(n, m - 1, l; t) + P(n, m + 1, l; t) - 2P(n, m, l; t)], \quad l = 2 \\
 \dot{P}(n, m, l; t) &= \gamma_p [P(n, m, l + 1; t) + P(n, m, l - 1; t) - 2P(n, m, l; t)] + \\
 &\quad \alpha_p [P(n - 1, m, l; t) + P(n + 1, m, l; t) - 2P(n, m, l; t)] + \\
 &\quad \beta_p [P(n, m - 1, l; t) + P(n, m + 1, l; t) - 2P(n, m, l; t)], \quad l \geq 3,
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

donde $\dot{P}(n, m, l; t)$ representa la derivada temporal de la probabilidad $P(n, m, l; t)$. Además α_p , β_p y γ_p son las frecuencias o ritmos de salto en las direcciones x , y y z respectivamente; α_p^1 y β_p^1 son las frecuencias en las direcciones x e y en el plano $z = 1$ y δ_p representa la frecuencia de desorción desde dicho plano.

Las frecuencias de salto se pueden expresar de la siguiente manera

$$f_p = \frac{1}{p} f, \tag{6.2}$$

donde el primer factor de esta ecuación ($\frac{1}{p}$) representa la probabilidad espacial de realizar un salto hacia un determinado sitio de la red. Esta probabilidad está determinada por dos procesos *independientes*, la probabilidad de saltar en una dada *dirección* y una vez definida ésta resta establecer el *sentido* de salto. Entonces $\frac{1}{p}$ se puede escribir como

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{V} \frac{1}{S} \tag{6.3}$$

donde V tiene en cuenta el grado de libertad espacial y S el sentido de salto una vez elegida la dirección del mismo. Por ejemplo para una partícula que se encuentra en una posición cualquiera n, m, l del volumen, ésta tiene 3 direcciones posibles de salto o sea $V = 3$. Una vez elegida la dirección de salto, entonces tiene que definir el sentido de salto $S = 2$ (derecha o izquierda, arriba o abajo, adelante o atrás). Por lo tanto en este caso $\frac{1}{p}$ es igual a $\frac{1}{6}$. Es importante señalar que esta forma de determinar el factor $\frac{1}{p}$ supone que el espacio es *simétrico*, es decir no existe dirección privilegiada. Cuando existe asimetría en el espacio, la ec. (6.3) debe ser modificada. El modelo que analizaremos supone *simetría espacial*.

El segundo factor de la ec. (6.2) (f) representa la frecuencia *temporal* de salto. Por ejemplo la frecuencia temporal de desorción es $f = \delta$, la frecuencia temporal en la dirección x en el volumen es $f = \alpha$, la frecuencia temporal en la dirección x sobre el plano $z = 1$ es $f = \alpha^1$ y así con el resto de las frecuencias temporales.

Tomando la transformada de Fourier con respecto a las variables x e y y la transformada de Laplace respecto a la variable t obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones

$$\begin{aligned}
 sG(k_x, k_y, l; s) - P(k_x, k_y, l, t = 0) &= \gamma_p G(k_x, k_y, l + 1; s) - \delta_p G(k_x, k_y, l; s) + \\
 &\quad A^1(k_x, k_y)G(k_x, k_y, l; s), \quad l = 1 \\
 sG(k_x, k_y, l; s) - P(k_x, k_y, l, t = 0) &= A(k_x, k_y) G(k_x, k_y, l; s) + \delta_p G(k_x, k_y, l - 1; s) +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \gamma_p G(k_x, k_y, l+1; s) - 2\gamma_p G(k_x, k_y, l; s), \quad l = 2 \\
sG(k_x, k_y, l; s) - P(k_x, k_y, l, t = 0) &= A(k_x, k_y) G(k_x, k_y, l; s) + \gamma_p [G(k_x, k_y, l-1; s) + \\
& \gamma G(k_x, k_y, l+1; s) - 2\gamma_p G(k_x, k_y, l; s)], \quad l \geq 3
\end{aligned} \tag{6.4}$$

Hemos usado las siguientes definiciones:

$$\begin{aligned}
G(k_x, k_y, l; s | 0, 0, l_0; t = 0) &= \int_0^\infty e^{-st} \sum_{n, m, -\infty}^\infty e^{k_x n + k_y m} P(n, m, l; t) dt \\
&= L \left[\sum_{n, m, -\infty}^\infty e^{k_x n + k_y m} P(n, m, l; t) \right]
\end{aligned} \tag{6.5}$$

y

$$A(k_x, k_y) = 2\alpha_p [\text{Cos}(k_x) - 1] + 2\beta_p [\text{Cos}(k_y) - 1] \tag{6.6}$$

$$A^1(k_x, k_y) = 2\alpha_p^1 [\text{Cos}(k_x) - 1] + 2\beta_p^1 [\text{Cos}(k_y) - 1] \tag{6.7}$$

La ec. (6.4) puede expresarse en notación matricial de la siguiente manera

$$[s\tilde{I} - \tilde{H}] \tilde{G} = \delta_{ll_0} = \tilde{I}_{ll_0} \tag{6.8}$$

donde δ_{ll_0} es la delta de Kronecker y la matriz cuadrada \tilde{G} tiene componentes:

$$\tilde{G}_{ll_0} = [G[k_x, k_y, l; s | n, m, l_0; t_0]], \tag{6.9}$$

\tilde{I} es la matriz identidad y \tilde{U} es una matriz tridiagonal con la siguiente característica:

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} -\delta_p + A^1 & \gamma_p & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \delta_p & C & \gamma_p & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \gamma_p & C & \gamma_p & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \gamma_p & C & \gamma_p & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_p & C & \gamma_p & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots \end{pmatrix},$$

el parámetro C está definido como:

$$C = -2\gamma_p + A(k_x, k_y). \tag{6.10}$$

Es importante resaltar que la matriz \tilde{H} es infinita. Con el propósito de encontrar una solución a la ec. (6.8), descomponemos la matriz \tilde{H} en las siguientes matrices:

$$\tilde{H} = A(k_x, k_y)\tilde{I} + \tilde{H}_0 + \tilde{H}_1 + \tilde{H}_2 \tag{6.11}$$

donde

$$\tilde{H}_0 = \begin{pmatrix} -2\gamma_p & \gamma_p & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \gamma_p & -2\gamma_p & \gamma_p & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \gamma_p & -2\gamma_p & \gamma_p & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \gamma_p & -2\gamma_p & \gamma_p & 0 & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots \end{pmatrix},$$

$$(\tilde{H}_1)_{ij} = \Delta_1 \begin{cases} 1 & \text{si } i = j = 1 \\ 0 & \text{en el resto} \end{cases}$$

$$(\tilde{H}_2)_{ij} = \Delta_2 \begin{cases} 1 & \text{si } i = 1 \text{ y } j = 2 \\ 0 & \text{en el resto} \end{cases}$$

y

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= -\delta_p - [-2\gamma_p + A(k_x, k_y) - A^1(k_x, k_y)], \\ \Delta_2 &= \delta_p - \gamma_p. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Por otro lado definiendo

$$\begin{aligned} \tilde{G}^0 &= [s\tilde{I} - (A(k_x, k_y)\tilde{I} + \tilde{H}_0)]^{-1} \\ \tilde{G}^1 &= [s\tilde{I} - (A(k_x, k_y)\tilde{I} + \tilde{H}_0 + \tilde{H}_1)]^{-1} \end{aligned} \quad (6.13)$$

y observando que una solución formal de la ec. (6.8) es

$$\tilde{G} = [s\tilde{I} - \tilde{H}]^{-1}, \quad (6.14)$$

se puede mostrar que aplicando reiteradamente la fórmula de Dyson (Apéndice B) se obtienen los siguientes resultados

$$\tilde{G}_{ll_0} = \tilde{G}_{ll_0}^0 + \frac{\Delta_2 \tilde{G}_{l_2}^1 \tilde{G}_{1l_0}^1}{1 - \Delta_2 \tilde{G}_{1_2}^1}, \quad (6.15)$$

$$\tilde{G}_{ll_0}^1 = \tilde{G}_{ll_0}^0 + \frac{\Delta_1 \tilde{G}_{l_1}^0 \tilde{G}_{1l_0}^0}{1 - \Delta_1 \tilde{G}_{1_1}^0}. \quad (6.16)$$

La expresión para $\tilde{G}_{ll_0}^0$ puede ser obtenida por métodos convencionales (Apéndice C).

La expresión que resulta es

$$G_{ll_0}^0(t) = e^{2\gamma_p t} (I_{j-j_0}(2\gamma_p t) - I_{j+j_0}(2\gamma_p t)). \quad (6.17)$$

La matriz \tilde{G} contiene toda la información estadística que caracteriza al proceso en estudio. A continuación se presentan dos magnitudes físicas importantes, las cuales son deducidas a partir de la mencionada matriz y que son de interés desde el punto de vista experimental.

La primera de ellas es la probabilidad que la partícula se encuentre en el plano $z = 1$ al tiempo t dado que se hallaba en $(0, 0, l = 1)$ al tiempo $t = 0$, $P(z = 1, t)$, la cual se obtiene evaluando el elemento de matriz \tilde{G}_{11} en $k_x = k_y = 0$ y hallando la antitransformada de Laplace. La expresión correspondiente para $P(z = 1, s)$ es

$$P(z = 1, s) = \tilde{G}_{11}|_{k_x=k_y=0} = \frac{N_{P(z=1,s)}}{D_{P(z=1,s)}} \quad (6.18)$$

donde

$$\begin{aligned} N_{P(z=1,s)} &= \gamma_p (2\gamma_p + s - \sqrt{s(4\gamma_p + s)}) \\ D_{P(z=1,s)} &= \gamma_p s (2\gamma_p + s - \sqrt{s(4\gamma_p + s)}) + \\ &\quad \delta_p (\gamma_p(\sqrt{s(4\gamma_p + s)} - 3s) + s(\sqrt{s(4\gamma_p + s)} - s)). \end{aligned} \quad (6.19)$$

La ec. (6.18) establece que la probabilidad de hallar a una partícula sobre el plano $z = 1$ es una función que sólo depende de las *frecuencias de salto* de adsorción (γ_p) y de desorción (δ_p) y es independiente de las frecuencias de salto en las direcciones paralelas a dicho plano. En particular si δ_p es igual a 0 o sea no existe desorción, dicha probabilidad se reduce a la siguiente expresión

$$P(z = 1, s) = \frac{1}{s}, \quad (6.20)$$

cuya antitransformada de Laplace es $P(z = 1, t) = 1$, resultado esperado dado que la partícula permanecerá en el plano $z = 1$ para todo tiempo.

Otra magnitud de interés es la varianza ($\langle r^2 \rangle$) de la distribución de probabilidad al tiempo t sobre la superficie [82],[83], la cual mide la dispersión de las partículas sobre el plano. Cuando $P(m, n, l = 1; t | 0, 0, l_0 = 1; t = 0)$ es conocida, la varianza se calcula como:

$$\langle r^2(t) \rangle = \sum_{m,n=-\infty}^{\infty} P(m, n, l = 1; t | 0, 0, l_0 = 1; t = 0)(m^2 + n^2) \quad (6.21)$$

Para obtener esta expresión hemos supuesto propiedades de simetría a lo largo de los ejes x e y , $\langle x(t) \rangle = \langle y(t) \rangle = 0$.

La transformada de Laplace de la varianza $\langle r^2(s) \rangle = L(\langle r^2(t) \rangle)$ puede encontrarse de la siguiente manera

$$\langle r^2(s) \rangle = -\left[\frac{\partial^2}{\partial k_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial k_y^2} \right] [\tilde{G}_{11}] |_{k_x=k_y=0} \quad (6.22)$$

Usando las ecs. (6.14) - (6.22) el resultado es el cociente de funciones en s :

$$\langle r^2(s) \rangle = \frac{N_1(s) + N_v(s)}{D(s)} \quad (6.23)$$

con

$$N_1(s) = 4\gamma_p^2(\alpha_p^1 + \beta_p^1)(\sqrt{s(4\gamma_p + s)}(2\gamma_p^2 + 4\gamma_p s + s^2) - s(4\gamma_p + s)(2\gamma_p + s)) \quad (6.24)$$

$$N_v(s) = [4\delta_p\gamma_p(\alpha_p + \beta_p)][2\gamma_p^3 - 3\gamma_p^2(\sqrt{s(4\gamma_p + s)} - 3s) - s^2(\sqrt{s(4\gamma_p + s)} - s) - 2\gamma_p s(2\sqrt{s(4\gamma_p + s)} - 3s)] \quad (6.25)$$

$$\begin{aligned} D(s) &= \sqrt{s(4\gamma_p + s)} (\gamma_p s(2\gamma_p + s - \sqrt{s(4\gamma_p + s)}) \\ &\quad + \delta_p(\gamma_p(\sqrt{s(4\gamma_p + s)} - 3s) + s(\sqrt{s(4\gamma_p + s)} - s)))^2. \end{aligned} \quad (6.26)$$

A continuación analizaremos algunos límites para estas ecuaciones. Cuando δ es igual a cero, es decir cuando no existe desorción desde el plano $z = 1$, la ec. (6.23) se reduce a la siguiente expresión

$$\langle r^2(s) \rangle = 2(\alpha_p + \beta_p) \frac{1}{s^2}, \quad (6.27)$$

cuya antitransformada de Laplace es

$$\langle r^2(t) \rangle = 2(\alpha_p + \beta_p) t, \quad (6.28)$$

es decir la distancia cuadrática media crece linealmente con el tiempo. Esto es, el movimiento que sigue el sistema cuando $\delta = 0$ es difusivo normal (Apéndice E).

Para estudiar el comportamiento asintótico de la cantidad $\langle r^2(t) \rangle$ (cuando $\delta \neq 0$) para t grandes, reescribimos esta expresión de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \langle r^2(s) \rangle = & \frac{4\gamma_p \delta_p (\alpha_p + \beta_p)}{s(\sqrt{s(4\gamma_p + s)}(2\delta_p^2 + 2s(\gamma_p + \delta_p) + s^2) + s(s + 4\gamma_p)(s + 2\delta_p))} + \\ & \frac{4\gamma_p (\alpha_p^1 + \beta_p^1)}{s(\sqrt{s(4\gamma_p + s)}(2\gamma_p - \delta_p)\delta_p + 2s\gamma_p^2 - 2s\gamma_p\delta_p + (s + 2\gamma_p)\delta_p^2)}. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Tomando el límite de s a cero (o sea t tendiendo a ∞) se tiene que

$$\langle r^2(s) \rangle \rightarrow \frac{\sqrt{\gamma_p} (\alpha_p + \beta_p)}{\delta_p} \frac{1}{s^{\frac{3}{2}}} + \frac{2\gamma_p (\alpha_p^1 + \beta_p^1)}{\delta_p^2} \frac{1}{s}. \quad (6.30)$$

Aplicando los teoremas tauberianos (Apéndice D) a esta expresión se obtiene el siguiente resultado

$$\langle r^2(t) \rangle \rightarrow \frac{\sqrt{\gamma_p}}{\delta_p} \frac{(\alpha_p + \beta_p)}{\Gamma[3/2]} t^{\frac{1}{2}}, \quad (6.31)$$

por lo tanto en el régimen asintótico el movimiento sobre la superficie está descrito por un proceso subdifusivo (Apéndice E), es decir $\langle r^2 \rangle$ no crece linealmente con el tiempo, sino que lo hace con una potencia menor que 1. En este caso el exponente es 0.5. En general cuando $\langle r^2 \rangle$ no crece linealmente con el tiempo, el proceso difusivo recibe el nombre de *difusión anómala*. Cuando dicho exponente es mayor que 1 el proceso es *superdifusivo*, cuando el exponente es menor que 1 el proceso es *subdifusivo*.

6.2.3 El esquema de Caminatas Aleatorias de Tiempo Continuo (CTRW)

En esta sección trataremos el problema mediante la aproximación de *CTRW* para el caso en que $\alpha^1 = \beta^1 = 0$.

Sea $\Psi(\vec{r}, \vec{r}^l; t)$ la densidad de tiempo de espera definida como la densidad de probabilidad que una transición desde la posición \vec{r}^l a la posición \vec{r} ocurra entre un tiempo t y $t + dt$ dado que el caminante arribo a \vec{r} a $t = 0$. Suponemos invariancia traslacional, es decir

$$\Psi(\vec{r}, \vec{r}^l; t) = \Psi(\vec{r} - \vec{r}^l; t) \quad (6.32)$$

para todo \vec{r} y \vec{r}' .

La probabilidad condicional que la partícula esté en la posición \vec{r} al tiempo t dado que estaba en $\vec{r}' = \vec{0}$ a $t = 0$, $P(\vec{r}, t / \vec{r}' = \vec{0}, t = 0)$, puede ser encontrada mediante una transformación al espacio de Laplace - Fourier (Apéndice E). La expresión que se obtiene en dicho espacio es:

$$P(\vec{k}, s / \vec{r}' = \vec{0}; t = 0) = \frac{1}{1 - \tilde{\Psi}(\vec{k}, s)} \frac{1 - \tilde{\Psi}(u)}{s} \quad (6.33)$$

donde $\tilde{\Psi}(\vec{k}, s)$ es la transformada de Laplace - Fourier de $\Psi(\vec{r}, t)$ y $\tilde{\Psi}(s) = \sum_{\vec{r}} \Psi(\vec{k}; s) = \Psi(\vec{k} = \vec{0}, s)$ es la transformada de Laplace de la probabilidad de transición total. La suma se toma sobre toda la red. La normalización de $P(\vec{r}, t / \vec{r}' = \vec{0}, t = 0)$ para todo el tiempo t se obtiene de la ec. (6.33) en un modo directo:

$$\sum_{\vec{r}} P(\vec{r}, t / \vec{r}' = \vec{0}; t = 0) = L^{-1}(\tilde{P}(\vec{k} = \vec{0}, s / \vec{r}' = \vec{0}, t = 0)) = L^{-1}\left(\frac{1}{s}\right) = 1 \quad (6.34)$$

La normalización implica que el caminante se encuentra en algún lugar de la red. Sin embargo si evaluamos la probabilidad que el caminante se encuentre en un subespacio de esta red, la condición de normalización deja de cumplirse.

A continuación consideraremos las sucesivas visitas del caminante al plano $z = 1$ [84] definidas en el punto anterior y la posibilidad que éstas puedan identificarse como un proceso *CTRW* sobre dicho plano.

Para ello definimos una densidad de tiempos de pausa apropiada para las transiciones de un solo salto, $\Psi_{plano}(\vec{r}, \vec{r}'; t)$ donde \vec{r} y \vec{r}' son dos vectores bidimensionales sobre el plano, es decir $\vec{r} = (m, n)$ y $\vec{r}' = (m', n')$. La transición entre los vectores \vec{r} y \vec{r}' debe ser realizada sin visitas al plano en el intervalo $(0, t)$. Esta condición asegura que el proceso sea de un solo salto entre los mencionados vectores. Recordemos que esta densidad de tiempo de pausa es la densidad de probabilidad de que el caminante arribe a \vec{r} entre t y $t + dt$ habiendo arribado a \vec{r}' a $t = 0$. Es obvio que esta transición no será instantánea dado que el *tiempo de vuelo* a través del volumen no puede ser despreciado. Para ser consistente con la teoría *CTRW* ([2]) debemos añadir el tiempo de adsorción en \vec{r}' con el tiempo de vuelo hasta arribar a \vec{r} y definiendo de esta manera a la suma de estas cantidades como el tiempo de pausa en \vec{r}' . De este modo, la probabilidad sobre el plano se conserva y las transiciones se vuelven *instantáneas*. Este hecho fué señalado por Alemany [85] para la superdifusividad en sistemas acoplados de *CTRW* (Caminatas de Levy).

A continuación procedemos a construir la densidad de tiempo de pausa en el plano $z = 1$, teniendo en cuenta las hipótesis arriba mencionadas. En primer lugar notamos que si el caminante llega a $(m', n', 1)$ a $t = 0$, la densidad de probabilidad de que se desorba entre t' y $t' + dt'$ mediante un salto a $(m', n', 2)$ es $\delta \text{Exp}(-\delta t') dt'$. Definiendo $q[(m, n, 2), t; (m', n', 2), t']$ como la probabilidad que el caminante esté en la posición $(m, n, 2)$ al tiempo t dado que estaba en $(m', n', 2)$ al tiempo t' sin haber realizado visita alguna al plano $z = 1$ en el intervalo temporal (t', t) , podemos encontrar la densidad de probabilidad de alcanzar $(m, n, 1)$ por primera vez entre los tiempos t y $t + dt$ dado que el caminante estaba en

$(m', n', 2)$ al tiempo t'

$$f(m, n, 1, t; m', n', 2, t') = \gamma_p q((m, n, 2), t; (m', n', 2), t') \quad (6.35)$$

Finalmente la probabilidad de alcanzar $(m, n, 1)$ por primera vez entre t y $t + dt$ dado que el caminante estaba en $(m', n', 1)$ a $t = 0$ sin haber realizado visitas al plano en el intervalo $(0, t)$ es:

$$f((m, n, 1), t; (m', n', 1), 0) = \int_0^t [\gamma_p q(m, n, 2), t; (m', n', 2), t'] \delta_p \exp(-\delta_p t') dt' \quad (6.36)$$

La función $f((m, n, 1), t; (m', n', 1), t')$ coincide exactamente con la densidad de tiempos de pausa $\Psi(\vec{r}, \vec{r}'; t)$ donde $\vec{r} = (m, n)$ y $\vec{r}' = (m', n')$. Dado que supusimos invariancia traslacional en las direcciones x e y , la función q sólo depende de $(m - n)$ and $(m' - n')$. Eligiendo al punto $(0, 0)$ como la condición inicial de nuestro proceso, obtenemos

$$\Psi_{plano}(m, n, t) = \int_0^t [\gamma q(m, n, 2), t; (0, 0, 2), t'] \delta \exp(-\delta t') dt' \quad (6.37)$$

La función $q((m, n, 2), t; (0, 0, 2), t')$ se obtiene por medio del método de las imágenes asumiendo al plano $= 1$ como absorbente

$$\begin{aligned} q(m, n, 2), t; (0, 0, 2), t' &= (\exp(-2\alpha_p t) I_m(2\alpha_p t)) \\ &\quad (\exp(-2\beta_p t) I_n(2\beta_p t)) \\ &\quad (\exp(-2\gamma_p t) I_0(2\gamma_p t) - \exp(-2\gamma_p t) I_2(2\gamma_p t)) \end{aligned} \quad (6.38)$$

Las ecuaciones (6.37) y (6.38) nos permiten construir la *probabilidad normalizada* de la *CTRW* en el plano $z = 1$

$$P^{norm}(\vec{r}, t/\vec{r} = \vec{0}, t = 0) = L^{-1} F^{-1} \left(\frac{1}{1 - \Psi_{plano}(\vec{k}, s)} \right) \left(\frac{1 - \Psi_{plano}(s)}{s} \right) \quad (6.39)$$

donde

$$\Psi_{plano}(\vec{k}, s) = \gamma_p \left(\frac{1}{2\gamma_p^2} \right) (s + 2\gamma_p + A(k_x, k_y) - \sqrt{(s + 2\gamma_p + A(k_x, k_y))^2 - (2\gamma_p)^2}) \frac{\delta_p}{s + \delta_p} \quad (6.40)$$

y $\Psi_{plano}(s) = \Psi_{plano}(\vec{k} = \vec{0}, s)$ Aquí se ha tomado que $\vec{r} = (m, n)$; $\vec{k} = (k_x, k_y)$ y la función $A(k_x, k_y)$ está definida por la ecuación (6.6). La ecuación (6.40) muestra una densidad de tiempo de pausa *acoplada* cuyo primer momento temporal es $\langle t \rangle \rightarrow \infty$. Las expresiones para la transformada de Fourier - Laplace de $P^{norm}(\vec{r}, t/\vec{r} = \vec{0}, t = 0)$ pueden ser obtenidas de las ecuaciones (6.39) and (6.40).

$$P^{norm}(\vec{k}, s|\vec{r} = \vec{0}, t = 0) = \frac{N^{Norm}(s)}{D^{Norm}(s)} \quad (6.41)$$

donde

$$\begin{aligned} N^{Norm}(s) &= \frac{1}{s} (2\gamma_p (s + \delta_p) - \delta_p (s + 2\gamma_p - \sqrt{u(s + 4\gamma_p)})) \\ D^{Norm}(s) &= 2\gamma_p (s + \delta_p) - \delta_p (s + 2\gamma_p + A(k_x, k_y) - \\ &\quad \sqrt{(s + 2\gamma_p + A(k_x, k_y))^2 - (2\gamma_p)^2}) \end{aligned} \quad (6.42)$$

La varianza correspondiente a la probabilidad normalizada P^{norm} en el espacio de Laplace es:

$$\langle r^2(s) \rangle^{norm} = 2\delta_p (\alpha_p + \beta_p) \left(\frac{2\gamma_p + s - \sqrt{s(s+4\gamma_p)}}{2\gamma_p s + \delta_p \sqrt{s(s+4\gamma_p)} - s} s \sqrt{s(s+4\gamma_p)} \right) \quad (6.43)$$

El comportamiento asintótico para tiempos grandes es

$$\langle r^2(t) \rangle^{norm} \rightarrow (\alpha_p + \beta_p) t, \quad (6.44)$$

la difusión normal se debe al caracter de acople de la densidad de tiempo de pausa y su primer momento temporal infinito.

Como un subproducto importante de la aproximación antes expuesta, presentamos la evaluación de la probabilidad de la primer visita al plano $z = 1$. Si un caminante, inicialmente en el punto $(0, 0, 1)$ se desorbe y comienza una caminata a través del volumen, la densidad de probabilidad de que regrese al plano $z = 1$ para el tiempo t y $t + dt$, $f_{ret}(t)$ es

$$f_{ret}(t) = L^{-1}[\Psi_{plano}(s)] = L^{-1}[\Psi_{plano}(\vec{k} = \vec{0}, s)] \quad (6.45)$$

De la ec. (6.40) obtenemos la siguiente expresión para la transformada de Laplace de la densidad de primer retorno

$$\Psi_{plano}(s) = \left(\frac{\delta_p}{2\gamma_p} \right) \left(\frac{1}{s + \delta_p} \right) (2\gamma_p + s - \sqrt{s(s+4\gamma_p)}) \quad (6.46)$$

De la ec. (6.46) es posible obtener dos resultados importantes. El primero de ellos indica que un caminante ciertamente regresa al plano $z = 1$

$$\int_0^\infty f_{ret}(t) dt = \Psi_{plano}(s=0) = 1 \quad (6.47)$$

En segundo lugar el comportamiento asintótico de la densidad de primer retorno para tiempos grandes es

$$f_{ret}(t) \rightarrow \left(\frac{1}{\sqrt{\gamma_p} \Gamma[\frac{1}{2}]} \right) \frac{1}{t^{\frac{3}{2}}} \quad (6.48)$$

El tiempo medio de primer retorno al plano es infinito como podemos observar a partir de la ecuación anterior.

6.2.4 Descripción del algoritmo de simulación numérica

La teoría antes desarrollada fue comparada con simulaciones numéricas de Monte Carlo. El algoritmo básicamente genera la evolución de una partícula sobre una red cúbica simple durante un período de tiempo. Inicialmente la partícula se encuentra en el origen del sistema de referencia. A un dado tiempo, determinado por una distribución de tiempos de espera, ésta efectúa un salto hacia algunas de las direcciones permitidas. Los saltos que realiza la partícula son a primeros vecinos. De este modo se genera la caminata a través de la red.

Cuando el caminante regresa a la superficie donde se analiza su movimiento, se determina la posición que éste ocupa a partir de ese instante de tiempo y se contabiliza su estadía en el plano. Este procedimiento continúa durante todo el intervalo de tiempo en que ocurre la simulación. El algoritmo se repite un número suficiente de veces, a fin de obtener la estadística para calcular la $P(z = 1, t)$ y $\langle r^2(t) \rangle$.

La probabilidad de hallar a la partícula en el plano de estudio al tiempo t ($P(z = 1, t)$) se calcula haciendo el cociente entre el número de veces que el caminante estuvo en el plano al tiempo t dividido por el número total de partículas que realizaron la evolución. En tanto que la distancia cuadrática media resulta ser igual a la suma sobre todas las distancias posibles del producto entre la probabilidad de estar sobre el plano y a la distancia correspondiente al tiempo t por la distancia al origen elevada al cuadrado.

6.3 Resultados y Discusiones

La teoría desarrollada fue cotejada con simulaciones numéricas de Monte Carlo. Los resultados obtenidos son mostrados en las siguientes figuras. Estas gráficas fueron obtenidas promediando los resultados a través de 2×10^6 realizaciones y manteniendo fijos los siguientes parámetros: $\alpha = \beta = \gamma = 1$, en tanto que en la mayoría de los casos estudiados se supuso que el desplazamiento de las partículas a través de la superficie se debía exclusivamente a la caminatas de éstas por el volumen, es decir $\alpha^1 = \beta^1 = 0$.

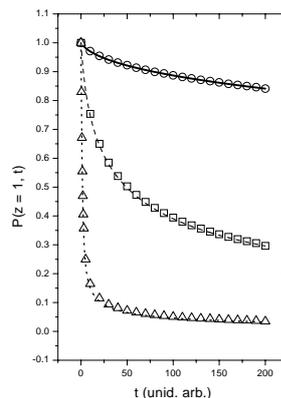


Figura 6.1: Evolución temporal de $P(z = 1, t)$. Se muestran tres casos: (i) los círculos representan las simulaciones para $\delta = 0.01$, la línea continua la curva teórica correspondiente. (ii) los cuadrados son los puntos de simulaciones para $\delta = 0.1$, la línea de trazo largo es la curva teórica correspondiente. (iii) Los triángulos representan simulaciones para $\delta = 1.0$, la línea de trazo largo la curva teórica correspondiente.

En la fig.6.1 observamos la probabilidad de que las partículas se encuentren en el plano $z = 1$ al tiempo t dado que habían partido desde éste a $t = 0$ ($P(z = 1, t)$). En esta figura se muestran las curvas teóricas obtenidas hallando la antitransformada de Laplace de la ec. (6.18) numéricamente [119]

y las obtenidas mediante simulaciones numéricas usando el algoritmo descrito en la sección anterior.

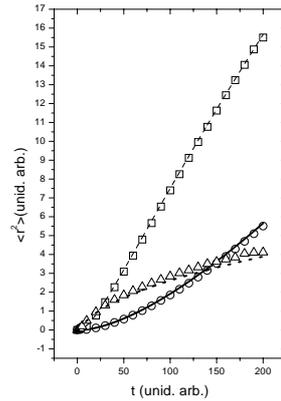


Figura 6.2: $\langle r^2 \rangle$ vs t para los mismos parámetros usados en la fig. 6.1, círculos (simulaciones $\delta = 0.01$), la línea continua la curva teórica correspondiente, cuadrados (simulaciones $\delta = 0.1$), la línea de trazo largo es la curva teórica correspondiente, triángulos (simulaciones $\delta = 1.0$), la línea de trazo la curva teórica correspondiente.

La figura muestra un comportamiento monótonamente decreciente con el tiempo. Este hecho resulta razonable dado que a medida que transcurre el tiempo las partículas tienden a desplazarse por el volumen y por lo tanto visitan con menos frecuencia la superficie (evaporación a tiempos grandes). Por otro lado la rapidez con que la curva decrece es mayor a medida que la frecuencia de desorción (δ) crece.

Como resulta evidente de la figura existe un excelente acuerdo entre los resultados teóricos y las simulaciones.

La fig.6.2 muestra la distancia cuadrática media ($\langle r^2 \rangle$) como función del tiempo. Al igual que en el caso de la figura anterior, se comparan los comportamientos teóricos obtenidos hallando la antitransformada de Laplace de la ec. (6.23) en forma numérica [119] y los obtenidos mediante simulación de Monte Carlo.

En la figura se observan tres comportamientos distintos para el mismo lapso temporal. Dichos comportamientos pueden ser ajustados por una expresión de la forma

$$\langle r^2 \rangle = C t^\epsilon, \quad (6.49)$$

donde ϵ es un parámetro cuyo rango de variación es $0 < \epsilon < \infty$. Cuando la relación adsorción-desorción es pequeña ($\frac{\delta}{\gamma} = 0.01$) el crecimiento de $\langle r^2 \rangle$ está determinado por $\epsilon > 1$, en tanto cuando la razón anterior crece, la evolución tiende hacerse más lenta, es decir el valor que adopta ϵ es menor que 1. Una vez más aquí se observa un excelente acuerdo entre los resultados teóricos y los obtenidos por las simulaciones.

La fig.6.3 muestra la respuesta en frecuencia del exponente ϵ para un dado intervalo de tiempo de evolución. La figura registra claramente el cambio de comportamiento en la difusión efectiva a medida

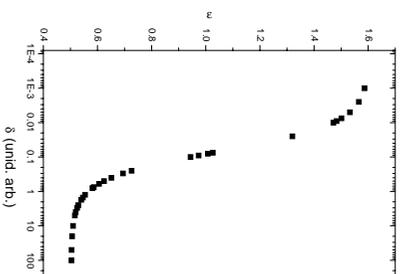


Figura 6.3: Exponente de ajuste (ϵ) como función de la frecuencia de desorción δ . El tiempo de evolución tomado es $t = 500$ y $\gamma = 1$.

que cambia la razón $\frac{\delta}{\gamma}$. Mientras que para relaciones $\frac{\delta}{\gamma}$ bajas el proceso (considerando este intervalo temporal) es superdifusivo, para razones $\frac{\delta}{\gamma}$ altas el comportamiento es subdifusivo. Cabe aclarar que en el sentido estricto de la definición de *difusión anómala*, estos procesos se definen para tiempos grandes.

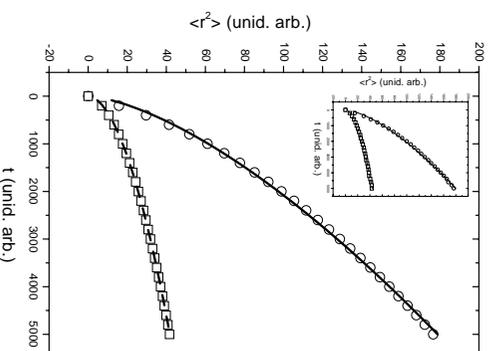


Figura 6.4: Ajuste de $\langle r^2 \rangle$ para tiempos grandes. Círculos representan puntos teóricos para $\delta = 0.1$, la línea continua el correspondiente ajuste. Los cuadrados son puntos para $\delta = 0.5$, la línea de trazos su correspondiente ajuste. En el insert graficamos los puntos obtenidos por simulación y las curvas que lo ajustan.

Para tiempos de evolución suficientemente grandes, el proceso termina siendo subdifusivo para *todas* las razones $\frac{\delta}{\gamma}$. Esto puede observarse en la fig. 6.4 donde se aprecia las curvas teóricas y sus correspondientes ajustes como también las simulaciones y sus ajustes (Ver insert de la figura). Es importante mencionar que dicho comportamiento subdifusivo ha sido predicho por la teoría. Los resultados de los

ajustes se detallan en la siguiente tabla

frec. de despegue	Tipo de curva	$C \pm 0.01$	$\epsilon \pm 0.001$
0.1	teórico	0.63	0.662
0.1	simulación	0.64	0.661
0.5	teórico	0.43	0.535
0.5	simulación	0.47	0.531

La fig. 6.5 muestra los resultados obtenidos para la probabilidad de primer retorno de retorno al plano $z = 1$ ($f_{ret}(t)$). La línea continua representa el resultado teórico obtenido numéricamente calculando la antitransformada de Laplace de la ec. (6.46); en tanto que los puntos representan el resultado numérico obtenido por simulación.

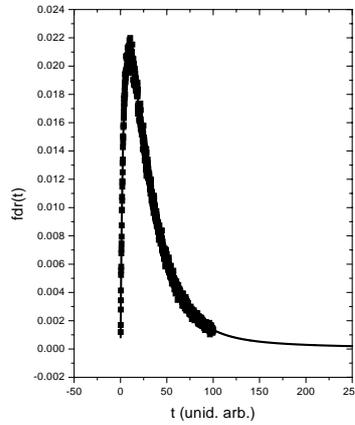


Figura 6.5: Distribución de tiempos de retorno. El parámetro usado fue $\delta = 0.1$.

Hasta aquí hemos mostrado y comparado resultados teóricos y numéricos para el caso en que no existe difusión en la superficie $z = 1$, es decir la difusión que se produce sobre ella es sólo a través del volumen con el que está en contacto.

Hemos mostrado que los resultados teóricos presentan excelentes acuerdos con los obtenidos mediante simulación Monte Carlo.

A continuación mostraremos el comportamiento registrado para el caso en que existe difusión sobre el plano y en el volumen. La fig. 6.6 muestra la probabilidad $P(z = 1, t)$ para tres casos distintos, en dos de los cuales existe difusión tanto sobre la superficie $z = 1$ como en el volumen, pero con dos valores diferentes de frecuencias de salto sobre la superficie. La curva restante describe a $P(z = 1, t)$ cuando sólo existe movimiento a través del volumen. En los tres casos hemos puesto las mismas *frecuencias de salto* en el volumen ($\alpha_p = \beta_p = \gamma_p = \frac{1}{6}$) y además hemos fijado la misma *frecuencia temporal* de desorción $\delta = 0.02$.

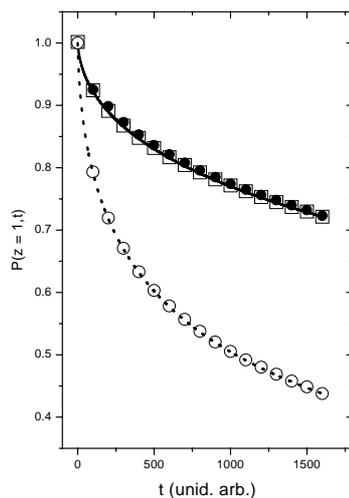


Figura 6.6: $P(z = 1, t)$ vs t para $\delta = 0.02$ y tres casos diferentes, (i) línea continua (teoría) para $\alpha^1 = \beta^1 = 0.02$ y $\gamma^1 = 0.05$, círculos llenos (simulación) para $\alpha^1 = \beta^1 = 0.02$, ii) cuadrados (simulación) para $\alpha^1 = \beta^1 = 0.05$ y iii) línea de trazos (teoría) y círculos abiertos cuando sólo hay difusión a través del volumen.

Existe un excelente acuerdo entre los resultados teóricos y las simulaciones de Monte Carlo. La expresión teórica para $P(z = 1, t)$ (ecs. (6.18), (6.19)) establece que esta probabilidad sólo es función de las *frecuencias de salto* de adsorción (γ_p) y de desorción (δ_p) e independiente de las *frecuencias de salto* en las direcciones paralelas al plano donde se estudia el movimiento (α_p, β_p). Este hecho se ve claramente reflejado en la fig. 6.6.

Por otro lado la diferencia encontrada entre las curvas donde existe difusión sobre el plano $z = 1$ y en la que no existe difusión sobre el mismo se debe a que las *frecuencias de salto* de desorción (δ_p) son diferentes en ambos casos. Cuando existe tanto difusión sobre el plano como en el volumen dicha frecuencia es igual a $\frac{\delta}{6}$ (recordar que δ es la *frecuencia temporal de salto*), en tanto que cuando sólo existe difusión a través del volumen esta frecuencia es igual a $\frac{\delta}{2}$. La aparición de los factores $\frac{1}{6}$ y $\frac{1}{2}$ es debida a la diferencia entre las *probabilidades de salto* ($\frac{1}{p}$) para estos casos. En los primeros dos casos la partícula que está sobre el plano tiene 3 grados de libertad de movimiento y por cada dirección posee 2 sentidos. En tanto que en el restante sólo tiene un solo grado de libertad y dos sentidos de movimiento (o salta hacia el plano $z = 2$ o permanece pegada a la superficie). Esta razón, además explica, porqué decae más rápidamente la curva en la que no existe difusión sobre la superficie; La partícula tiene una mayor probabilidad de saltar hacia el volumen en este caso ($\frac{1}{2}$) que en los dos primeros ($\frac{1}{6}$).

La fig. 6.7 muestra la distancia cuadrática media recorrida como función del tiempo para los tres casos anteriormente presentados en la fig. 6.6. Es importante resaltar que las frecuencias de salto en el volumen son las mismas para los tres casos, siendo estos valores iguales a $\alpha_p = \beta_p = \gamma_p = \frac{1}{6}$. Aquí se presentan tanto los comportamientos teóricos (ec. (6.23)) como los obtenidos por simulación numérica

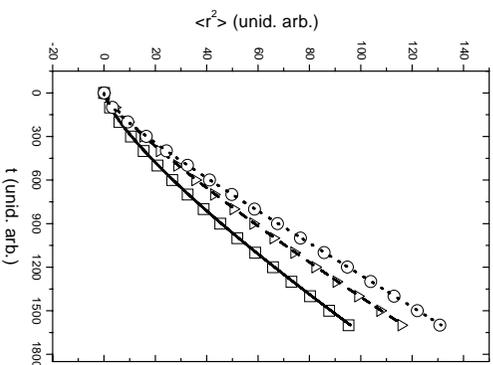


Figura 6.7: $\langle r^2 \rangle$ vs t para los mismos casos representados en la fig. 6.6. (i) línea continua (teoría), círculos (simulación) para $\alpha^1 = \beta^1 = 0.02$, ii) línea de trazos (teoría), triángulos (simulación) para $\alpha^1 = \beta^1 = 0.05$ y iii) línea de puntos (teoría), círculos (simulación) para $\alpha^1 = \beta^1 = 0$.

de Monte Carlo. El acuerdo entre estos resultados para los distintos casos es excelente.

Una característica a destacar en este tipo de curvas (y para los parámetros usados) es que $\langle r^2 \rangle$ para tiempos cortos crece más rápidamente cuando la difusión se lleva a cabo sólo a través del volumen que por el movimiento sobre el plano y en el volumen.

Este efecto desaparece en el límite asintótico para tiempos grandes. De la ec. (6.31) obtenemos que el factor que acompaña a la parte temporal es

$$A = \frac{\sqrt{\gamma p}}{\delta_p} \frac{(\alpha_p + \beta_p)}{\Gamma(3/2)}, \quad (6.50)$$

evaluando esta expresión en $\delta_p = \frac{\delta}{6}$ para el caso en que existe tanto difusión sobre la superficie y en el volumen y en $\delta_p = \frac{\delta}{2}$ en el caso donde hay movimiento sólo a través del volumen (siendo el resto de los parámetros iguales para ambos casos), obtenemos que el coeficiente en el primer caso es tres veces mayor que el perteneciente al segundo caso.

Un caso particular pero llamativo ocurre cuando la difusión en el plano es mucho más grande que en el volumen. Además la frecuencia de adsorción (γ) es menor que la de desorción (δ).

La fig.6.8 describe el $\langle r^2 \rangle(t)$ para tal situación. Nuevamente los puntos representan los resultados de las simulaciones en tanto que las líneas registran el comportamiento teórico.

Las gráficas fueron obtenidas para dos frecuencias de desorción δ , notándose dos comportamientos diferentes. En ambos casos se observa un rápido crecimiento de $\langle r^2 \rangle$ para tiempos cortos de evolución. En este lapso de tiempo la difusión de partículas en el plano prevalece sobre aquella difusión realizada en el volumen. Para tiempos mayores el crecimiento se hace más lento prevaleciendo la difusión en el volumen.

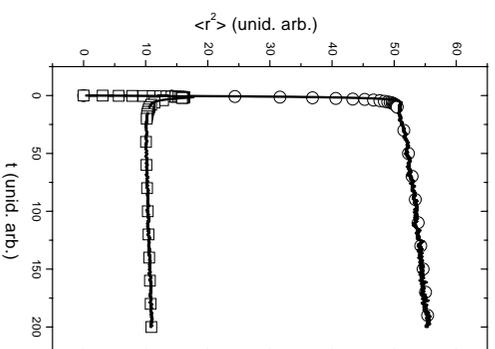


Figura 6.8: Evolución temporal de $\langle r^2 \rangle$. Los parámetros usados fueron: $\alpha^1 = \beta^1 = 50.0$, $\alpha = \beta = 1.0$, $\gamma = 1.0$. Los círculos son puntos de simulación para $\delta = 2.0$, los cuadrados para $\delta = 5.0$ y las líneas los correspondientes valores teóricos.

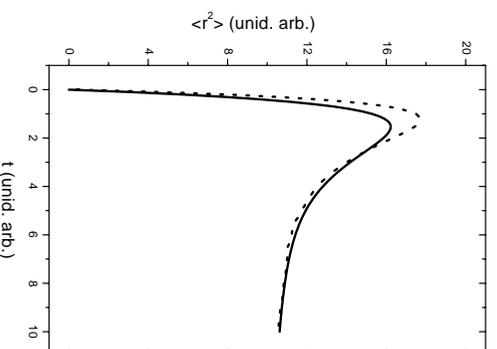


Figura 6.9: Ampliación en la escala temporal de $\langle r^2 \rangle$ para el caso en que $\delta = 5.0$. La línea continua representa el resultado teórico, la línea de trazos es la simulación.

Se puede observar, además, que para $\delta = 2.0$ (indicada por círculos) el crecimiento de $\langle r^2 \rangle$ es monótono, en tanto que para $\delta = 5.0$ presenta una característica notable. Este comportamiento es apreciado más claramente si observamos tiempos más cortos tal como se muestra en la fig.6.9. Allí mostramos tanto el comportamiento teórico como el que resulta de las simulaciones. Observamos la existencia de un máximo en el valor de $\langle r^2 \rangle(t)$. Este hecho se produce debido a que cuando δ es grande (comparada con γ), las partículas se desorben más rápidamente de la superficie y por lo tienden a

realizar excursiones más frecuentes por el volumen, dando lugar a una *evaporación* de partículas sobre la superficie lo cual provoca que $\langle r^2 \rangle$ disminuya. Finalmente para tiempos mayores $\langle r^2 \rangle$ crece a un ritmo menor al que tenía inicialmente.

6.4 Conclusiones

Presentamos un modelo teórico que describe una caminata aleatoria a través de una red cúbica simple seminfinita. Estudiamos la difusión efectiva de partículas sobre la superficie frontera del espacio. El proceso fue descrito mediante un conjunto de ecuaciones maestras las cuales fueron resueltas utilizando técnicas de transformadas de Fourier - Laplace. Obtuvimos expresiones analíticas (en el espacio de Laplace) para la probabilidad de estar en la interfaz, para la varianza de la probabilidad sobre el plano y la densidad de probabilidad para el primer retorno.

Un hecho importante a notar es que las probabilidades de estar en el plano ($P(z = 1, t)$) y de retorno por primera vez al plano ($f_{ret}(t)$) sólo dependen de las frecuencias de salto de adsorción (γ_p) y desorción (δ_p), siendo estas magnitudes independientes de las frecuencias en las direcciones paralelas a la superficie donde se estudia el movimiento ($\alpha_p^1, \beta_p^1, \alpha_p, \beta_p$). En este modelo establecemos una sutil diferencia entre las *frecuencias de salto* (por ejemplo δ_p) y las *temporales de salto* (δ) al establecer que la primera es el producto de la segunda por una probabilidad de salto, la cual está determinada por el grado de libertad de movimiento.

Además determinamos la dependencia asintótica para tiempos grandes para la varianza, encontrándose que el comportamiento difusivo seguido en este proceso es anómalo (*subdifusivo*). Sin embargo, para *rangos temporales más cortos* y dependiendo de la relación $\frac{\delta}{\gamma}$, es posible ajustar curvas de $\langle r^2 \rangle$ en función del tiempo con leyes de potencia con exponentes mayores, iguales o menores que uno. Es decir existen intervalos temporales donde los movimientos pueden comportarse como procesos *superdifusivos*, *difusivos* o *subdifusivos*. En particular un proceso superdifusivo ocurre cuando la relación $\frac{\delta}{\gamma}$ es pequeña ($\frac{\delta}{\gamma} \ll 1$). Cuando dicha razón es grande o próxima a 1 entonces el movimiento pasa a ser difusivo o subdifusivo.

De lo expuesto es posible establecer que de acuerdo al valor que adopte la razón $\frac{\delta}{\gamma}$, se puede establecer *dos regímenes de adsorción*; *adsorción fuerte* cuando $\frac{\delta}{\gamma} \ll 1$ y *adsorción débil* cuando $\frac{\delta}{\gamma} \geq 1$.

Es importante remarcar una vez más que el comportamiento de $\langle r^2 \rangle$ para tiempos grandes es *subdifusivo* tanto para el régimen de adsorción fuerte como para el débil.

Cuando existen movimientos difusivos tanto en la superficie de estudio como en el volumen, puede observarse un fenómeno de *evaporación* cuando la difusión en la superficie es mucho mayor a la difusión en el volumen y cuando la frecuencia de desorción es mucho mayor que la frecuencia de adsorción. Este proceso de evaporación se manifiesta por la aparición de un *pico* en la curva de $\langle r^2 \rangle$. La explicación a este fenómeno puede darse en términos de un rápido crecimiento inicial de $\langle r^2 \rangle$ debido a las características difusivas sobre la superficie. La elevada frecuencia de desorción hace que las partículas pasen al volumen que limita la superficie rápidamente, produciéndose una disminución en la cantidad

de partículas existentes en la superficie a un dado tiempo. Esta disminución provoca a su vez que el valor de $\langle r^2 \rangle$ disminuya.

Capítulo 7

Difusión superficial mediada por volumen: Medios finitos

En este capítulo continuamos con el estudio de la difusión de partículas en el espacio, agregando otra condición de borde en el volumen que las contiene. El movimiento de las partículas queda limitado por dos interfaces, una es la superficie donde se estudia la dinámica del proceso y la otra es la *tapa* o capa superior. Esta restricción en el volumen trae como consecuencia comportamientos distintos a los observados en el capítulo anterior.

7.1 Introducción

Los procesos difusivos efectivos sobre superficies mediados por volumen se desarrollan generalmente en regiones finitas del espacio. La discusión anterior sobre el tema representa una primera aproximación que será perfeccionada en este capítulo. Para ello completaremos el estudio desarrollado en el cap. 6, añadiendo otra condición de contorno sobre el volumen donde se realiza la caminata. Esta condición acota el volumen, restringiendo el movimiento de las partículas al espacio comprendido entre dos planos paralelos sobre uno de los cuales se estudia el proceso difusivo. Las restantes direcciones no están acotadas.

A continuación encontraremos la solución a este problema determinando analíticamente dos cantidades, la probabilidad condicional de encontrar al sistema en el plano $z = 1$ al tiempo t dado que inicialmente se encontraba en dicho plano y la distancia cuadrática media recorrida por las partículas, suponiendo que no existe interacción entre las partículas. Tomaremos un caso particular del problema (el caso de la bicapa), para el cual encontraremos la solución analítica en el espacio temporal en forma explícita. Posteriormente analizaremos los casos de volúmenes conformados por tres o más capas (*medios multicapas*) obteniendo expresiones para la probabilidad en el plano y la varianza en el espacio de Laplace. Presentaremos los resultados obtenidos y los compararemos con simulaciones Monte Carlo. Por último discutiremos estos resultados y expondremos las conclusiones obtenidas en este capítulo.

7.2 Modelo de adsorción - desorción para volumen finito

Consideremos una caminata aleatoria en una red cúbica simple. El volumen está acotado en la dirección z donde las partículas pueden moverse desde el plano $z = 1$ al plano $z = L$ (con $L \geq 2$). Las direcciones x e y permanecen no acotadas. La posición del caminante se define por medio del vector \vec{r} cuyas componentes se denotan por la terna de números enteros n, m, l correspondientes a las direcciones x, y y z respectivamente.

La probabilidad condicional de que el caminante ocupe la posición (n, m, l) al tiempo t dado que se encontraba en $(0, 0, l_0)$ a $t = 0$ ($P(n, m, l; t | 0, 0, l_0; t = 0)$) se denotará como $P(n, m, l; t)$ para simplificar la notación.

La dinámica de las partículas en esta región del espacio satisface el siguiente conjunto de ecuaciones maestras:

$$\begin{aligned}
\dot{P}(n, m, l; t) &= \alpha_p^1 [P(n-1, m, l; t) + P(n+1, m, l; t) - 2P(n, m, l; t)] \\
&\quad + \beta_p^1 [P(n, m-1, l; t) + P(n, m+1, l; t) - 2P(n, m, l; t)] \\
&\quad + \gamma_p P(n, m, l+1; t) - \delta_p P(n, m, l; t), \quad \text{si } l = 1 \\
\dot{P}(n, m, l; t) &= \alpha_p [P(n-1, m, l; t) + P(n+1, m, l; t) - 2P(n, m, l; t)] \\
&\quad + \beta_p [P(n, m-1, l; t) + P(n, m+1, l; t) - 2P(n, m, l; t)] \\
&\quad + \gamma_p P(n, m, l+1; t) + \delta_p P(n, m, l-1; t) - 2\gamma_p P(n, m, l; t), \quad \text{si } l = 2 \\
\dot{P}(n, m, l; t) &= \alpha_p [P(n-1, m, l; t) + P(n+1, m, l; t) - 2P(n, m, l; t)] \\
&\quad + \beta_p [P(n, m-1, l; t) + P(n, m+1, l; t) - 2P(n, m, l; t)] \\
&\quad + \gamma_p [P(n, m, l+1; t) + P(n, m, l-1; t) - 2\gamma_p P(n, m, l; t)], \quad \text{si } 3 \leq l \leq L-1 \\
\dot{P}(n, m, l; t) &= \alpha_p [P(n-1, m, l; t) + P(n+1, m, l; t) - 2P(n, m, l; t)] \\
&\quad + \beta_p [P(n, m-1, l; t) + P(n, m+1, l; t) - 2P(n, m, l; t)] \\
&\quad + \gamma_p P(n, m, l-1; t) - \gamma_{-p} P(n, m, l; t), \quad \text{si } l = L.
\end{aligned} \tag{7.1}$$

donde α_p, β_p y γ_p son las frecuencias de salto en las direcciones x, y y z respectivamente, δ_p representa el ritmo salto de desorción desde el plano $z = 1$ al plano $z = 2$ y α_p^1 y β_p^1 son las frecuencias de salto en la direcciones x e y en el plano $z = 1$. Todas estas cantidades ya fueron definidas en el cap. 6. En particular si $\alpha_p^1 = \beta_p^1 = 0$ entonces el movimiento del sistema de partículas sobre la superficie se debe exclusivamente a la difusión en volumen. Además hemos supuesto solamente saltos a primeros vecinos.

El conjunto de ecuaciones definidas por (7.1) forman un conjunto *finito* de L ecuaciones cuyas soluciones hallaremos a continuación.

Similarmente al caso de volumen no acotado tomaremos las transformadas de Fourier en las variables x e y y la de Laplace en la variable temporal t . El sistema de ecuaciones resultante es:

$$\begin{aligned}
sG(k_x, k_y, l; s) - P(k_x, k_y, l, t = 0) &= \gamma_p G(k_x, k_y, l+1; s) \\
&\quad - \delta_p G(k_x, k_y, l; s) + A^1(k_x, k_y) G(k_x, k_y, l; s), \quad \text{si } l = 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 sG(k_x, k_y, l; s) - P(k_x, k_y, l, t = 0) &= A(k_x, k_y)G(k_x, k_y, l; s) + \delta_p G(k_x, k_y, l - 1; s) \\
 &\quad + \gamma_p G(k_x, k_y, l + 1; s) - 2\gamma_p G(k_x, k_y, l; s), \quad \text{si } l = 2 \\
 sG(k_x, k_y, l; s) - P(k_x, k_y, l, t = 0) &= A(k_x, k_y)G(k_x, k_y, l; s) + \gamma_p [G(k_x, k_y, l - 1; s) \\
 &\quad + \gamma_p G(k_x, k_y, l + 1; s) - 2\gamma_p G(k_x, k_y, l; s)], \quad \text{si } 3 \leq l \leq L - 1 \\
 sG(k_x, k_y, l; s) - P(k_x, k_y, l, t = 0) &= A(k_x, k_y)G(k_x, k_y, l; s) \\
 &\quad - \gamma_p G(k_x, k_y, l; s) + \gamma_p G(k_x, k_y, l - 1; s), \quad \text{si } l = L., \quad (7.2)
 \end{aligned}$$

donde hemos definido las transformadas de Laplace y Fourier de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
 G(k_x, k_y, l; s | 0, 0, l_0; t = 0) &= \int_0^\infty e^{-st} \sum_{n, m, -\infty}^\infty e^{k_x n + k_y m} P(n, m, l; t) dt \\
 &= L \left[\sum_{n, m, -\infty}^\infty e^{k_x n + k_y m} P(n, m, l; t) \right], \quad (7.3)
 \end{aligned}$$

y $A(k_x, k_y)$, $A^1(k_x, k_y)$ como:

$$A(k_x, k_y) = 2\alpha_p [\cos(k_x) - 1] + 2\beta_p [\cos(k_y) - 1], \quad (7.4)$$

$$A^1(k_x, k_y) = 2\alpha_p^1 [\cos(k_x) - 1] + 2\beta_p^1 [\cos(k_y) - 1]. \quad (7.5)$$

El sistema de ecuaciones (7.2) puede ser escrito en forma matricial,

$$[s\tilde{I} - \tilde{H}] \tilde{G} = \delta_{l_0} = \tilde{I}_{l_0}, \quad (7.6)$$

donde \tilde{G} es una matriz $L \times L$ cuyas componentes son

$$\tilde{G} = [G[k_x, k_y, 1; s | 0, 0, l_0; t = 0], G[k_x, k_y, 2; s], G[k_x, k_y, 3; s], \dots]. \quad (7.7)$$

\tilde{I} es la matriz identidad y la matriz \tilde{H} es una tridiagonal con las siguientes características

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix}
 -\delta_p + A^1 & \gamma_p & 0 & 0 \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 \delta_p & C & \gamma_p & 0 \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \gamma_p & C & \gamma_p \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 \cdots & \gamma_p & C & \gamma_p \\
 0 & 0 & 0 & 0 \cdots & 0 & \gamma_p & -\gamma_p + A.
 \end{pmatrix},$$

La función C está definida como

$$C = -2\gamma_p + A(k_x, k_y). \quad (7.8)$$

Para encontrar una solución a la ec. (7.6), descomponemos la matriz \tilde{H} de la siguiente manera

$$\tilde{H} = A(k_x, k_y)\tilde{I} + \tilde{H}_0 + \tilde{H}_1 + \tilde{H}_2, \quad (7.9)$$

donde

$$\tilde{H}_0 = \begin{pmatrix} -2\gamma_p & \gamma_p & 0 & 0 \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_p & -2\gamma_p & \gamma_p & 0 \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_p & -2\gamma_p & \gamma_p \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdots & \gamma_p & -2\gamma_p & \gamma_p \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdots & 0 & \gamma_p & -\gamma_p \end{pmatrix},$$

$$(\tilde{H}_1)_{ij} = \Delta_1 \begin{cases} 1 & \text{si } i = j = 1 \\ 0 & \text{en el resto} \end{cases}$$

$$(\tilde{H}_2)_{ij} = \Delta_2 \begin{cases} 1 & \text{si } i = 1 \text{ y } j = 2 \\ 0 & \text{en el resto} \end{cases}$$

y

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= -\delta_p - [-2\gamma_p + A(k_x, k_y) - A^1(k_x, k_y)], \\ \Delta_2 &= \delta_p - \gamma_p. \end{aligned} \tag{7.10}$$

Además definimos

$$\begin{aligned} \tilde{G}^0 &= [s\tilde{I} - (A(k_x, k_y)\tilde{I} + \tilde{H}_0)]^{-1}, \\ \tilde{G}^1 &= [s\tilde{I} - (A(k_x, k_y)\tilde{I} + \tilde{H}_0 + \tilde{H}_1)]^{-1}. \end{aligned} \tag{7.11}$$

La solución formal a la ec. (7.6) está dada por

$$\tilde{G} = [s\tilde{I} - \tilde{H}]^{-1}. \tag{7.12}$$

Aplicando dos veces el desarrollo de Dyson (Apéndice B) es posible obtener las matrices \tilde{G}^1 y \tilde{G} es posible obtener

$$\tilde{G}_{ll_0} = \tilde{G}_{ll_0}^1 + \frac{\Delta_2}{1 - \Delta_2} \frac{\tilde{G}_{l_2}^1 \tilde{G}_{1l_0}^1}{\tilde{G}_{12}^1}, \tag{7.13}$$

$$\tilde{G}_{ll_0}^1 = \tilde{G}_{ll_0}^0 + \frac{\Delta_1}{1 - \Delta_1} \frac{\tilde{G}_{l_1}^0 \tilde{G}_{1l_0}^0}{\tilde{G}_{11}^0}. \tag{7.14}$$

La solución para $\tilde{G}_{ll_0}^0$ puede ser obtenida analíticamente [115]. El resultado es

$$\tilde{G}_{ll_0}^0 = \sum_{i=0}^{L-1} f_{li} f_{l_0 i} \frac{1}{2\gamma_p + (s - A(k_x, k_y)) - 2\gamma_p \cos(q_i)}, \tag{7.15}$$

donde

$$f_{li} = K \sin(lq_i), \quad (7.16)$$

y

$$q_i = \frac{(2i + 1)\pi}{2L + 1}. \quad (7.17)$$

La constante K se obtiene aplicando la normalización para las f_{li} .

La relación de ortonormalidad establece que

$$\sum_{i=1} f_{li} f_{lj} = \delta_{lj}, \quad (7.18)$$

y por lo tanto el valor de K es:

$$K = \frac{2}{\sqrt{2L + 1}}. \quad (7.19)$$

Las f_{li} satisfacen además la propiedad de completitud que se expresa como:

$$\sum_{i=1} f_{li} f_{ji} = \delta_{lj} \quad (7.20)$$

A continuación obtendremos la $P(n, m, 1; t)$ ($P(z = 1, t)$), es decir la probabilidad condicional de hallar a la partícula en el plano $z = 1$ al tiempo t dado que estaba en $(0, 0, 1)$ a $t = 0$. Esta cantidad se obtiene aplicando la transformada inversa de Laplace al elemento de matriz \tilde{G}_{11} de la ec. (7.13) y evaluando en $k_x = k_y = 0$.

Es importante mencionar que la ec. (7.13) no sólo permite conocer la $P(z = 1, t)$, sino también la probabilidad de encontrar a la partícula en cualquier plano del volumen. Para ello simplemente tenemos que calcular los elementos de las matriz \tilde{G}_{l1} (con $l = 1, 2, 3, \dots, N$).

Otra magnitud que tiene relación con experimentos de difusión [116, 117], es la varianza o la distancia cuadrática media ($\langle r^2(t) \rangle$) recorrida en el plano $z = 1$. Cuando la $P(z = 1, t)$ es conocida, entonces la varianza puede calcularse de la siguiente manera

$$\langle r^2(t) \rangle = \sum_{m,n=-\infty}^{\infty} P(m, n, l = 1; t | 0, 0, l_0 = 1; t = 0) (m^2 + n^2). \quad (7.21)$$

Para calcular esta expresión, se suponen propiedades de simetría a lo largo de los ejes x e y , es decir $\langle x(t) \rangle = \langle y(t) \rangle = 0$.

Finalmente la varianza en el espacio de Laplace puede ser obtenida mediante la siguiente expresión

$$\langle r^2(s) \rangle = -[\vartheta_{k_x k_x}^2 [\tilde{G}_{11}]]_{k_x=k_y=0} - [\vartheta_{k_y k_y}^2 [\tilde{G}_{11}]]_{k_x=k_y=0}. \quad (7.22)$$

Hasta aquí hemos presentado un modelo general para describir la dinámica de un sistema de partículas sobre una superficie donde el movimiento a través de ella se debe a desplazamientos en el volumen que está en contacto y/o a la difusión sobre la superficie misma. La característica importante del problema es que el volumen está limitado por dos planos paralelos situados perpendicularmente a la dirección desde donde se estudia el proceso de difusión.

Las expresiones que encontramos para la probabilidad $P(z = 1, t)$ (ec. (7.13)) y para la varianza de la distribución (ec. (7.22)) están dadas en el espacio de Laplace.

A continuación restringiremos nuestro problema a un caso particular pero importante cual es el caso de un medio *bicapa*.

7.2.1 Difusión en un medio bicapa

En esta sección discutiremos el caso de hallar una solución particular al problema anteriormente planteado considerando un sistema de partículas moviéndose dentro de un medio *bicapa*, esto es un espacio definido por la superficie donde estudiamos el movimiento de las partículas, y una segunda capa la cual representa el *volumen* por donde ellas pueden desplazarse. En este caso particular las matrices definidas en la sección anterior son arreglos 2×2 , lo cual facilita el álgebra de las operaciones matemáticas.

Para obtener la $P(z = 1, s)$ tomamos la ec. (7.13) y evaluamos dicha expresión en $k_x = k_y = 0$. La expresión en el espacio de Laplace resultante es

$$P(z = 1, s) = \frac{\gamma_p + s}{s(\gamma_p + \delta_p + s)}, \quad (7.23)$$

cuya antitransformada se encuentra usando tablas [118]. El resultado obtenido es el siguiente

$$P(z = 1, t) = \frac{\gamma_p}{(\gamma_p + \delta_p)} + \frac{\delta_p}{(\gamma_p + \delta_p)} \exp[-(\gamma_p + \delta_p)t]. \quad (7.24)$$

Esta expresión establece que la probabilidad es sólo una función de los ritmos de salto de adsorción (γ_p) y de desorción (δ_p).

En el límite de tiempos grandes, obtenemos el siguiente comportamiento

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(z = 1, t) \rightarrow \frac{\gamma_p}{\gamma_p + \delta_p}. \quad (7.25)$$

Esta expresión establece que, en este límite, la probabilidad de encontrar a la partícula en $z = 1$ no decae a cero (como sucedía para el caso de volumen infinito), sino que se aproxima a un valor asintótico el cual es una razón simple entre las frecuencias temporales de adsorción y desorción. Además si la frecuencia de adsorción es mucho más grande que la de desorción (la razón $\frac{\delta_p}{\gamma_p} \ll 1$), entonces la probabilidad de estar en el plano es alta. Por otro lado si $\frac{\delta_p}{\gamma_p} \gg 1$ (la frecuencia de desorción es más grande que la de adsorción) las partículas tienden a escaparse de la superficie y por lo tanto la probabilidad de estar en el plano disminuye más rápidamente con el tiempo. Estos comportamientos resultan cuantificados por la ec. (7.25).

Otra característica de esta cantidad es el tiempo en que decae a su valor asintótico. La constante de decaimiento de dicho proceso está determinado por el exponente $\gamma_p + \delta_p$. Nuevamente si $\frac{\delta_p}{\gamma_p} \ll 1$, entonces la frecuencia de adsorción (γ_p) controlará el decaimiento de este proceso; y será δ_p en el caso en que $\frac{\delta_p}{\gamma_p} \gg 1$.

Para la varianza de un medio bicapa, la expresión en el espacio de Laplace se obtiene utilizando la ec. (7.22)

$$\langle r^2(s) \rangle = \frac{(\gamma_p + s)^2}{s^2(\gamma_p + \delta_p + s)^2}(\alpha_p^1 + \beta_p^1) + \frac{2\gamma_p\delta}{s^2(\gamma_p + \delta_p + s)^2}(\alpha_p + \beta_p). \quad (7.26)$$

Utilizando técnicas algebraicas convencionales y tablas [118], es posible hallar la antitransformada de Laplace correspondiente a esta expresión. El resultado que obtenemos es el siguiente

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle r^2(t) \rangle_{plano} + \langle r^2(t) \rangle_{vol}, \quad (7.27)$$

donde

$$\begin{aligned} \langle r^2(t) \rangle_{plano} = & (\alpha_p^1 + \beta_p^1) \left(\frac{-2\gamma_p\delta_p}{(\gamma_p + \delta_p)^3} (\exp[-(\gamma_p + \delta_p)t] - 1) \right. \\ & \left. + \frac{2\gamma_p\delta_p + 2\delta_p^2}{(\gamma_p + \delta_p)^2} t \exp[-(\gamma_p + \delta_p)t] + \frac{\gamma_p^2}{(\gamma_p + \delta_p)^2} t \right), \end{aligned} \quad (7.28)$$

$$\begin{aligned} \langle r^2(t) \rangle_{vol} = & (\alpha_p + \beta_p) \left(\frac{4\gamma_p\delta_p}{(\gamma_p + \delta_p)^3} (\exp[-(\gamma_p + \delta_p)t] - 1) \right. \\ & \left. + \frac{2\gamma_p\delta_p}{(\gamma_p + \delta_p)^2} t \exp[-(\gamma_p + \delta_p)t] + \frac{2\gamma_p\delta_p}{(\gamma_p + \delta_p)^2} t \right). \end{aligned} \quad (7.29)$$

Las ecs. 7.27, 7.28, 7.29 establecen que el desplazamiento cuadrático medio sobre el plano $z = 1$ puede descomponerse en dos movimientos, uno asociado al movimiento de las partículas sobre el plano $z = 1$ por medio de la ec. 7.28 y el otro al desplazamiento de las partículas a través del volumen (7.29).

Para tiempos grandes el crecimiento de $\langle r^2 \rangle$ es *lineal* con el tiempo, es decir el proceso a tiempos grandes es difusivo normal. El coeficiente de difusión que gobierna el proceso está dado por

$$D = (\alpha_p + \beta_p) \left(\frac{2\gamma_p\delta_p}{(\gamma_p + \delta_p)^2} \right) + (\alpha_p^1 + \beta_p^1) \left(\frac{\gamma_p^2}{(\gamma_p + \delta_p)^2} \right) \quad (7.30)$$

Este tipo de comportamiento marca una importante diferencia con lo observado para volúmenes no acotados donde el movimiento predicho por la teoría era subdifusivo.

Otro límite para este proceso ocurre cuando $\gamma_p = 0$, es decir cuando no existe movimiento en la dirección perpendicular al plano $z = 1$ pero si existe desorción desde la superficie. En otras palabras las partículas quedan *atrapadas* en el volumen. En este caso la expresión que se obtiene es

$$\langle r^2(t) \rangle = 2(\alpha_p^1 + \beta_p^1)(t \exp(-\delta_p t)). \quad (7.31)$$

La fig. 7.1 muestra el comportamiento de esta expresión. En ella puede apreciarse un crecimiento de la distancia recorrida sobre la superficie hasta un valor máximo. El tiempo para el cual se da este valor es t_{max} y está determinado por

$$t_{max} = \frac{1}{\delta_p}, \quad (7.32)$$

y la distancia máxima recorrida es

$$\langle r^2 \rangle_{max} = \frac{1}{e} \frac{\alpha_p^1 + \beta_p^1}{\delta_p}, \quad (7.33)$$

donde e es la base de los logaritmos naturales.

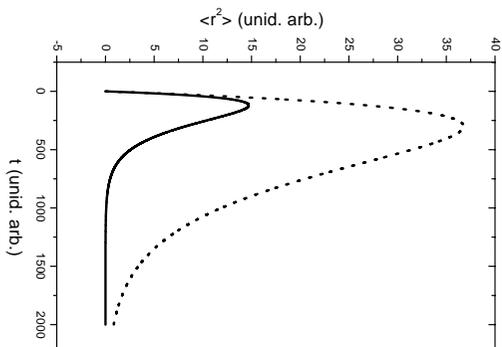


Figura 7.1: $\langle r^2 \rangle$ vs t cuando $\gamma = 0$ para dos valores de δ ; línea continua $\delta = 0.05$, línea a trazos $\delta = 0.03$. En ambos casos $\alpha^1 = \beta^1 = 1$.

Para tiempos grandes la distancia cuadrática media decrece. Este hecho resulta esperado dado que a medida que transcurre el tiempo las partículas van describiéndose desde la superficie y no pueden regresar a la misma quedando atrapadas en el volumen. Otra cantidad que describe este proceso es la probabilidad de hallar las partículas sobre la superficie. Para este caso dicha cantidad se obtiene evaluando la ec. (7.24) en $\gamma_p = 0$. El resultado es

$$P(z = 1, t) = \exp(-\delta_p t), \quad (7.34)$$

La constante de decaimiento de este proceso se define como el tiempo para el cual la probabilidad ha disminuido hasta el valor e^{-1} . Esta constante es $\frac{1}{\delta_p}$.

En el caso en que δ_p fuese igual a cero reobtenemos el problema de difusión en el plano, es decir el coeficiente de difusión en ese caso es

$$D = (\alpha_p^1 + \beta_p^1) \quad (7.35)$$

Dicha expresión se verifica tomando el problema difusivo bidimensional.

7.2.2 Difusión en medios multicapas

Hasta aquí hemos desarrollado un modelo que describe los procesos difusivos sobre regiones acotadas por planos paralelos. El formalismo expuesto estudia la evolución de un sistema de partículas sobre

una superficie la cual es la frontera de un volumen caracterizado por un número finitos de capas. Encontramos expresiones generales para la probabilidad de hallar a una partícula en dicho plano y la distancia media recorrida en el espacio de Laplace. En particular estudiamos el movimiento producido en un medio *bicapa*, donde fue posible hallar analíticamente la antitransformada de Laplace de las cantidades antes mencionadas. Determinamos que el movimiento está caracterizado por un proceso difusivo normal, hallando cuantitativamente el coeficiente de difusión para tal sistema como función de las frecuencias de salto. Además pusimos de manifiesto otras características de este sistema que ocurren al tomar algunos límites como por ejemplo anular la frecuencia de adsorción ($\gamma_p = 0$) o no permitir la desorción de partículas desde la superficie ($\delta_p = 0$).

Un paso natural en este estudio es considerar medios *multicapas*, es decir volúmenes constituidos por tres o más capas. Este aumento en el número de capas trae como consecuencia que el algoritmo algebraico se complique. Sin embargo hemos estudiado algunos aspectos correspondientes a regiones conformadas por tres y cuatro capas, los cuales nos permiten hacer algunas consideraciones sobre el comportamiento en este tipo de volúmenes.

La probabilidad de encontrar una partícula sobre la superficie ($z = 1$) al tiempo t ($P(z = 1, t)$) para el caso de un volumen compuesto por tres capas es la siguiente

$$P(z = 1, s) = \frac{\gamma_p^2 + 3\gamma_p s + s^2}{s(\gamma_p^2 + 3\gamma_p s + s^2 + \delta_p(2\gamma_p + s))}, \quad (7.36)$$

en tanto que para un volumen compuesto por cuatro capas esta probabilidad está dada por

$$P(z = 1, s) = \frac{\gamma_p^3 + 6\gamma_p^2 s + 5\gamma_p s^2 + s^3}{s((\gamma_p^3 + 6\gamma_p^2 s + 5\gamma_p s^2 + s^2 + \delta_p(3\gamma_p^2 + 4\gamma_p s + s^2)))}. \quad (7.37)$$

Las ecs. ecs. (7.23), (7.36) y (7.37) pueden ser escritas en términos generales de la siguiente manera

$$P(z = 1, s) = \frac{P^{L-1}(s)}{P^L(s)}, \quad (7.38)$$

donde $P^L(s)$ y $P^{L-1}(s)$ son polinomios de grado L y $L - 1$ respectivamente en la variable de Laplace s y $P^L(s)$ se relaciona con $P^{L-1}(s)$ de la siguiente manera

$$P^L(s) = s(P^{L-1}(s) + \delta_p P^{L-2}(s)), \quad (7.39)$$

L tiene un significado físico importante dado que representa el número de capas que posee el volumen que se está estudiando. Cabe aclarar además que los polinomios $P^{L-1}(s)$ y $P^{L-2}(s)$ dependen solamente de γ_p .

Una de las formas más comunes de encontrar la antitransformada de Laplace en este tipo de ecuaciones consiste en descomponer esta expresión en sumas de fracciones donde el denominador de cada fracción contenga una de las raíces del polinomio $P^L(s)$. Por otro lado sabemos que un polinomio de grado L tiene a lo sumo L raíces diferentes (r_i) que en general son complejas.

$$P^L(s) = \sum_{i=1}^L \frac{C_i}{s - r_i}, \quad (7.40)$$

donde C_i son constantes, las cuales se obtienen igualando término a término el polinomio $P^{L-1}(s)$ con el numerador que resulta de operar las fracciones en la ec. (7.40). De este modo logramos descomponer un cociente de polinomios en una suma de fracciones más simples; aplicando la propiedad de linealidad de la transformada de Laplace podemos encontrar la antitransformada de cada término y luego sumarlos para obtener la $P(z = 1, t)$ correspondiente. En particular si todas las raíces del polinomio $P^L(s)$ son reales y distintas, la $P(z = 1, t)$ que se obtiene es

$$P(z = 1, t) = \sum_{i=1}^L C_i \exp(r_i t), \quad (7.41)$$

es decir para un número finito de capas la probabilidad de hallar a las partículas en el plano $z = 1$ es igual a una suma de exponenciales. Dada la forma funcional de la ec. (7.39), podemos establecer que una de las raíces es 0 ($r_1 = 0$). El resto de las raíces se encuentra resolviendo la siguiente ecuación

$$P^{L-1}(s) + \delta_p P^{L-2}(s) = 0. \quad (7.42)$$

Para el caso particular de un medio bicapa obtuvimos en la sección anterior que $r_1 = 0$ y $r_2 = -(\delta_p + \gamma_p)$. Para un volumen compuesto por tres capas las raíces son

$$\begin{aligned} r_1 &= 0 \\ r_2 &= -\frac{1}{2}(\delta_p + 3\gamma_p - \sqrt{(\delta_p - \gamma_p)^2 + 4\gamma_p^2}) \\ r_3 &= -\frac{1}{2}(\delta_p + 3\gamma_p + \sqrt{(\delta_p - \gamma_p)^2 + 4\gamma_p^2}). \end{aligned} \quad (7.43)$$

Observamos que estas raíces son siempre reales y todas negativas, excepto claro está r_1 . Esto indica que todos los exponenciales son decrecientes con el tiempo. Este hecho es esperado dado que a medida que transcurre el tiempo el regreso de la partícula a la superficie se hace menos frecuente.

Para tiempos grandes las exponenciales decaen a cero y sólo sobrevive el término asociado con la raíz r_1 (C_1). Este parámetro establece el comportamiento asintótico de la $P(z = 1, t)$.

Cuando aumenta el número de capas, aumenta el grado del polinomio y por lo tanto se hace más difícil encontrar sus raíces. Sin embargo ante lo expuesto podemos decir que dichas raíces serán reales y negativas, salvo una de ellas que será igual a cero y el factor asociado a ella marcará el comportamiento asintótico

Es importante resaltar que dicho análisis es válido cuando el número de capas que posee el medio es finito. Cuando dicho número tiende a infinito los resultados son diferentes como fue mostrado en el capítulo anterior.

A continuación estableceremos otros límites para el comportamiento de la probabilidad en la superficie. Cuando $\delta_p = 0$, es decir cuando las partículas no pueden desorberse, entonces la probabilidad queda determinada por

$$P(z = 1, s) = \frac{1}{s}, \quad (7.44)$$

la antitransformada de esta ecuación puede ser obtenida inmediatamente de tablas y su valor es 1. Este resultado también es obtenido para volúmenes infinitos (ec. (6.18)), evaluando la ecuación

correspondiente en $\delta_p = 0$. Cabe mencionar que la ec. (6.18) no puede ser expresada como la ec. (7.38), sin embargo ambas expresiones muestran el mismo comportamiento cuando la frecuencia de desorción es nula.

Este resultado es esperable porque en tal caso las partículas pasan todo el tiempo sobre la superficie y por lo tanto existe certeza de encontrarlas en dicho plano.

Cuando $\gamma_p = 0$, es decir cuando no existe readsorción sobre la superficie, entonces la $P(z = 1, s)$ para estos casos resulta

$$P(z = 1, s) = \frac{1}{s + \delta_p}, \quad (7.45)$$

cuya antitransformada de Laplace es $\exp(-\delta_p t)$.

La distancia cuadrática media es más difícil de tratar. Sólo consideraremos el caso de un volumen compuesto por tres capas. Usando las ecs. (7.12) a (7.22) resulta que la expresión para $\langle r^2 \rangle$ en el espacio de Laplace es la siguiente

$$\langle r^2(s) \rangle = \frac{P^5(s)(\alpha_p + \beta_p) + P^7(s)(\alpha_p^1 + \beta_p^1)}{D^7(s)}, \quad (7.46)$$

donde $P^5(s)$, $P^7(s)$ y $D^7(s)$ son polinomios de orden 5 y 7 en la variable s , los cuales están dados por las siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned} P^5(s) &= \gamma_p \delta_p (4\gamma_p^5 + 28\gamma_p^4 s + 46\gamma_p^3 s^2 - 36\gamma_p^2 s^3 + 24\gamma_p s^4 + 2s^5) \\ P^7(s) &= -2\gamma_p^7 + 24\gamma_p^6 s + 104\gamma_p^5 s^2 + 206\gamma_p^4 s^3 + 196\gamma_p^3 s^4 + 94\gamma_p^2 s^5 + 22\gamma_p s^6 + 2s^7 \\ D^7(s) &= -s^2(\delta_p(2\gamma_p + s) + \gamma_p^2 + 3\gamma_p s + s^2)^2(\gamma_p^3 + 6\gamma_p^2 s + 5\gamma_p s^2 + s^3). \end{aligned} \quad (7.47)$$

Cuando $\delta_p = 0$, es decir cuando no existe desorción desde el plano $z = 1$, la ec. (7.46) se reduce a la siguiente expresión

$$\langle r^2(s) \rangle = \frac{2(\alpha_p^1 + \beta_p^1)}{s^2}, \quad (7.48)$$

cuya antitransformada de Laplace es

$$\langle r^2(t) \rangle = 2(\alpha_p^1 + \beta_p^1)t. \quad (7.49)$$

Esta ecuación nos indica que el movimiento sobre la superficie crece linealmente con el tiempo (difusión normal) y que la constante de difusión está dada por $2(\alpha_p^1 + \beta_p^1)$.

En caso de no haber readsorción sobre la superficie ($\gamma_p = 0$), $\langle r^2 \rangle$ adopta la siguiente forma

$$\langle r^2(s) \rangle = \frac{2(\alpha_p^1 + \beta_p^1)}{(s - \delta_p)^2}, \quad (7.50)$$

la antitransformada de Laplace de esta ecuación es

$$\langle r^2(t) \rangle = 2(\alpha_p^1 + \beta_p^1)(t \exp(-\delta_p t)), \quad (7.51)$$

la cual coincide con la ecuación encontrada para el caso de un medio bicapa (ec. (7.31)).

Por último estudiaremos el caso del comportamiento asintótico para tiempos grandes de este sistema. Este comportamiento se estudia en el espacio de Laplace tomando el límite a cero de la variable s . Para ello reescribimos la ec. (7.46) de la siguiente manera

$$\langle r^2(s) \rangle = \frac{P^5(s)(\alpha_p + \beta_p)}{D^7(s)} + \frac{P^7(s)(\alpha_p^1 + \beta_p^1)}{D^7(s)}. \quad (7.52)$$

La primera fracción de esta expresión representa el cociente entre dos polinomios, el numerador de orden 5 en s y el denominador de orden 7 en s . Por lo tanto el comportamiento para s pequeños de esta expresión es

$$\langle r_{Vol}^2(s) \rangle \rightarrow \frac{A}{s^2}, \quad (7.53)$$

donde A es una constante. Aplicando los teoremas tauberianos a dicha expresión (Apéndice D), encontramos que $\langle r^2 \rangle$ crece linealmente con el tiempo.

La segunda fracción de la ec. (7.52) puede reescribirse de la siguiente manera

$$\langle r^2(s) \rangle = \frac{2(\alpha_p^1 + \beta_p^1)(s^2 + 3s\gamma_p + \gamma_p^2)^2}{s^2(s^2 + 2\gamma_p^4 + s\gamma_p(3 + \gamma_p^2))^2}, \quad (7.54)$$

observamos que esta ecuación resulta el cociente de dos polinomios, el numerador de orden 4 y el denominador de orden 6. Por lo tanto el comportamiento para tiempos grandes es

$$\langle r_{Sup}^2(s) \rangle \rightarrow \frac{B}{s^2}, \quad (7.55)$$

donde B es una constante. Usando nuevamente los teoremas tauberiano (Apéndice D), el comportamiento que registra es lineal con el tiempo.

En resumen, el movimiento en un medio con tres capas sigue un proceso difusivo normal.

7.3 Resultados y discusiones

En esta sección mostraremos los resultados teóricos obtenidos y los compararemos con simulaciones numéricas de Monte Carlo. Para ello hemos fijado los siguientes parámetros: $\alpha = \beta = \gamma = 1$, $\alpha^1 = \beta^1 = 0$. Los valores numéricos fueron tomados sobre un promedio de 10^6 realizaciones.

La fig. 7.2 muestra los resultados teóricos analíticos y los obtenidos numéricamente utilizando el programa *Lapin* ([119]), y de simulaciones para la evolución temporal de $P(z=1,t)$ en el caso de un medio bicapa. Se muestran las curvas correspondientes a dos valores distintos de los ritmos de desorción (δ_p), encontrándose un excelente acuerdo entre los resultados teóricos y las simulaciones.

En la fig. 7.3 mostramos la evolución temporal de la distancia cuadrática media para los mismos valores de la figura anterior. Nuevamente se observa un excelente acuerdo entre los resultados teóricos y las simulaciones.

Es importante señalar que las figs.7.2 y 7.3 avalan el uso del programa *Lapin* para el cálculo numérico de la antitransformada de Laplace. Este hecho adquiere importancia para aquellos casos donde no se

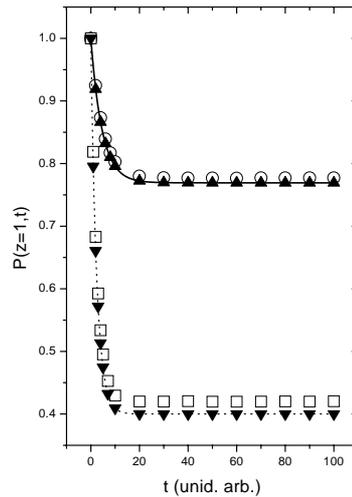


Figura 7.2: Evolución temporal de la $P(z = 1, t)$. Se muestran dos casos: (i) los triángulos representan los puntos teóricos (ver ec. (7.24)), la línea continua indica el valor numérico teórico y los círculos abiertos son los resultados de las simulaciones Monte Carlo para el valor $\delta = 0.1$; (ii) los triángulos inferiores corresponde a los puntos teóricos, la línea de puntos representa los resultados teóricos numéricos y los cuadrados los datos de simulaciones para $\delta = 0.5$.

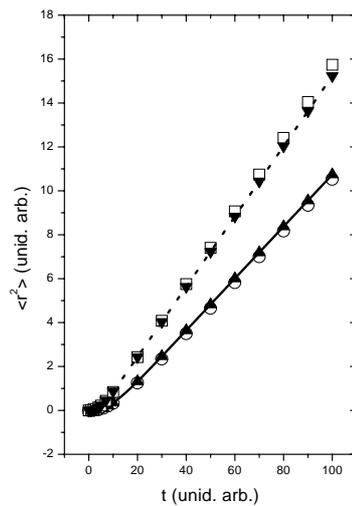


Figura 7.3: $\langle r^2 \rangle$ vs t para los mismos casos mostrados en la fig. 7.2.

pueden encontrar resultados analíticos, por ejemplo para los casos que contamos con un mayor número de capas los cuales serán considerados a continuación.

En las figs. 7.4 y 7.5 se muestran las $P(z = 1, t)$ y las $\langle r^2(t) \rangle$ para sistemas con un número de capas mayor que dos. Aquí comparamos los resultados teóricos (obtenidos numéricamente) y los de las simulaciones de Monte Carlo. Nuevamente las figuras describen un excelente acuerdo entre ambos

resultados.

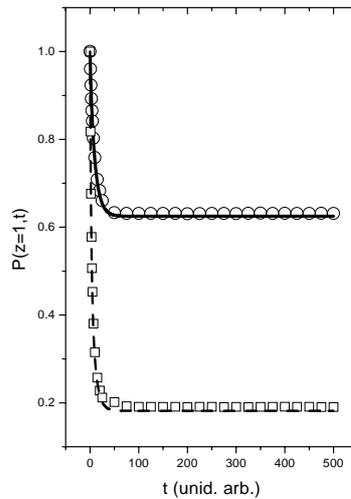


Figura 7.4: $P(z = 1, t)$ vs t . (i) la línea continua representa los resultados teóricos y los círculos abiertos son los puntos de la simulación para un número de capas igual a tres y $\delta = 0.1$; (ii) la línea de puntos muestra los resultados teóricos y los cuadrados los puntos de simulación correspondientes a un número de capas igual a cuatro y $\delta = 0.5$.

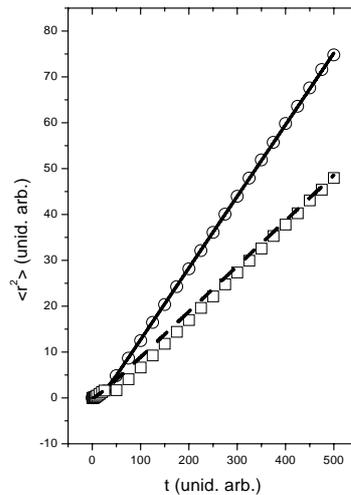


Figura 7.5: $\langle r^2 \rangle$ vs t para las mismas situaciones representadas en la fig. 7.4.

Las Figs. 7.6 y 7.7 muestran el comportamiento asintótico para sistemas finitos. La fig.7.6 describe la curva obtenida para $\langle r^2 \rangle$ como función del *número de capas* (κ) que posee el sistema para tres tiempos de observación distintos. El insert de la figura muestra que para estos tiempos de observación, el sistema se encuentra dentro de la región asintótica.

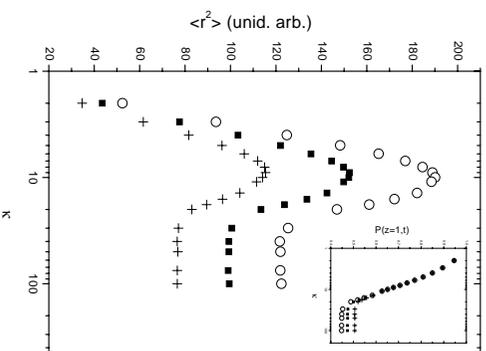


Figura 7.6: $\langle r^2 \rangle$ vs κ para $\delta = 0.02$. Los círculos corresponden a valores de $\langle r^2 \rangle$ para tiempo de $t = 1500$, los cuadrados para $t = 1250$ y las cruces para $t = 1000$. El insert de la figura muestra la $P(z = 1, t)$ vs κ . El sistema se encuentra en una región del asintótico.

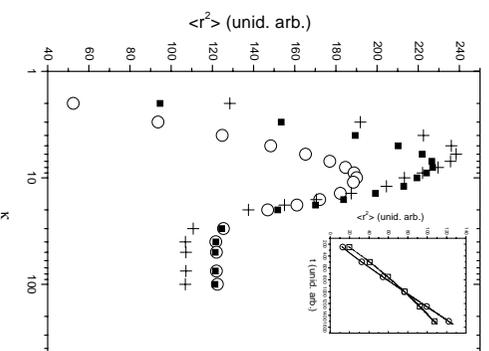


Figura 7.7: $\langle r^2 \rangle$ vs κ para $t = 1500$. Los círculos corresponden a puntos para $\delta = 0.02$, mientras que los cuadrados son para $\delta = 0.04$ y las cruces para $\delta = 0.06$. El insert de la figura muestra la evolución temporal para volumen infinito (línea continua) y $\kappa = 100$ $\delta = 0.02$ (círculos) y volumen infinito (línea a trazos) y $\kappa = 100$ $\delta = 0.06$ (cuadrados).

La figura principal muestra la existencia de un máximo en el valor de la distancia cuadrática media, es decir existe un número *óptimo* de capas para el cual este valor crece más rápidamente. Cuando el número de capas es suficientemente alto, $\langle r^2 \rangle$ converge a un determinado valor, el cual será identificado más adelante.

Otro aspecto observado fue la respuesta del sistema en relación al ritmo de desorción (δ_p). La fig. 7.7 representa tal situación donde hemos fijado el tiempo de observación en $t = 1500$. Aquí vemos nuevamente el valor máximo para $\langle r^2 \rangle$ como función de κ . Además en la figura es posible apreciar que dicho máximo tiende a desplazarse hacia valores de κ cada vez más pequeños a medida que la relación $\frac{\delta_p}{\gamma_p}$ aumenta.

Por otro lado para valores de κ grandes se observa el mismo comportamiento al presentado en la fig. 7.6, es decir $\langle r^2 \rangle$ tiende a un valor constante. En el insert de la fig. 7.7 comparamos la evolución temporal para un sistema *finito* con un κ grande y el obtenido para un sistema *infinito* para dos valores de δ_p distintos, encontrándose en estos casos que las curvas descritas resultan ser las mismas. El límite asintótico en la figura principal está determinado por el valor obtenido para un movimiento en un volumen infinito, hecho que resulta esperado. De este modo la respuesta del sistema permite establecer una manera de identificar cuando la finitud del volumen cobra importancia en la evolución de las partículas.

Aún resta dar una explicación del porqué de la existencia de ese valor óptimo de $\langle r^2 \rangle$. Tal explicación surge de considerar los resultados teóricos establecidos en este capítulo y en el capítulo anterior y de la fig. 7.8. En el cap. 6 mostramos que el movimiento sobre la superficie realizado por las partículas debido a las caminatas de éstas sobre un volumen no acotado superiormente era un proceso *subdifusivo*, es decir

$$\langle r^2(t) \rangle \rightarrow C t^\epsilon, \quad (7.56)$$

donde el valor de ϵ es igual a 0.5. En el presente capítulo mostramos (al menos para el caso de un medio bicapa y otro constituido por tres capas) que la distancia cuadrática media para tiempos grandes crecía con exponente (ϵ) igual a 1, es decir el proceso es *difusivo*. Por otro lado en la fig. 7.8 ajustamos $\langle r^2 \rangle$ para tiempos grandes y lo mostramos como función de κ . La función utilizada para el ajuste fue la (6.49). La fig. 7.8 presenta los resultados obtenidos para el exponente (ϵ) de dicha función.

La figura muestra dos regiones bien definidas, una que comprende $\kappa \leq 20$ donde el movimiento de las partículas sobre la superficie sigue un proceso difusivo. Es importante resaltar que el comportamiento difusivo se extiende para volúmenes que posean un número de capas mayores a tres. Esta región se encuentra ampliada en el insert de la figura donde observamos los comportamientos para dos tiempos de simulación distintos.

En la segunda región (para $\kappa > 20$) se observa que el desplazamiento es subdifusivo. Para κ suficientemente grande el exponente ϵ adopta un valor constante e igual a 0.5. Esta situación muestra desde otro punto de vista que el comportamiento para κ grandes tiende al mostrado para sistemas infinitos.

Por lo tanto un medio con un número bajo de capas produce que las partículas puedan desplazarse más rápidamente sobre la superficie que en un medio con alto número de capas. Esto explica el comportamiento a la derecha del valor máximo.

Cuando la frecuencia de desorción es baja (régimen de *adsorción fuerte*), el tiempo en que una partícula queda pegada sobre la superficie es relativamente alto. A su vez cuando el número de capas

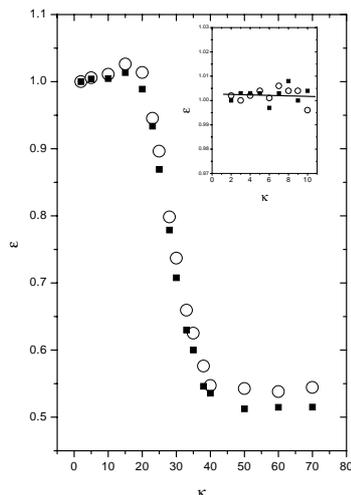


Figura 7.8: ϵ vs κ . Los círculos representan los valores para $\delta = 0.5$, en tanto que los cuadrados para $\delta = 2$. El tiempo del experimento numérico fue de 2000. Insert: ϵ vs κ para $\delta = 2$. Los círculos representan un tiempo de simulación (t) igual a 3000, los cuadrados $t = 2000$. La recta indica un ajuste lineal.

es pequeño, la probabilidad que los caminantes permanezcan sobre la superficie es alto. Por lo tanto para un dado intervalo de tiempo la distancia media recorrida por éstos será pequeña. Al aumentar el número de capas, las partículas adquieren mayor movilidad de traslación en el volumen y por lo tanto la distancia recorrida sobre la superficie crece.

En el límite de *adsorción débil* ($\frac{\delta_p}{\gamma_p} \geq 1$) las partículas tienden a pasar la mayor parte del tiempo en el volumen, es decir tienen baja probabilidad de permanecer en la superficie. Mientras menor sea el número de capas del medio, mayor es la probabilidad de regresar al plano en cuestión y por lo tanto crece la distancia recorrida sobre ésta. De esta manera se explica el comportamiento registrado en la fig. 7.9.

7.4 Conclusiones

Profundizamos el estudio iniciado en el capítulo anterior, analizando la difusión de partículas en medios acotados por fronteras. Se ha presentado un modelo teórico basado en un conjunto finito de ecuaciones maestras que describen el movimiento de la partícula sobre una red cúbica simple con dos fronteras planas, paralelas. Este modelo calcula magnitudes sobre una de las superficies, tales como la probabilidad de hallar partículas en ella y la varianza de la probabilidad correspondiente.

Es importante resaltar el hecho de que la teoría no sólo predice el comportamiento de un sistema de partículas sobre la superficie considerada, sino que puede describir las características estadísticas de éstas en cualquier parte del volumen en el espacio de Laplace.

En el caso particular de un medio bicapa encontramos soluciones analíticas en espacio y tiempo.

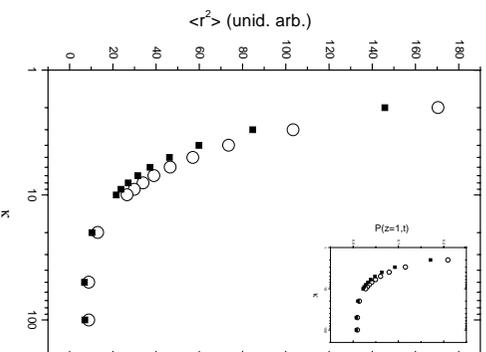


Figura 7.9: $\langle r^2 \rangle$ vs N para los casos de $\delta = 1.5$ (círculos), y $\delta = 2.0$ (cuadrados). El tiempo de observación fue de $t = 1500$.

Mostramos que la probabilidad de encontrar a las partículas en el plano decae con el tiempo hasta alcanzar un valor asintótico, el cual está relacionado con las frecuencias temporales de adsorción y desorción. Además encontramos la evolución temporal de la distancia cuadrática media, la cual para tiempos grandes crece linealmente con el tiempo, es decir el movimiento sigue un proceso difusivo normal. Este hecho marca una diferencia notable con el proceso difusivo en regiones infinitas del espacio donde el movimiento es subdifusivo. Los resultados teóricos para este tipo de medios fueron cotejados con simulaciones de Monte Carlo, encontrando un excelente acuerdo entre ellas.

Encontrar la evolución temporal en problemas con un número mayor de capas (medios multicapas) es complicado. Sin embargo mostramos que cuando el sistema está constituido por un número bajo de capas, es posible describir a $P(z = 1, t)$ como una suma de funciones exponenciales, cuyos exponentes son todos reales negativos, excepto uno que es igual a cero. El coeficiente asociado con este exponente establece el límite asintótico para tiempos grandes. Para el caso de un medio con tres capas mostramos que el comportamiento de la distancia recorrida es lineal con el tiempo.

En general mostramos numéricamente que el desplazamiento de las partículas a tiempos grandes para sistemas con bajo número de capas es difusivo normal; en tanto que a medida que el número de capas aumenta el movimiento se vuelve subdifusivo.

Por otro lado se hallaron excelentes acuerdos entre los cálculos numéricos teóricos y las simulaciones para los casos de medios *multicapas*.

Finalmente hemos estudiado el comportamiento de la distancia cuadrática media en la región asintótica y en el caso en que la difusión de las partículas sobre la superficie sólo se debe al movimiento de éstas a través del volumen. Observamos que en el régimen de *adsorción fuerte* existe un valor *óptimo* en el número de capas para el cual la distancia media recorrida sobre la superficie es la mayor. Este hecho se debe esencialmente a dos circunstancias. Una de ellas es que para un número grande capas,

la distancia recorrida está determinada por un proceso subdifusivo, en tanto que cuando el número de capas es relativamente bajo mostramos que hay difusión normal. Por otro lado cuando el número de capas es suficientemente bajo, las partículas tienen una probabilidad alta de permanecer pegadas al plano y por lo tanto la distancia recorrida por éstas es baja. Este efecto desaparece en el régimen de *adsorción débil* debido esencialmente al hecho que el movimiento de las partículas en este límite se realiza en su mayor parte en el volumen. Por lo tanto es posible establecer un criterio para definir cuando el régimen es de adsorción fuerte o débil. Un régimen de adsorción fuerte es aquel donde existe un número de capas óptimo distinto de dos. Cuando la relación entre $\langle r^2 \rangle$ vs κ se hace monótonamente decreciente, entonces el régimen es de adsorción débil.

Capítulo 8

Difusión superficial mediada por volumen: Dinámica no markoviana

En los capítulos 6 y 7 estudiamos modelos de difusión en medios con fronteras por medio de ecuaciones maestras. Este hecho implica que la dinámica que caracteriza el movimiento de las partículas en cada una de las direcciones es markoviano. Los resultados teóricos han sido comparados con simulaciones Monte Carlo arrojando muy buenos acuerdos.

Por otro lado en el cap. 3 presentamos un modelo de transporte en medios unidimensionales que contempla el problema en medios fluctuantes con dinámicas markovianas y no markovianas.

En el presente capítulo englobaremos los conceptos antes mencionados, estudiando la difusión de partículas con dinámicas no markovianas en espacios tridimensionales.

8.1 Introducción

En los dos capítulos anteriores propusimos y desarrollamos modelos de difusión en presencia de fronteras basado en sistemas de ecuaciones maestras. Por lo tanto la dinámica subyacente de las partículas en estos modelos es markoviana.

Estos modelos arrojan diversos resultados que, dependiendo del intervalo temporal que consideremos, permiten observar comportamientos con características superdifusivas, difusivas o subdifusivas. Dichos comportamientos están relacionados esencialmente con la razón entre los ritmos temporales de adsorción y desorción en la superficie ($\frac{\delta}{\gamma}$).

Otra característica de estos modelos es que la probabilidad condicional de hallar el sistema en la superficie en estudio es una función monótonamente decreciente del tiempo. Es decir a medida que el proceso evoluciona, esta probabilidad es cada vez menor, las partículas comienzan a transitar por el volumen y su regreso a la superficie se hace menos frecuente.

Por otro lado existen algunos sistemas físicos cuyos procesos de transporte no pueden ser modelados con dinámicas markovianas. Uno de tales procesos, por ejemplo, es el denominado de *interacciones*

laterales, [120, 121] esto es interacciones entre partículas adsorbidas inducidas por la deformación de la red. Estas interacciones, a bajas densidades, tienen una influencia significativa sobre el proceso de desorción de las partículas, pero no afectan al de adsorción. Si bien una aproximación markoviana del proceso de desorción es la hipótesis más simple y la más usada, es razonable suponer que debido a las interacciones antes referidas, la desorción pueda tener características no markovianas.

En este capítulo modificamos la dinámica impuesta a las partículas incluyendo procesos no markovianos en el movimiento de éstas. En un primer intento como para comprender este tipo de fenómenos, proponemos que la dinámica no markoviana afecte al proceso de desorción de las partículas. En el resto del volumen la dinámica de éstas sigue siendo markoviana.

8.2 Descripción del modelo

El carácter no markoviano de la desorción desde la superficie introduce un factor determinante no trivial para formular matemáticamente el modelo. Este hecho nos impide trabajar con las ecuaciones maestras utilizadas en los capítulos anteriores.

De todos modos expondremos algunos argumentos los cuales, al menos formalmente, describen este tipo de mecanismo.

Consideremos una partícula que realiza una caminata aleatoria en una red cúbica seminfinita. La posición del caminante se define mediante un vector \vec{r} cuyas componentes se denotan por números enteros n, m, l los que corresponden a las direcciones x, y y z respectivamente.

La dinámica en el volumen se describe de la misma manera a la efectuada en los capítulos 6 y 7, es decir mediante dos cantidades para cada dirección de movimiento. Una de ellas es la función distribución de tiempos de pausa que, por tratarse de un proceso markoviano, es exponencial en el tiempo:

$$f(t) = \lambda \exp(-\lambda t) \quad (8.1)$$

donde λ es la frecuencia o ritmo temporal de salto en una determinada dirección.

La otra cantidad es el sesgo o probabilidad de salto en un dado sentido (supuesta conocida la dirección de salto) (η).

Hasta aquí hemos descripto la dinámica de las partículas cuando éstas se mueven en el volumen. Nos resta establecer la dinámica sobre la superficie y el proceso de desorción desde ésta.

El modelo que presentamos supone que no existe movimiento sobre de la superficie. Por lo tanto la difusión que realiza un sistema de partículas sobre ésta es un proceso efectivo dado que la partícula difunde sólo a través del volumen que limita a la superficie. Suponemos, además, que la desorción de las partículas desde la superficie está gobernada por una dinámica no markoviana y que dichas distribuciones poseen primeros momentos finitos. Este hecho resulta el concepto fundamental de este capítulo dado que en los dos anteriores habíamos trabajado con modelos basados en ecuaciones maestras.

En particular usamos la misma familia de distribuciones $pdf(t)$ que en el cap. 3 para el estudio de procesos de transporte en medios unidimensionales con fluctuaciones (ver ec. (3.20) y fig. 3.1).

Esta familia de distribuciones resultan adecuadas por dos razones. En primer lugar porque dichas distribuciones están caracterizadas por tan solo dos parámetros, a es el parámetro de markovianicidad (en particular si $a = 1$ la distribución es markoviana) y γ que es la frecuencia de salto. Por otro lado el primer momento de estas distribuciones es independiente de a e igual a $\frac{1}{\gamma}$, hecho que resulta importante para estudiar los efectos de la markovianicidad.

8.3 Resultados y discusiones

A continuación mostraremos los resultados que detallan el comportamiento de sistemas con dinámicas de desorción no markovianas. Dichos resultados son el producto de simulaciones numéricas Monte Carlo. Como en los capítulos anteriores caracterizamos el problema de la difusión estudiando la probabilidad condicional de encontrar al caminante en el plano $z = 1$ al tiempo t ($P(z = 1, t)$) y la distancia cuadrática media recorrida sobre la superficie ($\langle r^2(t) \rangle$). Este estudio ha sido realizado tanto para caminatas llevadas a cabo en volúmenes infinitos como en regiones finitas acotadas por dos planos paralelos sobre uno de los cuales se analiza el movimiento. Además hemos tenido en cuenta que el movimiento sobre la superficie debe exclusivamente a las caminatas de las partículas a través del volumen; es decir no existe difusión sobre la superficie.

En todas las simulaciones (a menos que se especifique lo contrario) hemos fijado las frecuencias temporales de salto en las direcciones x , y y z ($\alpha = \beta = \gamma = 1$). Por otro lado como establecimos anteriormente sobre el plano $z = 1$ no hay difusión, es decir que las frecuencias temporales de salto en las direcciones x e y sobre el plano son nulas ($\alpha^1 = \beta^1 = 0$). Los valores obtenidos fueron el producto de un promedio sobre $2 \cdot 10^6$ realizaciones.

8.3.1 Difusión en medios infinitos

Consideremos una función distribución no markoviana con *grado de markovianicidad* (a) pequeño, esto es $a \leq 5$. Para este tipo de distribuciones el apartamiento en la probabilidad $P(z = 1, t)$ respecto al caso markoviano es pequeño, tal como puede observarse en la fig. 8.1. Sólo puede apreciarse una leve diferencia al inicio de la evolución.

Si aumentamos el grado de markovianicidad a , observamos que la curva $P(z = 1, t)$ comienza a deformarse aún más (ver insert fig. 8.1), dando lugar a un comportamiento oscilatorio. Estas oscilaciones se hacen más evidentes en la fig. 8.2, donde nuevamente mostramos $P(z = 1, t)$ como función del tiempo para dos valores diferentes de a , uno para el caso de $a = 100$ (la dinámica de desorción es altamente no markoviana) y la comparamos con $a = 1$, o sea el caso markoviano.

De acuerdo a las características observadas en la figura, podemos establecer dos regímenes temporales para la curva no markoviana. Una región transitoria la cual, para los parámetros usados en las simulaciones, abarca desde $t = 0$ hasta $t = 1000$ y otra región asintótica para tiempos más grandes. En la región transitoria es posible observar una serie de oscilaciones amortiguadas. Estas oscilaciones convergen a la curva markoviana; la cual es la característica que distingue a la segunda región.

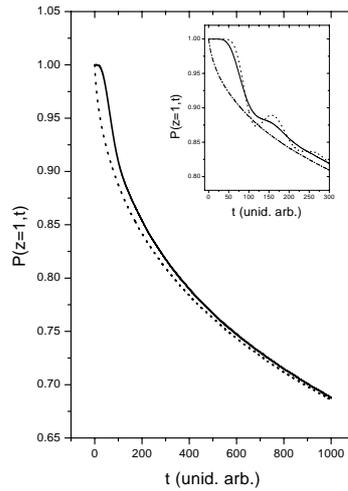


Figura 8.1: Evolución temporal de $P(z = 1, t)$. Hemos representado dos casos para $\delta = 0.01$. La línea de puntos describe la evolución markoviana, en tanto que la línea continua representa un caso no markoviano ($a = 2$). Inset: la línea de trazos cortos es el caso markoviano; la línea continua para $a = 10$; la línea de cortos y largos es el caso $a = 20$.

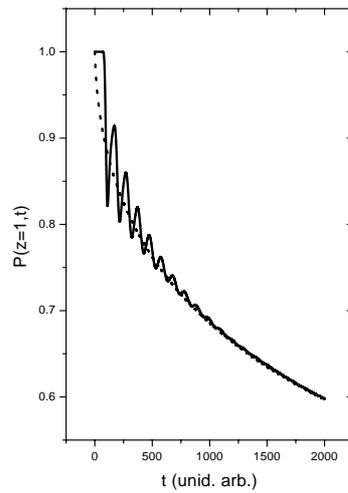


Figura 8.2: $P(z = 1, t)$ vs t . Se muestran dos curvas para $\delta = 0.01$, Línea de trazos representa el caso markoviano, mientras que la línea continua es para $a = 100$.

Estas características se traducen en la distancia promedio recorrida por las partículas sobre la superficie, hecho mostrado en la fig. 8.3 donde hemos representado la evolución temporal de $\langle r^2 \rangle$ para las dinámicas de desorción mostradas en la fig. 8.2. Puede observarse que dichas evoluciones son diferentes, para el caso markoviano esta distancia fue calculada en el espacio de Laplace en el cap. 6 y para los parámetros de simulación usados y el intervalo temporal considerado, podemos ajustar dicha

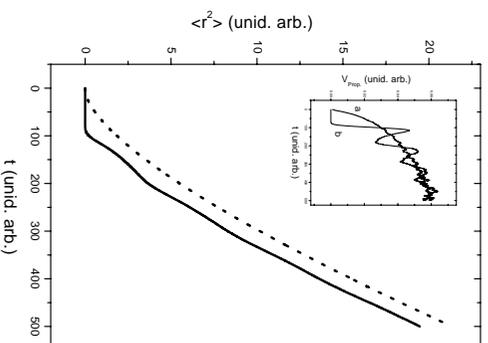


Figura 8.3: $\langle r^2 \rangle$ como función de t . $\delta = 0.01$, línea de puntos es el caso markoviano, línea continua es para $a = 100$. Insert: línea indicada con a) representa caso markoviano, línea b) caso no markoviano.

curva por una ley de potencias de la forma $\langle r^2 \rangle(t) \rightarrow C t^\epsilon$ con $\epsilon > 1$. En tanto que para un sistema con dinámica de desorción no markoviana aparecen pequeñas oscilaciones en $\langle r^2 \rangle$. Este hecho puede notarse con mayor nitidez en el insert de la figura donde hemos graficado la velocidad de propagación de los sistemas ($V_{Pr_{op}}$). Esta cantidad hace más evidente el carácter oscilatorio en la dinámica no markoviana. Por otro lado estas oscilaciones son amortiguadas y al igual que para el caso de la $P(z = 1, t)$ convergen hacia el valor que tiene el caso markoviano.

Este tipo de comportamiento asintótico puede explicarse dado que las distribuciones no markovianas elegidas tienen primeros momentos finitos, en otras palabras los procesos gobernados con distribuciones con *colas cortas* tienden en el asintótico al comportamiento markoviano.

Es importante destacar que este tipo de comportamiento se presenta cuando la relación $\frac{\delta}{\gamma}$ es muy pequeña ($\ll 1$), es decir en el régimen de *adsorción fuerte*. Cuando nos apartamos de este régimen y consideramos una relación $\frac{\delta}{\gamma}$ cercana o mayor a 1 (régimen de adsorción débil), entonces el efecto de las oscilaciones desaparece y el comportamiento mostrado por estos sistemas es el mismo que en el caso markoviano. Estas características se muestran en las figs. 8.4 y 8.5 donde hemos graficado la $P(z = 1, t)$ y la $\langle r^2 \rangle(t)$ para dos valores δ distintos y en la región de adsorción débil. En dichas figuras compararemos las curvas obtenidas para una dinámica markoviana y la no markoviana.

Hasta aquí hemos tratado el problema de la difusión de partículas que se mueven en regiones infinitas del espacio. Observamos el comportamiento de los procesos de desorción no markovianos y los comparamos con los markovianos.

A continuación abordaremos la dinámica que presentan este tipo de sistemas teniendo en cuenta desplazamientos en regiones acotadas del espacio.

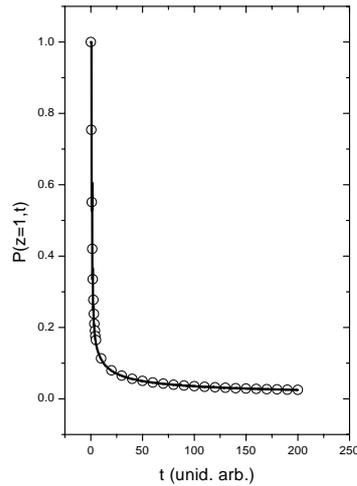


Figura 8.4: $P(z = 1, t)$ como función del tiempo. Parámetros usados: $\delta = 1.5$, círculos representan caso markoviano, línea continua es para $a = 100$.

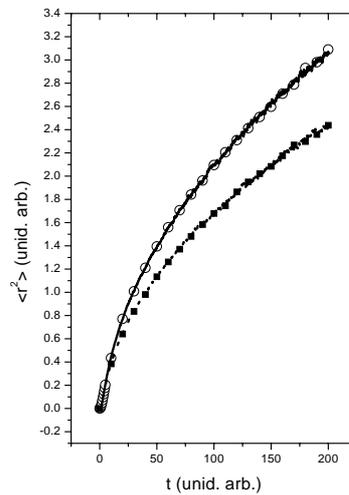


Figura 8.5: $\langle r^2 \rangle$ como función de t . Los parámetros usados fueron: i) $\delta = 1.5$, los círculos representan el caso markoviano y la línea continua para $a = 100$, ii) $\delta = 2$, los cuadrados son puntos markovianos y la línea de trazos $a = 100$.

8.3.2 Difusión en medios finitos

La evolución temporal de $\langle r^2 \rangle$ se describe en la fig. 8.6 para el caso de un medio bicapa. Representamos los casos markovianos y no markovianos, usando los mismos parámetros que en la fig. 8.3. El insert de la figura muestra la evolución de la $P(z = 1, t)$. Nuevamente observamos que las oscilaciones en los sistemas con dinámicas no markovianas son amortiguadas y convergen hacia el comportamiento mostrado por la dinámica markoviana. Sin embargo las oscilaciones tienen una amplitud mayor que

las que presentan aquellos sistemas que se mueven en regiones no acotadas del espacio (ver la fig. 8.3)

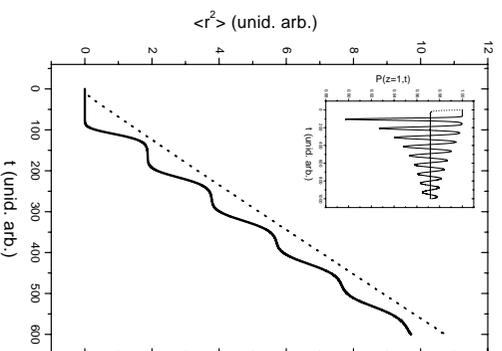


Figura 8.6: $\langle r^2 \rangle$ vs t para medio bicapa. Curvas calculadas con $\delta = 0.01$, línea de trazos indica caso markoviano y la línea continua el caso $a = 100$. El insert muestra la evolución de $P(z = 1, t)$.

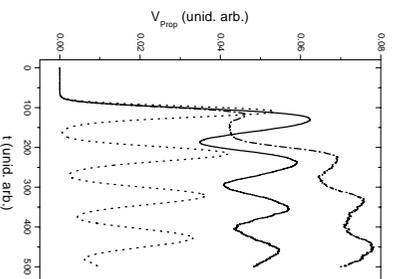


Figura 8.7: Velocidad de propagación como función del tiempo para $\delta = 0.01$ y $a = 100$. Línea de puntos representa $\kappa = 2$, la línea continua $\kappa = 4$ y la de trazos $\kappa = 6$.

Las diferencias entre las oscilaciones para un sistema finito y otro infinito se aprecian más claramente en la fig. 8.7 donde mostramos la velocidad de propagación ($V_{prop}(t)$) para tres sistemas con diferentes números de capas (κ) en el régimen de adsorción fuerte. A medida que el número de capas aumenta, la amplitud de oscilación disminuye. Además la velocidad aumenta con el número de capas. Una posible explicación a este fenómeno es que las partículas tienden a permanecer más tiempo en el volumen y por lo tanto tienen menos contacto con la superficie disminuyendo, de este modo los efectos de la no markovianidad.

Otra característica importante mostrada por estos sistemas es presentada en la fig. 8.8. Allí

describimos la evolución de la $P(z = 1, t)$ para dos valores diferentes del parámetro de markovianicidad a ($a = 50$ y $a = 700$) para el caso de la bicapa. En la figura puede verse que el efecto producido por la no markovianicidad es un cambio en la amplitud de oscilación. El insert de la figura muestra la dependencia del máximo de la primera oscilación (Φ) como función de a . Este valor máximo crece rápidamente para valores pequeños de a , en tanto que a medida que a se hace más grande entonces el crecimiento es más lento.

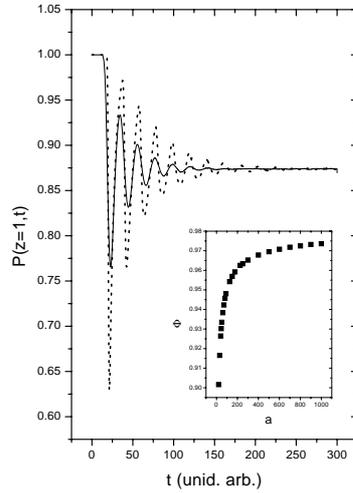


Figura 8.8: $P(z = 1, t)$ vs t para dos valores de a diferentes, en caso de $\kappa = 2$ y $\delta = 0.05$. línea de puntos representa $a = 700$ y la línea sólida es $a = 50$. Insert: Valor alcanzado en el primer máximo (Φ) como función de a .

Esta figura también destaca otra característica, la frecuencia de oscilación (ω) de la perturbación resulta ser la misma, es decir un cambio en el parámetro de markovianicidad no altera la frecuencia de oscilación. El grado de markovianicidad sólo modifica la amplitud de la oscilación.

Este hecho es mostrado en la fig. 8.9 donde hemos graficado ω como función de la frecuencia de salto de desorción (δ) para tres valores diferentes de a . Claramente se observa que dicha frecuencia no depende del grado de markovianicidad del sistema. Además parece haber una relación simple entre ω y δ .

La línea en la figura indica un ajuste lineal de los puntos mostrados. El resultado de dicho ajuste es el siguiente

$$\omega = A\delta + B, \tag{8.2}$$

donde $A = 0.983 \pm 0.003$ y $B = -110^{-4} \pm -210-4$. Este resultado ratifica que

$$\omega = \delta. \tag{8.3}$$

El insert de la figura muestra la dependencia de ω con δ usando como parámetro κ . Nuevamente todo parece indicar que ω tampoco tiene dependencia con κ .

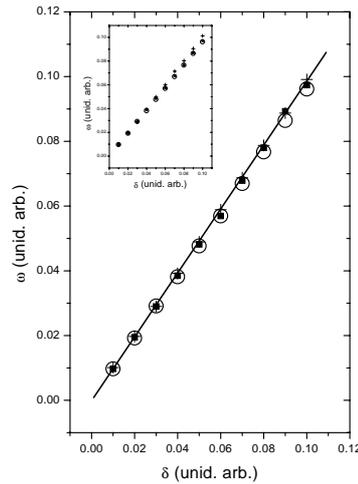


Figura 8.9: Frecuencia de oscilación (ω) como función de δ para $\kappa = 2$. Los círculos representan $a = 100$, los cuadrados $a = 200$ y las cruces $a = 500$. Insert: con parámetro $a = 100$ se representan círculos para $\kappa = 2$, cuadrados para $\kappa = 3$ y cruces para $\kappa = 10$.

la frecuencia de oscilación ω en $P(z = 1, t)$ es igual a la frecuencia de desorción δ para una dinámica no markoviana caracterizada por la familia de distribuciones descrita por la ec. (3.20).

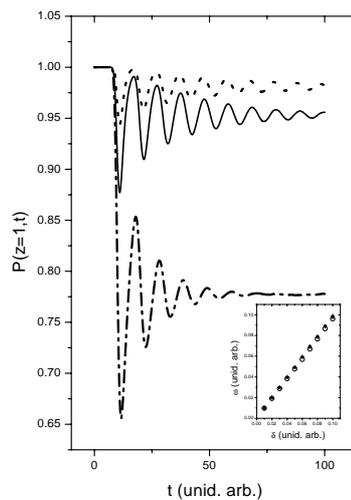


Figura 8.10: $P(z = 1, t)$ vs t . Parámetros usados $a = 100$, $\delta = 0.1$ y $\kappa = 2$, línea de puntos $\gamma = 10$, línea continua $\gamma = 5$ y línea de trazos $\gamma = 1$. Insert: ω vs δ . Círculos representan $\gamma = 1$, cuadrados $\gamma = 5$ y cruces $\gamma = 10$.

Por último en la fig.8.10 se representa la $P(z = 1, t)$ como función del tiempo, cambiando el valor del ritmo de adsorción (γ). A medida que se hace más grande dicho parámetro la amplitud de oscilación decrece y además las partículas se mantienen más tiempo pegadas a la superficie. El insert de la figura

muestra la relación entre ω y δ . Un cambio en γ no afecta la dependencia entre ω y δ .

8.4 Conclusiones

Este capítulo completa y profundiza las ideas y conceptos expuestos en los dos capítulos anteriores, dado que aquí consideramos el problema de dinámicas no markovianas de desorción tanto para sistemas que se mueven en regiones acotadas como no acotadas del espacio. Por otra parte realizamos una generalización de la propuesta elaborada en el cap. 3, llevando el problema de dinámicas no markovianas desde el espacio unidimensional al campo tridimensional. Concretamente hemos estudiado la evolución de un sistema de partículas las cuales realizan una difusión *efectiva* sobre una superficie.

La característica innovadora de este estudio es que la dinámica de desorción desde la superficie es no markoviano. En el resto del espacio se supuso markovianidad en el desplazamiento de las partículas. Se consideró movimientos en volúmenes acotados como no acotados.

El estudio realizado consistió en cálculos numéricos dado que una formulación teórica del mismo resulta una tarea bastante complicada.

Los resultados fueron comparados con comportamientos markovianos, los cuales han sido bien establecidos tanto teórica como numéricamente en los capítulos precedentes.

La característica más destacada de estos sistemas es la aparición de oscilaciones en la respuesta del sistema ($P(z = 1, t)$ y $\langle r^2(t) \rangle$) siendo que la dinámica de estos sistemas están constituidos por funciones no periódicas del tiempo (ver ec. (3.20) y fig. 3.1)).

Este tipo de respuesta se presenta cuando el grado de markovianidad es grande ($a \geq 20$) y además cuando la razón ($\frac{\delta}{\gamma}$) es muy pequeña, es decir cuando estamos en el régimen de adsorción fuerte (es decir $\frac{\delta}{\gamma} \ll 1$). Como dijimos, la señal que produce el sistema es amortiguada. Dicho amortiguamiento converge hacia el comportamiento de sistemas markovianos para tiempos grandes. Este comportamiento resulta esperado dado que las distribuciones temporales de desorción utilizadas tienen primeros momentos finitos.

La señal está caracterizada por su amplitud y por su frecuencia. En estos sistemas la amplitud depende esencialmente del grado de markovianidad del sistema, del volumen por donde se mueven las partículas y del ritmo de adsorción γ . En tanto que la frecuencia de oscilación es simplemente igual a la frecuencia de desorción (δ) y no depende ni del grado de markovianidad del sistema como tampoco del volumen de la región de movimiento.

Si el grado de markovianidad es pequeño las oscilaciones desaparecen; sólo existe un leve apartamiento inicial en la $P(z = 1, t)$. Del mismo modo si la razón $\frac{\delta}{\gamma}$ es grande o cercana a 1 (régimen de adsorción débil) los comportamientos con este tipo de dinámica resultan ser los mismos que para sistemas totalmente markovianos.

Capítulo 9

Resumen y conclusiones generales

9.1 Conclusiones

En este trabajo estudiamos procesos de transporte y reacción en sistemas complejos que tienen lugar tanto en espacios unidimensionales como tridimensionales. Dichos procesos fueron descritos a través de modelos los cuales relacionan propiedades estadísticas de los sistemas con características propias del medio en el que se mueven.

Este estudio ha sido desarrollado en dos etapas; en una analizamos los procesos de transporte y reacción en medios fluctuantes y en la otra describimos la difusión superficial mediada por volumen. En la primera de ellas caracterizamos los procesos de transporte y reacción en medios fluctuantes o medios que cambian de estado en el transcurso del tiempo. Como consecuencia de este hecho las propiedades dinámicas de los agentes que se mueven en esos medios no se conservan en el tiempo dando lugar a diferentes comportamientos, algunos de los cuales hemos descrito en este trabajo. En la segunda etapa de este trabajo estudiamos los procesos difusivos efectivos sobre superficies debido a caminatas aleatorias realizadas en volúmenes, considerando diferentes condiciones de fronteras y distintas dinámicas de movimiento.

El análisis de estos sistemas permitió establecer algunas características referidas a procesos que ocurren en las reacciones químicas, como por ejemplo en los procesos de transporte con barreras de potencial, como así también en fenómenos de origen biológicos, donde hemos desarrollado un modelo simple de atrapamiento que describe básicamente el flujo de cationes o aniones que atraviesan un canal iónico.

Por otro lado en este trabajo se establece una relación cuantitativa para todo tiempo en el movimiento de partículas realizado sobre una superficie debido a procesos difusivos llevados a cabo en el volumen.

Además se verifica a través de los distintos fenómenos estudiados que los procesos gobernados por dinámicas no markovianas con *primeros momentos finitos* convergen hacia el comportamiento registrado por los procesos markovianos en el límite para tiempos grandes.

9.1.1 Transporte en medios fluctuantes

En el área de los procesos de transporte en medios fluctuantes hacemos una generalización a la propuesta realizada por Klafter y colaboradores [32], al considerar no sólo transiciones markovianas entre los estados del medio, sino además fluctuaciones no markovianas y con frecuencias temporales asimétricas entre estos estados. Calculamos formalmente el tiempo medio del primer pasaje $MFPT$ como función de un número arbitrario de estados del medio y de las estadísticas de cambio entre dichos estados.

Hemos mostrado que en el límite para tiempos de *memoria corta* el transporte se describe como *un proceso markoviano efectivo*, aún para las estadísticas de cambio de estado no markovianas bajo la suposición que las distribuciones que caracterizan a la dinámica no markoviana posean primeros momentos finitos. Tal movimiento se caracteriza por medio de una frecuencia temporal de salto efectiva y una probabilidad de salto efectivo en una dada dirección. Dichos parámetros surgen como promedios de aquellos parámetros que identifican a cada estado del medio. En particular establecimos el $MFPT$ en este límite, encontrando que esta magnitud depende linealmente con el sitio inicial de movimiento. Este hecho nos permite definir una cantidad que sólo dependa de las características de movimiento en cada uno de los estados del medio.

Fuera del límite de memoria corta encontramos numéricamente que los procesos markovianos y no markovianos presentan diferentes $MFPT$ como función de las frecuencias temporales de salto entre los estados. Para frecuencias lo suficientemente bajas el comportamiento en el $MFPT$ obtenido para los sistemas gobernados por dinámicas no markovianas tiende al registrado para un medio *monoestado*, en tanto que para el caso markoviano el $MFPT$ resulta más grande. En este límite la probabilidad de transición entre los estados es nula para dinámicas no markovianas, en tanto que existe una probabilidad no nula de transición en el caso markoviano. Cuando el desorden en el medio es local, esto es cuando sólo algunos sitios de la red presentan cambios de estado, ese efecto desaparece.

Además estudiamos procesos de absorción o atrapamiento. Propusimos un modelo de atrapamiento simple basado en las corrientes iónicas que se establecen en los canales iónicos existentes en las membranas celulares. En este modelo hemos analizado las fluctuaciones en uno de los sitios de una red unidimensional (*trampa dinámica*) determinadas por la acción simultánea de dos tipos de fuentes, uno periódico en el tiempo y la otra de origen estocástico, sobre la corriente de partículas que pueden atravesar la trampa. Por efecto de la fuente aplicada sobre la trampa, ésta podía permanecer en dos estados, uno es el estado *activado* y el otro llamado *desactivado*. Para activar la trampa era necesario que el potencial aplicado superara un valor umbral. Lo importante del caso es que la sola acción del potencial periódico no era suficiente para abrir la trampa. Consideramos dos tipos de fuentes estocásticas distintas, una de ruido blanco gaussiano y otra de ruido de color no gaussiano caracterizada por un parámetro de gaussianidad (q). Dependiendo que este valor q fuera menor o mayor que 1, obtuvimos distribuciones acotadas o no acotadas. En particular cuando q era igual a 1, entonces se tenía una fuente gaussiana de color.

Con esta dinámica encontramos un fenómeno de *resonancia estocástica*. cuando graficamos la amplitud de la corriente de absorción como función de la intensidad de ruido de la fuente estocástica.

También encontramos un fenómeno de tipo resonante cuando observamos la corriente de absorción como función del parámetro q .

La resonancia estocástica observada en este tipo de sistemas no es el resultado de fenómenos con campos de doble pozo de potencial (como usualmente se caracterizan este tipo de fenomenología), sino que es la consecuencia de un fenómeno de umbral, similar a los que tienen lugar en sistemas neuronales.

Extendimos el problema de la trampa dinámica, aplicando la dinámica impuesta al sitio trampa a toda la red. De este modo el medio flutúa entre dos estados y en cada estado las partículas realizan una caminata aleatoria caracterizada por una frecuencia temporal de salto y por una probabilidad de salto en una dirección de la red. En este caso sólo consideramos una fuente estocástica de ruido blanco gaussiano. Estudiamos los procesos de transporte en estos medios que tuvieron lugar bajo estas condiciones.

Los sistemas así caracterizados presentan un fenómeno de *activación resonante* cuando graficamos el tiempo medio del primer pasaje (*MFPT*) como función de la intensidad de ruido de la fuente de la fuente estocástica. Este fenómeno sucede cuando las tendencias de desplazamiento de las partículas en cada uno de los estados son opuestas y desaparece cuando las probabilidades de salto en cada uno de los estados del medio son similares.

la probabilidad de retorno al origen (P_{s_0}) presenta un fenómeno resonante como función de la intensidad de ruido cuando los movimientos en cada estado son opuestos. Además se observa que un medio con dos estados mejora la P_{s_0} respecto al medio que tiene un solo estado en este rango de movimiento. Este hecho se debe a que las partículas (teniendo en cuenta las condiciones impuestas al problema) pueden pasar en medios biestables desde un estado menos favorable para el retorno al origen a otro más favorable, en tanto que esto no ocurre en un medio monoestable. Cuando las tendencias en el movimiento en cada uno de los estados son similares, la P_{s_0} en los medios biestables convergen a la de los monoestables, y el ruido deja de influir en la respuesta de los sistemas.

Otra magnitud observada en estos sistemas biestables fue la cantidad de sitios distintos visitados por un caminante (Δ). Para intensidades de ruido bajas, Δ es grande independientemente de las características de movimiento en cada uno de los estados. La transición entre los estados es poco frecuente. A medida que el ruido se hace más intenso, este número disminuye cuando las direcciones de movimiento privilegiadas en cada estado son las opuestas. Las fluctuaciones entre los estados aumentan y por lo tanto las características en los movimientos en cada uno de los estados determinan los valores de Δ . A partir de una determinada cantidad de ruido aparece un mínimo en Δ y las curvas tienden hacia el comportamiento registrado por un medio monoestable para ruidos aún más intensos.

9.1.2 Difusión superficial mediada por volumen

En la segunda etapa de nuestro estudio abordamos el problema de la difusión superficial mediada por volumen. Estudiamos el desplazamiento de partículas en regiones del espacio con distintas condiciones de frontera, considerando además diferentes dinámicas en dichos medios. En una primera aproximación a este tipo de problema, analizamos teóricamente el movimiento de partículas en un espacio seminfinito

mediante un sistema de ecuaciones maestras. Esto implica que la dinámica subyacente en las partículas es markoviana. Estudiamos la difusión sobre una superficie, encontrando expresiones analíticas (en el espacio de Laplace) para la probabilidad de estar en dicho plano, la distancia cuadrática media y la probabilidad de retorno por primera vez al plano como función del tiempo. La probabilidad de estar en el plano es una relación entre las frecuencia de salto de adsorción (γ_p) y de desorción (δ_p) y no depende de las frecuencias de salto paralelas al plano (α_p, β_p).

Mostramos que para diferentes intervalos temporales de evolución del sistema pueden encontrarse comportamientos del tipo *superdifusivos*, *difusivos* o *subdifusivos* dependiendo para ello de la relación existente entre los coeficientes o ritmos de desorción (δ_p) y adsorción (γ_p) en las superficies. Este tipo de característica da lugar a clasificar la dinámica del proceso como de *adsorción fuerte* cuando el ritmo de desorción es mucho menor que el de adsorción y de *adsorción débil* en el otro caso.

Sin embargo para tiempos grandes el movimiento que describen las partículas sobre la superficie es *subdifusivo* independientemente de la relación ($\frac{\delta_p}{\gamma_p}$). Esto hecho ocurre dado que el tiempo medio de primer retorno al plano es infinito [24].

Resolvimos el problema de la difusión en un volumen restringido por dos superficies o capas paralelas. En particular hallamos las expresiones analíticas para la probabilidad sobre la superficie y el desplazamiento cuadrático medio correspondientes al caso particular de un medio de dos capas (bicapa). La probabilidad muestra un decrecimiento exponencial con el tiempo hasta alcanzar un valor asintótico distinto de cero y que únicamente depende de las frecuencias de salto de adsorción y desorción. Encontramos que el movimiento para tiempos grandes es *difusivo* lo cual establece una diferencia con el comportamiento registrado en una difusión en un volumen seminfinito donde el proceso es *subdifusivo* [24].

Para el caso de volúmenes conformados por tres o más capas (medios multicapas) el análisis teórico se complica. Sin embargo podemos dar algunas características de estos resultados. Las expresiones para las probabilidades en el espacio de Laplace resultan el cociente de dos polinomios en la variable de Laplace s . El grado del denominador es igual al número de capas (L) que posee el medio. El grado del numerador es $L - 1$. Además el denominador puede descomponerse en el producto de s (variable de Laplace) por otro polinomio de grado $L - 1$ en s . No hemos probado en general esta descomposición, pero para volúmenes formados por tres y cuatro capas, obtuvimos que las raíces de los polinomios de grado $L - 1$ son reales y negativas. Esto implica que (al menos para un número finito de capas) la antitransformada de Laplace de la probabilidad es igual a una suma de L términos de exponenciales decrecientes en el tiempo. Esta probabilidad decae hacia un valor asintótico para tiempos grandes el cual está determinado por una constante (en el espacio de Laplace esta constante acompaña a s^{-1}). Este comportamiento, como hemos mostrado en esta tesis, no se mantiene cuando el número de capas tiende a infinito.

Para el caso particular de volumen con tres capas hemos obtenido el comportamiento en el espacio de Laplace del desplazamiento cuadrático medio. En el límite para s tendiendo a cero (tiempos grandes) y aplicando los teoremas tauberianos (Apéndice D) mostramos que el movimiento está caracterizado por

un proceso *difusivo*. Por otro lado mostramos numéricamente que a tiempos grandes y cuando el medio está constituido por un número pequeño de capas (L menor que 20 aproximadamente), el movimiento desarrollado en la superficie sigue siendo *difusivo*, en tanto que el desplazamiento se comporta en forma *subdifusiva* a medida que el número de capas aumenta, resultado que está en un total acuerdo con lo obtenido para un medio no acotado superiormente.

En el régimen de adsorción fuerte, y suponiendo difusión sólo a través del volumen, encontramos numéricamente la existencia de un volumen con un número de capas (finito) óptimo para el cual el desplazamiento cuadrático medio es mayor que en el resto de los casos. La explicación a este fenómeno puede darse en términos de los procesos que describen cada sistema. Para un volumen con un número de capas grande el proceso es subdifusivo, en tanto que para un espacio con bajo número de capas el proceso seguido es difusivo. Esto implica que el desplazamiento en este último caso es más rápido que en el primero. Por otro lado si el número de capas es suficientemente pequeño (y recordando que estamos en el límite de adsorción fuerte), las partículas tienden a regresar con más frecuencia a la superficie y por lo tanto su desplazamiento cuadrático medio, si bien es lineal con el tiempo, crece lentamente en el tiempo. A medida que el número de capas crece, las partículas tienen mayor movilidad a través del espacio y por lo tanto su desplazamiento cuadrático medio también crece. A medida que aumenta la relación $\frac{\delta}{\gamma}$ el valor para número de capas óptimo decrece. A partir de cierto valor $\frac{\delta}{\gamma}$ la curva $\langle r^2 \rangle$ vs κ se hace monótonamente decreciente.

Por último estudiamos numéricamente el problema de difusión en volúmenes finitos y seminfinitos modificando la dinámica de movimiento a través de ellas para incluir dinámicas no markovianas. En este trabajo sólo consideramos la no markovianidad en el proceso de desorción de las partículas. Supusimos distribuciones de salto no markovianas con primeros momentos finitos (*colas cortas*).

La característica más destacada de estos sistemas no markovianos, es la observación de oscilaciones amortiguadas en la probabilidad en el plano y en la distancia cuadrática media del mismo. Es importante señalar que las distribuciones no markovianas utilizadas no presentan características periódicas en el tiempo. Además los efectos oscilatorios aparecen en el límite de adsorción fuerte ($\frac{\delta_p}{\gamma_p} \ll 1$) y cuando el grado de no markovianidad es alto. Observamos además que, para los casos estudiados, la frecuencia de oscilación es igual a la frecuencia temporal de desorción (δ), independientemente del volumen que se considere y del grado de no markovianidad. Este último parámetro sólo modifica la amplitud de la oscilación. A mayor grado de no markovianidad, mayor es la amplitud de oscilación. Para tiempos grandes la evolución que presentan estos sistemas se asemeja a la evolución markoviana. Este hecho resulta esperado dado que consideramos efectos no markovianos con distribuciones de *cola corta*.

En el límite de adsorción débil ($\frac{\delta_p}{\gamma_p} \sim 1$) no existen diferencias entre los comportamientos markovianos y no markovianos. Por otro lado cuando el grado de no markovianidad es bajo tampoco existen mayores diferencias entre los resultados para los casos markovianos y no markovianos.

Para finalizar podemos decir que los sistemas gobernados por dinámicas *no markovianas* con primeros momentos finitos tienden asintóticamente al comportamiento presentado en sistemas con dinámicas

markovianas. En particular, bajo determinadas condiciones, dichos comportamientos son iguales para todo tiempo. Este hecho ha sido reflejado en medios unidimensionales en el límite para *tiempos de memoria corta* y en los sistemas tridimensionales para el caso de *adsorción débil*.

9.2 Perspectivas de futuros trabajos

El estudio realizado en este trabajo de tesis genera nuevos interrogantes y abre otros caminos en esta línea de investigación.

Para citar algunos proyectos importantes mencionaremos:

- Completar el estudio teórico en medios con fluctuaciones locales.
- Analizar teóricamente el problema de los medios fluctuantes gobernados por dinámicas con ruido.
- Estudiar y analizar un problema más *realista* del comportamiento en los canales iónicos, considerando la dinámica de apertura y cierre de los mismos por medio de la diferencia en las concentraciones que existe a un lado y otro de la membrana celular lo que conduce a problemas no lineales de difícil resolución.
- Describir problemas de difusión en medios con *bias* asimétricos.
- Analizar los problemas de transporte , tanto en medios unidimensionales como tridimensionales, teniendo en cuenta dinámicas no markovianas con primeros momentos infinitos o de colas largas.
- En el caso de problemas finitos, y en relación a problemas de catálisis en sistemas porosos, analizar el comportamiento de la difusión efectiva en las superficies limitantes de un poro de geometría plana (*slab*).

Apéndice A

Resonancia estocástica

El concepto de *resonancia estocástica* (RE) surge en el contexto de un llamativo fenómeno que típicamente se manifiesta en sistemas biestables sometidos a campos de origen periódico y estocástico en el tiempo. Un incremento en la señal ruidosa de entrada puede producir un *mejoramiento* en la relación *señal-ruido* en la salida del sistema. El marco típico de la RE supone la existencia de un *sistema biestable* gobernado por dos señales de entrada, una de características coherentes en el tiempo y otra de tipo estocástico, y una señal de salida la que resulta una función de las señales de entrada y de la dinámica interna del sistema.

En general estos sistemas pueden ser pensados como *una caja negra*, observando cómo la salida cambia a medida que la señal periódica de entrada y el ruido son variados. Para un sistema bien caracterizado por la teoría de respuesta lineal, la razón *señal-ruido* (SNR) a la salida del mismo debe responder del mismo modo a la SNR de entrada, cualquier incremento en el ruido de la señal de entrada producirá un decrecimiento a la salida del sistema. Por el contrario, la resonancia estocástica se manifiesta como un incremento en la SNR de salida a medida que aumenta (dentro de ciertos límites) el ruido a la entrada. Por lo tanto es fundamental tener presente que este tipo de fenómeno se debe a la interrelación entre las fluctuaciones y la no linealidad del sistema.

Una teoría completa sobre RE debería tener en cuenta varios aspectos. Idealmente sería importante tener una expresión para el espectro de potencia de la señal de salida como función de los parámetros del sistema. Por otro lado es importante conocer cuales son las características esenciales comunes a todos los sistemas que muestran este fenómeno y analizar si la teoría puede ser aplicada a una amplia variedad de tales sistemas.

La característica central de la teoría desarrollada para RE es una ecuación de transición la cual relaciona el cambio en la probabilidad ($n_s(t)$) de que una partícula se encuentre en el estado s del sistema ($s = 1, 2$) con los ritmos de transición entre los estados y la dinámica que posean las partículas en cada uno de esos estados.

Sea un potencial de doble pozo, los cuales están separados por una barrera de potencial. Si en principio este potencial no está sometido a ningún campo externo, una partícula dentro de este potencial

se encontrará en uno de los mínimos del potencial. Si se aplica un campo de tipo estocástico al potencial de manera tal de modificar la configuración de éste, la partícula pasará la mayor parte del tiempo cerca de uno de los mínimos del potencial y *ocasionalmente* realizará algunas transiciones sobre la barrera de potencial, ubicándose de esta manera cerca del otro pozo de potencial. A medida que la intensidad de ruido (ξ_0) aumenta, el ritmo al cual se producen los saltos (W_s) también aumenta. Típicamente W_s crece muy rápidamente con ξ_0 al principio, pero una vez que ξ_0 es lo suficientemente intensa de modo tal que la barrera se vuelva relativamente fácil de sobrepasar, W_s crece más lentamente.

Sea $x(t)$ la posición de la partícula. El espectro de potencia de la señal de salida es $S(\Omega)$, donde $S(\Omega) = |X(\Omega)|^2$ y $X(\Omega)$ es la transformada de Fourier de $x(t)$.

Si además del campo estocástico se aplica una señal periódica, el efecto que esta última señal produce sobre el potencial es aumentar la profundidad de uno de los pozos de potencial respecto al otro en uno de los semiciclos de la señal, invirtiéndose este desbalance en el semiciclo siguiente. Generalmente se supone que la amplitud de la señal periódica es lo suficientemente pequeña como para que, en ausencia de ruido, la partícula no pueda atravesar la barrera de potencial. La señal periódica produce una modulación en el ritmo de transición. Entonces para intensidades de ruido bajas, estos ritmos son muy poco intensos como para apreciar saltos de la partícula entre los pozos y por lo tanto la señal periódica resulta poco importante en este proceso. El ritmo característico asociado con el sistema biestable es

$$\alpha = W_1 + W_2. \quad (\text{A.1})$$

A medida que ξ_0 aumenta W_1 y W_2 (y por lo tanto α) también aumentan. Para una dada intensidad de ruido (o un rango de intensidades) se produce un fenómeno cooperativo. El espectro incoherente del ruido alimenta a la señal coherente de salida del sistema. En un extremo del ciclo, se vuelve más probable para una partícula saltar desde un dado pozo, por ejemplo desde el pozo 2 hacia el pozo 1; y medio ciclo después es más probable regresar a la situación inicial, es decir la partícula salta desde el pozo 1 al pozo 2 nuevamente. Estas transiciones se muestran en la salida del sistema con una fuerte componente periódica (lo que se refleja en la aparición de un pico en el espectro de salida). Cuando el ruido es lo suficientemente intenso, los saltos pueden ocurrir en todo el rango de tiempos durante una mitad de ciclo y por lo tanto se pierde la coherencia a la salida.

A continuación se describe brevemente un modelo para este tipo de proceso.

A.1 Modelo para sistema biestable

En esta sección se derivan expresiones generales para el espectro de potencia ($S(\Omega)$) para un sistema biestable. En particular para un dado sistema es necesario conocer las frecuencias de transición como función del ruido de entrada y otros parámetros que definen a cada estado del sistema. En este modelo la variable dinámica (x) es discreta, siendo $n_1(t)$ y $n_2(t)$ las probabilidades de que la partícula se encuentre en el pozo (o estado) 1 y 2 al tiempo t respectivamente.

Para el doble pozo de potencial se tiene

$$n_1 = 1 - n_2 = \int_{-\infty}^{x'} p(x) dx, \quad (\text{A.2})$$

donde x' determina la localización del máximo de potencial que separa a los dos pozos. La ecuación que gobierna este proceso es

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{dn_1}{dt} = W_1(t) - (W_1(t) + W_2(t)) n_2(t), \quad (\text{A.3})$$

donde W_1 y W_2 son los ritmos de transición fuera de los estados 2 y 1 respectivamente.

La densidad de probabilidad está dada por

$$p(x, t) = n_1(t) \delta(x - x_1) + n_2(t) \delta(x - x_2). \quad (\text{A.4})$$

Considerando que el sistema es simétrico alrededor de $x = 0$, es decir $x_1 = -x_2$ se tiene que la solución al problema es

$$n_1(t) = g^{-1}(t_0) (n_1(t_0)g(t_0) + \int_{t_0}^t W_1(t') g(t') dt'), \quad (\text{A.5})$$

donde

$$g(t) = \exp \left(\int (W_1(t)' + W_2(t')) dt' \right) \quad (\text{A.6})$$

En general las expresiones para W_1 y W_2 son de forma tal que las anteriores ecuaciones no pueden ser expresadas en términos de funciones conocidas.

En el límite adiabático, esto es, cuando la frecuencia de la señal es más lenta que algún tiempo de relajación del sistema (τ^{-1}), es posible dar una expresión para el espectro de potencia ($S(\Omega)$). En este límite

$$\langle S(\Omega) \rangle = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} S(\Omega) dt, \quad (\text{A.7})$$

donde ω es una frecuencia de ritmo característico del sistema biestable (α). Esta ecuación puede reescribirse de la siguiente manera

$$\langle S(\Omega) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle x(\tau) x(t + \tau) \rangle \rangle e^{-i\Omega\tau} d\tau, \quad (\text{A.8})$$

donde

$$\langle \langle x(t)x(t + \tau) \rangle \rangle = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \langle x(t) x(t + \tau) \rangle dt'. \quad (\text{A.9})$$

Es en la expresión de $\langle S(\Omega) \rangle$ donde surge el pico a la frecuencia de modulación. De ese pico es posible obtener la SNR cuyo aspecto resonante es la característica típica del fenómeno de resonancia estocástica.

Apéndice B

Desarrollo de Dyson

Sea H una dada matriz que puede descomponerse de la siguiente manera

$$H = H_0 + H_1. \quad (\text{B.1})$$

Definimos la matriz G_0 como

$$G_0 = [sI - H_0]^{-1}, \quad (\text{B.2})$$

donde I es la matriz identidad y s una variable cualquiera.

Por otro lado se define

$$G = [sI - H]^{-1}, \quad (\text{B.3})$$

A continuación mostraremos que G admite la siguiente expansión

$$G = G_0 + G_0 H_1 G_0 + G_0 H_1 G_0 H_1 G_0 + \dots \quad (\text{B.4})$$

Para ello realizamos el siguiente producto

$$[sI - H][G_0 + G_0 H_1 G_0 + G_0 H_1 G_0 H_1 G_0 + \dots] \quad (\text{B.5})$$

Si este producto resulta ser la matriz identidad (I) queda mostrado que la expansión para G es correcta.

Sabemos que $G_0^{-1} = [sI - H_0]$ por lo tanto

$$[sI - H] = [G_0^{-1} + -H_1] \quad (\text{B.6})$$

Entonces reemplazando $[sI - H]$ en la ec. B.5 tenemos

$$[G_0^{-1} - H_1][G_0 + G_0 H_1 G_0 + G_0 H_1 G_0 H_1 G_0 + \dots], \quad (\text{B.7})$$

aplicando la propiedad distributiva de las matrices obtenemos el siguiente resultado

$$[I + H_1 G_0 + H_1 G_0 H_1 G_0 + \dots] - [H_1 G_0 + H_1 G_0 H_1 G_0 + \dots], \quad (\text{B.8})$$

el único término que sobrevive es la matriz identidad I . Esta propiedad se conoce como *identidad de Dyson*.

De este modo logramos encontrar la matriz inversa como una expansión de matrices. Si bien esta expansión representa una serie infinita, para algunos casos es posible obtener resultados inmediatos e interesantes.

Supongamos que la matriz H_1 esté definida de la siguiente forma

$$(H_1)_{ij} = \begin{cases} \Delta & \text{si } i = j = 1 \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

Por otro lado suponemos conocida a la matriz G_0 . Los elementos de la matriz G se determinan aplicando la expresión (B.4) y recordando el modo en que se expresa el producto matricial en términos de los elementos de las matrices que forman dicho producto

$$G_{ij} = (G_0)_{ij} + \sum (G_0)_{ik} (H_1)_{kl} (G_0)_{lj} + \sum (G_0)_{ik} (H_1)_{kl} (G_0)_{lm} (H_1)_{mn} (G_0)_{nj} + \dots \quad (\text{B.9})$$

En esta expresión hemos utilizado la convención de Einstein para la suma (se suma sobre índices repetidos). Dada la forma particular de la matriz H_1 , es fácil obtener un resultado de esta suma, observando que los únicos sumandos que difieren de cero son aquellos en los que aparece el elemento de matriz $(H_1)_{11}$. De esta manera es posible reescribir la anterior expresión como

$$G_{ij} = (G_0)_{ij} + \Delta (G_0)_{i1} (G_0)_{1j} [1 + \Delta (G_0)_{11} + \Delta^2 (G_0)_{11}^2 + \dots] \quad (\text{B.10})$$

podemos reescribir esta expresión notando que lo que está entre corchetes representa la expansión de la siguiente función analítica

$$\frac{1}{1-x} = [1 + x + x^2 + \dots]. \quad (\text{B.11})$$

Por lo tanto llegamos al siguiente resultado

$$G_{ij} = (G_0)_{ij} + \frac{\Delta (G_0)_{i1} (G_0)_{1j}}{1 - \Delta (G_0)_{11}}. \quad (\text{B.12})$$

En general si se tiene una matriz la cual puede ser descompuesta en una suma de matrices con las propiedades arriba expuestas, esto es que todas las H_i con $i = 1, 2, 3, \dots$ posean sólo un elemento distinto de cero y además suponiendo que la matriz G_0 (relacionada con H_0) sea conocida, entonces es posible hallar la matriz G mediante la aplicación reiterada del *desarrollo de Dyson*.

Apéndice C

Condición de contorno absorbente

Deduciremos la solución que presenta el problema de difusión en una dimensión en el caso en que existe una condición de borde (supuesta en el origen) y donde la frecuencia temporal de salto es la misma en todos los sitios de red.

Supongamos que el sitio $m = 0$ es un sitio absorbente. Sea $p_{n,m}(t)$ la probabilidad de que una partícula ocupe el sitio n al tiempo t dado que inicialmente ($t = 0$) se encontraba en el sitio m . El sistema de ecuaciones que describe tal proceso es

$$\begin{aligned}\dot{p}_{n,m}(t) &= \gamma(p_{n-1,m}(t) + p_{n+1,m}(t) - 2p_{n,m}(t)), \quad \text{for } n = 2, 3, 4, \dots \\ \dot{p}_{1,m}(t) &= \gamma(p_{2,m}(t) - 2p_{1,m}(t)),\end{aligned}\tag{C.1}$$

donde $\dot{p}_{n,m}(t)$ representa la derivada temporal de la función $p_{n,m}(t)$.

Para este sistema de ecuaciones proponemos soluciones de la forma

$$p_{n,m}(t) = \exp -2\gamma t q_{n,m}(t).\tag{C.2}$$

Las funciones q satisfacen el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\dot{q}_{n,m}(t) = \gamma(q_{n-1,m}(t) + q_{n+1,m}(t)).\tag{C.3}$$

Comparando este conjunto de ecuaciones con las relaciones de recurrencia de las funciones de Bessel modificadas [118], encontramos que las soluciones para las funciones $q_{n,m}(t)$ son de la forma

$$q_{n,m}(t) = i_{|n-m|}(2\gamma t),\tag{C.4}$$

donde la función $I_j(t)$ es la Bessel modificada de primera especie de orden j .

Para que se cumpla la condición de borde se le agrega una "imagen" negativa en el sitio $-m$, quedando la solución final al problema

$$p_{n,m}(t) = \exp -2\gamma t (I_s(2\gamma t) - I_l(2\gamma t)),\tag{C.5}$$

donde $s = |n - m|$ y $l = |n + m|$.

Apéndice D

Teoremas Tauberianos

Presentaremos dos *Teoremas Tauberiano* de fundamental importancia en la teoría de *CTRW*.

D.1 Primer Teorema Tauberiano

Sea $\psi(t)$ una función de t (normalizada) y su correspondiente transformada de Laplace $\bar{\psi}(s)$, siendo s la variable conjugada de t . Podemos expandir a esta última función en términos de u

$$\bar{\psi}(s) = 1 - C_1 s^\epsilon + \dots \quad (\text{D.1})$$

donde $0 < \epsilon \leq 1$. En particular si ϵ es igual a 1 la función $\bar{\psi}(s)$ es analítica en el origen.

En cambio si ϵ es distinto de 1 entonces existe una singularidad esencial en el origen. Es posible mostrar que bajo estas condiciones la $\psi(t)$ en el régimen asintótico de t grandes se comporta de la forma

$$\psi(t) \sim C 1[t^{1+\epsilon}\Gamma(2-\epsilon)]^{-1}, \quad (\text{D.2})$$

donde $\Gamma(x)$ es la función *Gamma* (generalización del factorial).

D.2 Segundo Teorema Tauberiano

Este teorema afirma que si la transformada de Laplace de una función se comporta como

$$f(s) \sim A s^{-k} \quad (\text{D.3})$$

para $k > 0$ y en el límite para s tendiendo a cero, entonces

$$F(t) \sim A t^{k-1} / \Gamma[k] \quad (\text{D.4})$$

para tiempos grandes.

Apéndice E

Difusión anómala

La *difusión anómala* es un proceso que se caracteriza por la dependencia no lineal de la distancia cuadrática media ($\langle r^2(t) \rangle$) para tiempos grandes,

$$\langle r^2(t) \rangle \rightarrow t^\epsilon, \quad (\text{E.1})$$

con $\epsilon \neq 1$. Es decir tales procesos difieren del clásico movimiento Browniano donde $\langle r^2(t) \rangle \sim t$. Ejemplos para la ec. (E.1) son encontrados en procesos con dinámica caótica donde usualmente se encuentran $\epsilon \simeq 3$ [10, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. Por otro lado existen sistemas con restricciones en su geometría (cristales dopados, vidrios, fractales) para los cuales el crecimiento de $\langle r^2 \rangle$ con el tiempo lleva un exponente ϵ menor que 1 [10, 20, 21, 22, 23]. Los procesos con $\epsilon > 1$ se denominan *superdifusivos*, en tanto que los procesos con $\epsilon < 1$ reciben el nombre de *subdifusivos*.

A continuación se presentarán algunos modelos que permiten caracterizar tales fenómenos.

E.1 Modelos

Sea la ecuación de difusión para la distribución de probabilidad $P(r, t)$

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 P(r, t)}{\partial r^2}, \quad (\text{E.2})$$

donde la constante de difusión D se puso igual a 1.

Si la condición inicial es $P(r, t = 0) = \delta(r)$, entonces la solución a esta ecuación es

$$P(r, t) = C_1 t^{-\frac{d}{2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2t}\right), \quad (\text{E.3})$$

el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio para tal expresión es $\langle r^2(t) \rangle = Ct$ para todo tiempo. Extensiones que preservan la estructura de la ec. (E.3) en tanto que $\langle r^2(t) \rangle \sim t^\epsilon$ con $\epsilon \neq 1$ tienen en general la forma de

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} k(r, t) \frac{\partial}{\partial r} P(r, t). \quad (\text{E.4})$$

Para obtener $\epsilon = 3$ se propusieron distintas formas de $k(r, t)$. Una de ellas [12] indica que $k(r, t) \equiv k(r) \sim r^{\frac{4}{3}}$, otra [13, 14] $k(r, t) \equiv k(t) \sim t^2$, una tercera establece que $k(r, t) \sim t^a r^b$. Para esta última función la solución es

$$P(r, t) = C_1 t^{\frac{3(1+a)}{2-b}} \exp(-C_2 \frac{r^{2-b}}{t^{1+a}}), \quad (\text{E.5})$$

donde C_1 y C_2 son funciones independientes de r y t .

Otra ecuación diferencial que suele usarse para estos problemas es [10]

$$\frac{\vartheta^m P(r, t)}{\vartheta t^m} = \frac{\vartheta^2 P(r, t)}{\vartheta r^2} \quad (\text{E.6})$$

Transformando al espacio de Fourier-Laplace, la ecuación para $P(r, t)$ que resulta de la ec. (E.2) es

$$P(k, s) = (s + k^2)^{-1}, \quad (\text{E.7})$$

donde k y s son las variables en el espacio de Fourier y Laplace respectivamente. Para la ec. (E.6) la expresión para $P(k, s)$ es

$$P(k, s) = \frac{s^{(m-1)}}{s^m + k^2}. \quad (\text{E.8})$$

Estas ecuaciones son generalmente de tipo formal dado que no existe garantía de que correspondan a funciones apropiadas que satisfagan los requerimientos para las distribuciones de probabilidad como por ejemplo la no negatividad de las mismas. Por otro lado para las funciones bien comportadas se define $\langle r^2(t) \rangle$ de la siguiente manera

$$\langle r^2(t) \rangle = \int r^2 P(r, t) dr = -\frac{\vartheta^2}{\vartheta k^2} P(k, s)|_{k=0}, \quad (\text{E.9})$$

donde el lado derecho de esta expresión puede ser encontrado por una expansión en k^2 . Para la ec. (E.8) se obtiene

$$\langle r^2(s) \rangle \sim \frac{1}{s^{(m-1)}}, \quad (\text{E.10})$$

usando los teoremas tauberianos (Apéndice A) $\langle r^2(t) \rangle \rightarrow t^m$. Para $m = 3$ entonces se obtiene el comportamiento deseado.

Transladando el mismo argumento para la expresión ec. (E.6) y en el límite de (k, s) pequeños es posible mostrar que

$$P(k, s) \sim \frac{1}{s} - C \frac{k^2}{s^4}. \quad (\text{E.11})$$

Resumiendo lo mostrado hasta aquí, se ha deducido que en el espacio (k, s) el requerimiento que $\langle r^2(t) \rangle \sim t^3$ se traslada a la forma adoptada por la ec. (E.11) y que existen muchas ecuaciones diferenciales cuyas funciones de Green obedecen esta forma. En general el comportamiento $\langle r^2(t) \rangle \sim t^\epsilon$ requiere una $P(k, s)$ de la siguiente forma

$$P(k, s) \sim \frac{1}{s} - C \frac{k^2}{s^{\epsilon+1}}. \quad (\text{E.12})$$

Esta ecuación puede ser relacionada con ecuaciones integro diferenciales [24] las cuales aparecen en forma natural en los sistemas estocásticos. A continuación se expodrán los argumentos para obtener este tipo de relaciones usando el formalismo de las *caminatas aleatorias de tiempos continuos (CTRW)* (Continuous Time Random Walks).

E.2 Caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW)

Sea $\psi(r, t)$ la distribución de probabilidad de realizar un paso de longitud r en el intervalo de tiempo t y $t + dt$. La probabilidad de transición total en este intervalo es

$$\psi(t) = \sum_r \psi(r, t) = \psi(k = 0, t), \quad (\text{E.13})$$

y la probabilidad de permanecer en el sitio inicial es

$$\Phi(t) = 1 - \int_0^t \psi(t) dt, \quad (\text{E.14})$$

de modo que

$$\Phi(s) = \frac{1 - \psi(s)}{s}. \quad (\text{E.15})$$

La densidad de probabilidad $\eta(r, t)$ de llegar a r en el intervalo temporal comprendido entre t y $t + dt$ es

$$\eta(r, t) = \sum_{r'} \int_0^t \eta(r', u) \psi(r - r', t - u) du + \delta(r) \delta_{t0} \quad (\text{E.16})$$

donde se ha tenido en cuenta la condición inicial del problema. Esta ecuación conduce a una ecuación integral para la probabilidad $P(r, t)$ de que la partícula se encuentre en la posición r al tiempo t

$$P(r, t) = \int_0^t \eta(r, t - u) \Phi(u) du, \quad (\text{E.17})$$

usando esta ecuación e intercambiando el orden de integración, la ec. (E.16) puede ser reescrita de la siguiente manera

$$P(r, t) = \sum_{r'} \int_0^t P(r', u) \psi(r - r', t - u) du + \Phi(t) \delta_{t0}, \quad (\text{E.18})$$

transformando esta expresión en el espacio de Fourier - Laplace se tiene

$$P(k, s) = P(k, s) \psi(k, s) + \Phi(s), \quad (\text{E.19})$$

cuya solución es

$$P(k, s) = \frac{1 - \psi(s)}{s} \frac{1}{1 - \psi(k, s)}, \quad (\text{E.20})$$

Esta ecuación es formalmente equivalente a una *ecuación maestra generalizada* (cap. 2, ec. (2.26)), la cual se reescribe de la siguiente manera

$$\frac{\partial}{\partial t} P(r, t) = \sum_{r'} K(r - r', t - u) P(r', u) du, \quad (\text{E.21})$$

en donde el kernel de memoria $K(k, u)$ admite la siguiente expresión en el espacio de Fourier - Laplace

$$K(k, s) = \frac{\psi(k, s) - \psi(s)}{1 - \psi(s)} s, \quad (\text{E.22})$$

es importante resaltar dos hechos. La ec. expresión (E.21) representa una ecuación integro diferencial para la probabilidad $P(r, t)$. Esta ecuación había sido presentada anteriormente como una generalización de la ecuación maestra (cap. 2). En esta sección surge como consecuencia del desarrollo de la teoría *CTRW*. El segundo hecho para destacar es que se da una expresión general para el kernel de memoria $K(k, s)$ en el espacio de Fourier - Laplace.

A continuación se desarrollará algunos casos particulares. En primer lugar se supone que la $\psi(k, s)$ está desacoplada, es decir

$$\psi(k, s) = \lambda(r)\phi(t). \quad (\text{E.23})$$

Sean los momentos μ_1 y μ_2 definidos por

$$\mu_1 = \int dt \int t \psi(r, t) dr, \quad (\text{E.24})$$

y

$$\mu_2 = \int dt \int r^2 \psi(r, t) dr. \quad (\text{E.25})$$

Para momentos μ_1 y μ_2 finitos (dichas distribuciones reciben el nombre de *distribuciones de cola corta*) la ec. (E.18) corresponde para pequeños valores de (k, s) a la ecuación de difusión simple

$$\psi(k, s) \sim 1 - \mu_1 s - \frac{k^2 \mu_2}{2}, \quad (\text{E.26})$$

reemplazando en la ec. (E.20) el valor de $\psi(k, s)$ por esta expresión, entonces se reobtiene la ec. (E.7).

Si el primer momento (μ_1) es infinito (*distribuciones de cola larga*) pero el segundo (μ_2) es finito, entonces

$$\psi(k, s) \sim 1 - C_1 s^\epsilon - \frac{k^2 \mu_2}{2}, \quad (\text{E.27})$$

con $0 < \epsilon < 1$ y de la ec. (E.20) se sigue que

$$P(k, s) = \frac{s^{\epsilon-1}}{s^\epsilon + Ck^2}, \quad (\text{E.28})$$

esta expresión puede compararse con la ec. (E.8) donde $m = \epsilon$ y por lo tanto se reobtiene un comportamiento subdifusivo para $\langle r^2(t) \rangle$. Si en cambio μ_1 es finito y μ_2 es infinito

$$\psi(k, s) \sim 1 - \mu_1 s - C_2 k^\beta, \quad (\text{E.29})$$

con $0 < \beta < 2$ se obtiene de la ec. (E.20)

$$P(k, s) \sim \frac{1}{s + Ck^\beta}, \quad (\text{E.30})$$

y el segundo momento de $P(r, t)$ diverge, lo cual hace que $\langle r^2(t) \rangle$ también sea divergente.

En el mismo sentido cuando ambos momentos son infinitos

$$\psi(k, s) \sim 1 - C_1 \mu_1^\epsilon - C_2 \mu_2^\beta \quad (\text{E.31})$$

$\langle r^2(t) \rangle$ es divergente.

Para obtener $\langle r(t) \rangle$ finitos y que sigan leyes t^ϵ con $\epsilon > 1$ resulta *imperativo* usar funciones $\psi(k, s)$ *acopladas* [24].

Bibliografía

- [1] M. V. Smoluchowski, Versuch einer mathematischen Theorie der Kongulationskinetic hollwider Lasungen, Z. Phys. Chem. **92**: 129, (1917).
- [2] E. Montroll and G. Weiss, J. Math. Phys. **6**: 167, (1965).
- [3] H. Scher and M. Lax, Phys. Rev. B **7**: 4491, (1973).
- [4] N.G. van Kampen, Physica **96 A**: 435 (1979).
- [5] N.G. van Kampen, in Stochastic Processes in Physics and Chemistry, 2nd ed. (North Holland, Amsterdam, 1993).
- [6] Prigogine I. and Resibois P. Physica **27**: 629 (1961)
- [7] Montroll W. Fundamental problems in statistical mechanics (E.D.G Cohen ed.) (North Holland, Amsterdam) p, 230 (1962)
- [8] Nakajima Prog. Theor. Phys. **20**: 968, (1958).
- [9] Zwanzig R. Physica **30**: 1109 (1964).
- [10] A. Monin and A. Yaghom, Statistical Fluid Mechanics (MIT, Cambridge MA 1971) Vol , (1975) Vol 2.
- [11] G. Uhlenbeck and L. Ornstein, Phys. Rev. **36**: 821 (1930), N.G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*: 2nd ed. (North Holland, Amsterdam, 1993) p. 83.
- [12] F. Richardson. Proc. R. Soc. London Ser. A **110**: 709, (1926).
- [13] G. Retchelot, Proc. Cambridge Philos. Soc. **48**: 345, (1952).
- [14] G. Retchelot, A. Thounsend, in Surveys in mechanics edited by G. Retchelot and R. Davies (Cambridge University Press 1965) p. 352.
- [15] A. Okubo, J. Oceamol Soc. Jpn **20**: 286 (1962).
- [16] H. Hentchel and J. Procaccia, Phys. Rev. A **29**: 1461 (1984).

-
- [17] S. Growsmann and J. Procaccia, *Phys. Rev. A* **29**: 1358 (1984).
- [18] S. Growsmann, F. Wagner and K. Hoffmann, *J. Phys. (Paris) Lett.* **46**: 1575 (1985).
- [19] M. Shlesinger and J. Kalfter, *Phys. Rev. Lett.* **54**: 2551 (1985).
- [20] H. Scher and E. Montroll, *Phys. Rev. B* **12**: 2455 (1975).
- [21] M. Shlesinger, *J. Stat. Phys.* **10**: 421 (1974).
- [22] S. Alexander and R. Orbach, *J. Phys. (Paris) Lett.* **43**: (1982).
- [23] A. Blumen, J. Klafter, B. White and G. Zomofen, *Phys. Rev. Lett.* **53**: 1301 (1984).
- [24] J. Klafter, A. Blumen and L. Shlesinger, *Phys. Rev. A*, **35**: 3081 (1987).
- [25] A. Nitzan and M.A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **98**: 1765 (1994).
- [26] H.L. Friedman and A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.* **48**: 120 (1968).
- [27] G.H. Weiss, *J. Stat. Phys.* **8**: 221 (1973).
- [28] J.Sancho and M. San Miguel, *J. Stat. Phys.* **37**: 151 (1984).
- [29] M. Rodriguez, L. Pesquera, M. San Miguel and J. Sancho, *J. Stat. Phys.* **40**: 669 (1985).
- [30] A.K. Harrison and R. Zwanzig, *Phys. Rev. A* **32** 1072 (1985).
- [31] C.R. Doering and J.C. Gadoua, *Phys. Rev. Lett.* **69**: 2318 (1992).
- [32] A. Bar-Haim and J. Klafter, *Phys. Rev. E*, **60**: 2554 (1999).
- [33] N. Eizenberg and J. Klafter, *Physica A* **249**: 424 (1998).
- [34] G.H. Weiss, in *Aspects and Applications of the Random Walk* (North Holland, Amsterdam, 1994) and references therein.
- [35] M.A. Re and C.E. Budde, *Phys. Rev. E* **61**: 1110 (2000).
- [36] A. J.A. Mc Cammon and S.H. Northrup, *Nature* **293**: 316 (1981).
- [37] T. Novotny and P. Chvosta, *Phys. Rev. E* **63**: 012102 - 1 (2000).
- [38] A. Szabo, D. Shoup, S.H. Northrup and J.A. Mc Cammon, *J. Phys. Chem.* **77**: 4484 (1982).
- [39] J.L. Spouge, A. Szabo and G.H. Weis, *Phys. Rev. E* **54**: 2248 (1996).
- [40] M.A. Re, C.E. Budde and M.O. Caceres, *Phys. Rev. E* **54**: 4427 (1996).
- [41] Wen-Shyan Sheu; *J. Chem. Phys.* **110**: 5469 (1999).

- [42] A.D. Sánchez, J.A. Revelli and H.S. Wio, *Physics Letters A* **277**: 304-309 (2000).
- [43] S. Redner, *A Guide to First-Passage Processes*: (Cambridge U.P., Cambridge, 2001).
- [44] E.W. Montroll and B.J. West, in *Fluctuation Phenomena*, edited by E.W. Montroll and J.L. Lebowitz (Elsevier, Amsterdam, 1987).
- [45] J.T. Bendler and M.F. Shlesinger, in *The Wonderful World of Stochastics*, edited by M.F. Shlesinger and G.H. Weiss (Elsevier, Amsterdam, 1985).
- [46] N.S. Goel and N. Richter-Dyn, in *Stochastic Models in Biology* (Academic, New York, 1974).
- [47] C. Briozzo, C. Budde, O. Osenda and M. Caceres; *J. Stat. Phys.* **65**: 167 (1991)
- [48] *Numerical Recipes in Fortran 77*, Second Edition, Cambridge University Press 1992.
- [49] R. Bnezi, A. Sutura and A. Valpiani, *J. Phys. A.* **14**: 1453 (1981).
- [50] K. Wiesenfeld and F. Moss, *Nature* **373**: 33-36 (1995); L. Gammaitoni, P. Hänggi, P. Jung and F. Marchesoni, *Rev. Mod. Phys.*, **70**: 223 (1998).
- [51] J. K. Douglas, L. Wilkens, E. Pantazelou and F. Moss, *Nature* **365**: 337 (1993); J. J. Collins, T. T. Imhoff and P. Grigg, *Nature* **383**: 770 (1996); I. L. Kruglikov and H. Dertinger, *Bioelectromag.* **15**: 539 (1994); B. J. Gluckman, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **77**: 4098 (1996); E. Simonotto, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **78**: 1186 (1997).
- [52] D. Petracchi, C. Ascoli, M Barhi, S. Chillemi, M. Pellegrini, and M. Pellegrino, *J. Stat. Phys.* **70**: 1/2, 393 (1993).
- [53] S. M. Bezrukov and I. Vodyanoy, *Nature* **378**: 362 (1995).
- [54] A. Fuliński, *Phys. Rev. Lett.* **79**: 4926 (1997); K. Lee and W. Sung, *Phys. Rev. E* **60**: 4681 (1999); I. Goychuk and P. Hänggi, *Phys. Rev. E* **61**: 4272 (2000).
- [55] N. G. van Kampen *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland, New York 1981).
- [56] A. Szabo, D. Shoup, S.H. Northrup and J.A. McCammon, *J. Chem. Phys.* **77**: 4484 (1982); M.O. Caceres, C.E. Budde and M.A. Re, *Phys. Rev. E* **52**: 3462 (1995); G. Abramson and H.S. Wio, *Phys. Rev. E.* **53**: 2265 (1996); J.L. Spouge, A. Szabo and G.H. Weiss, *Phys. Rev. E.* **54**: 2248 (1996); J.L. Spouge, *Phys. Rev. E.* **55**: 421 (1997); M.A. Re and C.E. Budde, *Phys. Rev. E* **61**: 1110 (2000).
- [57] M.A. Rodriguez, G. Abramson, H. Wio and A. Bru, *Phys. Rev. E* **48**: 829 (1993); G. Abramson, A. Bru Espino, M.A. Rodriguez and H.S. Wio, *Phys. Rev. E.* **50**: 4319 (1994); A. D. Sánchez, E.M. Nicola and H. S. Wio, *Phys. Rev. Lett.* **78**: 2244 (1997).

- [58] A. D. Sánchez and H. S. Wio, *Physica A* **237**: 452 (1997).
- [59] A. D. Sánchez, M.A.Rodríguez and H. S. Wio, *Phys. Rev. E* **57**: 6390 (1998).
- [60] L. Borland, *Phys. Lett. A* **245** (1998), 67, L. Borland *Phys. Rev. E* **57** (1998), 6634
- [61] A. Manwani, PhD Thesis, CALTECH, (2000).
- [62] M. A. Fuentes, R. Toral and H. S. Wio, *Physica A* **295**: 114-122 (2001); F.J. Castro, M.N. Kuperman, M.A. Fuentes and H.S. Wio, *Phys. Rev. E* **64**: 051105 (2001); M. A. Fuentes, Horacio S. Wio and Raúl Toral, *Physica A* **303** 91-104 (2002); H.S. Wio, *On the Role of Non-Gaussian Noises in Noise Induced Phenomena: in Nonextensive Entropy –Interdisciplinary Applications*: M. Gell-Mann and C. Tsallis, Eds. (Oxford U.P., in press).
- [63] C. Tsallis, *J. Stat. Phys* **52**: 479 (1988); E. M. F. Curado and C. Tsallis, *J. Phys. A* **24**: L69 (1991); *ibidem* **24**: 3187 (1991), *ibidem* **25**: 1019 (1992).
- [64] C. R. Doering and J. C. Gadona *Phys. Rev. Lett.* **69**: 2318, (1992)
- [65] M. Beir and D. Astunian, *Phys. Rev. Lett.* **71**: 1649, (1993).
- [66] C. R. Doering, *Physica A* **254**: 1 (1998).
- [67] P. Reimann, R. Bartussek, and P. Hänggi, *Chem. Phys* **235**: 11 (1998).
- [68] D. Benichou, B. Gaveau, and M. Moreau, *Phys. Rev. E* **59**: 103 (1999).
- [69] P. Pechukas and P. Hänggi, *Phys. Rev. Lett.* **73**: 2772 (1994).
- [70] Vroman L. and Adams A. L, *J. Colloid Interfase Sci* **111** (1986) 391
- [71] Brash J. L. and ten Hove P. *Thromb Haemostatic* **51** (1984) 326
- [72] Reposo R. J. and Horbett T. A. *J. Colloid Interfase Sci* **136** (1990) 480
- [73] Alexander S. *J. Phys. France* **38** (1977) 983
- [74] de Gennes P. G. *J. Phys.* **37** (1976) 1445
- [75] de Gennes P G. *Adv. Colloid Interfase Sci* **27** (1987) 189.
- [76] Douglas J. P. Johnson H. E. and Granick S., *Science* **272** (1993) 2010.
- [77] Carvalho B. L., Tong P, Huang J. S. Witten T. A. and Fetters L. *J Macromolecules* **26** (1993) 4632.
- [78] Clint J. H. *Surfactant Aggregation* (Blakie Glasgow and London, 1992)

- [79] Netzer L. and Sagiv J., J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 674.
- [80] Troughton E. B., Bain C. D. and Whitesides G. M. Langmuir **4** (1987) 365.
- [81] Chen Y. L. Chen S. Frank C. and Israelachvili J., J. Colloid Interface Sci **153** (1992) 244.
- [82] O. Bychuk, B. O'Shaughnessy, Phys. Rev. Lett. **74**: 10, 1795 (1995).
- [83] S. Kimmich and R. Seitter, Phys. Rev. Lett. **75**: 15, 2855 (1995).
- [84] E. Montroll and B. West, Fluctuation Phenomena North Holland Publishing Company, 1979
- [85] Alemany P. Tesis Doctoral, 1985.
- [86] A. Baar-Haim and J. Klafter, Phys. Rev. E **60**: 3, 2554, (1999).
- [87] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics* (Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs NJ. 1962), 2nd ed.
- [88] E. H. Lucassen-Reynders and J. Lucassen, Adv. Colloid Interface Sci **2** 347 (1969).
- [89] J. H. Clint *Surfactant Aggregation* (Chapman and Hall, New York, 1992).
- [90] D. Langevin, editor, *Light Scattering by Liquid Surfaces and Complementary Techniques*, (Marcel Dekker, New York, 1992).
- [91] E. H. Lucassen-Reynders, J. Lucassen P. R. Garret D. Giles and F. Hollway, Adv. Chem. Scr. **144**: 272 (1975).
- [92] C. Stenvot and D. Langevin, Langmuir **4** 1179 (1988).
- [93] C. Lemaire and D. Langevin, Colloid Surf. **65** 101 (1992).
- [94] H. E. Johnson, J. F. Douglas and S. Granick, Phys. Rev. Lett. **70** 3267 (1993).
- [95] C.T. Shibata and A. M Lenhof, J. Colloid Interface Sci. **148**: 469 (1992); *ibidem*, **148**: 485 (1992).
- [96] S. Kim and H. Y, J. Phys. Chem. **96**: 4034 (1992).
- [97] Y. L. Chen, S. Chen, C. Frank and J. Israelachvili, J. Colloid Interface Sci. **153**: 244 (1992).
- [98] Vroman L and Adams A. L., J. Colloid Interface Sci **111**: 391 (1986).
- [99] Brash J. L. and ten Hove P., Thromb Haemostasis **51**: 326 (1984).
- [100] Rapoza R. J. and Horbett T. A., J. Colloid Interface Sci. **136**: 480 (1990).
- [101] Alexander S., J. Phys. France **38**: 983 (1977).

- [102] de Gennes P. G., J. Phys. **37**: 1445 (1976).
- [103] de Gennes P. G., Adv. Colloid Interface Sci **27**: 189 (1987).
- [104] Douglas J. F., Johnson H. E. and Granick S., Science **262**: 2010 (1993).
- [105] Carvalho B. L., Tong P., Huang J. S. Witten T. A. and Fetters L., J. Macromolecules **26**: 4632 (1993).
- [106] Clint J. H. *Surfactant Aggregation* (Blackie, Glasgow and London, 1992).
- [107] Netzer L. and Sagiv J., J. Am. Chem Soc. **105**: 674 (1983).
- [108] Troughton E. B. Bain C. D. and Whitesides G. M., Langmuir **4**: 365 (1987).
- [109] Chen Y. L. Chen S. Frank C. and Israelachvili I., J. Colloid Interface Sci. **153**: 244 (1992).
- [110] R. D. Tilton, C. R. Robertson, and A. P. Gast., J. Colloid Interface Sci. **137**: 192 (1990).
- [111] L. Kramer J. Chem. Phys. **55**: 2097 (1971).
- [112] D. Langevin and M. Bouchat, *Acad Sci Paris* **272**: 1422 (1971)
- [113] S-Y. Lin K. McKeigue, and C. Maldarelli, AIChE J. **36** (12), 1785 (1990).
- [114] J.A. Revelli, C.E. Budde, D. Prato and H.S. Wio, *Bulk Mediated Surface Diffusion: Infinite System Case*: submitted to Europ. Phys. J. B.
- [115] N.G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*: 2nd ed. (North Holland, Amsterdam, 1993).
- [116] O. Bychuk, B. O'Shaughnessy, Phys. Rev. Lett. **74**: 10, 1795 (1995).
- [117] S. Kimmich and R. Seitter, Phys. Rev. Lett. **75**: 15, 2855 (1995).
- [118] M. Abramowitz y I. A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions. Dover Publications, INC. New York. . Kimmich and R. Seitter, Phys. Rev. Lett. **75**: 15, 2855 (1995).
- [119] G. Honig y U. Hirdes, On the Application of an Efficient Algorithm for the Numerical Laplace Inversion. Kernforschungsanlage Jülich GmbH (Institut für Festkörperforschung). Agosto 1980.
- [120] M. Hildebrandt, M. Kuperman, H.S. Wio, A.S. Mikhailov and G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **83**: 1475 (1999).
- [121] S.B. Casal, H.S. Wio and S. Mangioni, Physica A **311**: 443-457 (2002).

Publicaciones

- A. Sánchez, J. Revelli and H. Wio, *Trapping dynamics with gated traps: stochastic resonance-like phenomenon*: Phys. Lett. A. **277**: 304, (2000).
- J. Revelli, A. Sánchez and H. Wio, *Effect of non Gaussian noises on the stochastic resonance-like phenomenon in gated traps*: Physica D, **168-169**: 165, (2002).
- J. Revelli, C. Budde and H. Wio, *Diffusion in fluctuating media: first passage-time problem*: Phys. Lett. A, **306**: 104 (2002).
- J. Revelli, C. Budde and H. Wio, *Bulk Mediated Surface Diffusion: The Infinite System Case*: Europ. Phys. J. B (en prensa).
- J. Revelli, C. Budde and H. Wio, *Diffusion in Fluctuating Media: The Resonant Activation Problem*: Physica A (aceptado para publicación).
- J. Revelli, C. Budde and H. Wio, *Bulk Mediated Surface Diffusion: Finite System Case* Europ. Phys. J. B (trabajo enviado a publicar).
- J. Revelli, C. Budde and H. Wio, *Bulk Mediated Surface Diffusion: Non Markovian Dynamics*, Europ. Phys. J. B (trabajo enviado a publicar).

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero y profundo agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que hicieron posible que el esfuerzo y la dedicación puesta en todos estos años culminara con este importantísimo logro personal.

Quiero brindar mi reconocimiento y agradecimiento a mis directores, los doctores Carlos E. Budde y Horacio S. Wio, por haber depositado su confianza en mí para llevar adelante este trabajo.

Quiero manifestar mi agradecimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Centro Atómico Bariloche (CAB - CNEA), al Instituto Balseiro (IB) y a la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (Fa.M.A.F) de la Universidad Nacional de Córdoba por haberme brindado los medios y los recursos necesarios para llevar adelante este doctorado. En particular quiero agradecer profundamente al grupo de Física Estadística del Centro Atómico Bariloche y al grupo de Teoría de la Materia Condensada de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física por haberme ofrecido el lugar y el ámbito adecuado de trabajo para expresar libremente mis ideas y opiniones. Quiero agradecer a las personas que trabajan y trabajaron en estos grupos, a los doctores Germán Matto, Guillermo Abramson, Damián Zanette, Verónica Grünfeld, Manuel Cáseres, Alejandro Sánchez, Luis Morelli, Miguel Fuentes, Inés Samengo, Domingo Prato y Walter Lamberti, por su buena predisposición y comprensión para atender las inquietudes que se me presentaron en todo este tiempo. Quiero agradecer especialmente al Dr. Marcelo Kuperman quien fue el revisor de mi tesis doctoral. Sus observaciones, correcciones y consejos me ayudaron a exponer los diferentes temas abordados en este trabajo con mayor claridad.

Quiero agradecer a mis amigos, a los de Río Cuarto, Adrián, Sergio, Marcelo, Franco, Néstor, Pablo, Aldo, César, Fernando; a los de Bariloche, Luis, Lio, Miguel Angel, Sebastián, Pablo, Daniel, Facundo, Adriana, Matías, Dardo, Marcos; por haber estado a mi lado siempre, compartiendo los buenos momentos y apoyándome en los difíciles momentos.

Y deseo expresar un especial agradecimiento a mi familia, a mi padre Osvaldo, a mi madre Blanca, a mis hermanos César y Marina, a Silvina, a Susana y a mi tía Susana. Su incondicional apoyo y su ejemplo de vida han sido mi guía para transitar este camino.

Los caminos de Dios en la naturaleza, como en la providencia, no son como nuestros caminos; tampoco los modelos que construimos pueden proporcionar la vastedad, la profundidad y la inescrutabilidad de Sus obras, que tienen una profundidad mayor que la del pozo de Demócrito.

JOSEPH GLANVILLE