

TESIS

CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

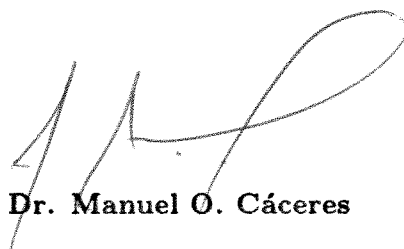
**REACCIONES LIMITADAS POR DIFUSIÓN DE
COAGULACIÓN Y ANIQUILACIÓN MODELADAS
COMO CAMINATAS ALEATORIAS DE TIEMPO CONTINUO.**

Pablo Andrés Alemany



Dr. Horacio Sergio Wio

DIRECTOR

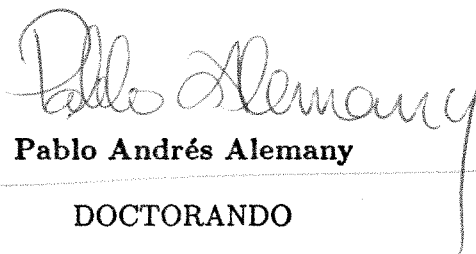


Dr. Manuel O. Cáceres

ASESOR CIENTÍFICO

Dr. Alexander Blumen¹

CO-DIRECTOR



Pablo Andrés Alemany

DOCTORANDO

Octubre de 1995

¹Theoretische Polymerphysik, Albert-Ludwig Universität Freiburg, Alemania.

Las reacciones limitadas por difusión: coagulación ($A + A \rightarrow A$) y aniquilación ($A + A \rightarrow 0$) modeladas mediante caminatas aleatorias en redes.

Resumen

En esta tesis se estudia analíticamente y mediante simulaciones de Monte Carlo las reacciones controladas por difusión, en las que las partículas intervinientes son de una única especie: A . Se consideran los casos específicos de coagulación ($A + A \rightarrow A$) y aniquilación ($A + A \rightarrow 0$). El movimiento de las partículas se modela como una caminata aleatoria de tiempo continuo: “continuous-time random-walk (CTRW)”, en redes. Se desarrollan métodos de cálculo para obtener la evolución de la población de partículas para todas las dimensiones espaciales, d . Para $d = 1$ se estudia también la distribución espacial de las mismas durante la reacción, se considera el caso de aniquilación con un ingreso de partículas a un ritmo constante y se establece el isomorfismo entre aniquilación-difusión y la relajación del modelo de espines de Ising. La teoría desarrollada se aplica fundamentalmente a estudiar el efecto de la incorporación de distribuciones estables y fractales en estos modelos. Para facilitar la lectura este trabajo ha sido organizado en tres partes:

La primera parte trata la formulación del CTRW desde el punto de vista de procesos de renovación, incorporando aspectos fractales en el espacio y en el tiempo.

La segunda parte inicia el estudio de las reacciones de coagulación y aniquilación haciendo uso del esquema CTRW para modelar el movimiento de las partículas.

La tercera parte estudia el efecto de la incorporación de distribuciones estables en estas reacciones. Estas distribuciones estables pueden originar distribuciones fractales. Los aspectos que se consideran son: a) El efecto de una distribución (espacial) inicial fractal de las partículas en la red; b) el efecto de la difusión anómala en sus dos posibilidades: b_1) subdifusión, modelada mediante un CTRW de tiempo fractal, y b_2) super difusión, modelada como un CTRW fractal (“Lévy-walk” y “Lévy-flight” en tiempo continuo).

En todos los casos los resultados analíticos obtenidos se comparan con simulaciones numéricas.

The diffusion-limited reactions: coalescence ($A + A \rightarrow A$) and annihilation ($A + A \rightarrow 0$) studied as continuous-time random-walks on lattices.²

Abstract

This thesis analyses the single species reactions controlled by diffusion of coagulation ($A + A \rightarrow A$) and annihilation ($A + A \rightarrow 0$). The diffusion is modeled as a continuous-time random-walk (CTRW) on lattices. In this framework, a theory for the particle number as function of the time for all spatial dimensions, d , is developed.

The first part of this work deals with the formulation of a CTRW scheme from the point of view of the “renewal-process” theory, incorporating the fractal aspects of space and time.

The second part applies the CTRW scheme to the coagulation and annihilation models of diffusion-limited reactions. Exact results along the entire course of the reactions are obtained for $d = 1$. For higher dimensions the theory describes approximately the evolution of the systems and offers exact results in the short and long time regimes. The exactness of the transient description improves for increasing dimensionality, and the theory can be considered to be (quasi)exact up to $d \geq 3$ for the entire course of the reactions.

The last part studies the main relevant fractal aspects in these reactions. The aspects which are examined are: *a*) The effect of an initial fractal particles distribution on the lattice; *b*) The effect of anomalous diffusion in both its possibilities: *b*₁) subdiffusion, modeled by means of fractal-time CTRW, and *b*₂) enhanced diffusion, modeled as a fractal CTRW (Lévy-walk and Lévy-flight in continuous time).

²This work is dedicated, in the first place, to any researcher and/or student who can find something useful or helpful in it. At the best of the author’s knowledge all previously known results closely related to the matter of this work are explicitly referenced. All non-referenced results, approaches or ideas here presented are new. (In a similar way, it is expected from all who take directly or indirectly advantage of this thesis to cite it properly).

Contenido

Introducción	1
0.1 Propósito y organización del trabajo.	4
0.2 Nomenclatura.	6
 I Caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW) como proceso estocástico de renovación.	 10
1 Procesos de Renovación	11
1.1 Caracterización de un proceso de renovación	11
1.1.1 La densidad de probabilidad de tiempo de pausa (“waiting-time-density”: WTD)	11
1.1.2 La función renovación	14
1.1.3 La densidad de probabilidad de tiempo hasta el primer evento observado: “forward-waiting-time-density” (FWTD)	16
1.2 Proceso de renovación de equilibrio o estacionario	17
 2 Caminata aleatoria de tiempo continuo (CTRW)	 18
2.1 Caminata aleatoria de tiempo discreto (RW)	18
2.1.1 Función estructura del RW: $\rho(\mathbf{k})$	19
2.2 La función generatriz del RW: $\mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z)$	20
2.3 La probabilidad de alcanzar por primera vez un dado sitio en el n -ésimo paso: $F_n(\mathbf{r})$	21
2.4 Extensión a tiempo continuo	22
2.4.1 El Propagador del CTRW	22
2.4.2 El ritmo de arribo a un dado sitio: $R(\mathbf{r}, t)$	23
2.4.3 El instante del primer arribo a un dado sitio: $F(\mathbf{r}, t)$	24
2.4.4 El desplazamiento cuadrático medio: $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle$	25
 3 Fractales como consecuencia de un principio de Máxima Entropía	 26
3.1 Dimensiones Fractales	26

3.1.1	Dimensión de Hausdorff-Besicovitch: d_f	26
3.1.2	Dimensión del RW: d_w :	28
3.1.3	Dimensión espectral: d_s :	29
3.2	CTRW fractales.	30
3.2.1	Distribuciones “estables” o de Lévy	30
3.2.2	El “Weierstrass-random walk”.	31
3.2.3	CTRW de tiempo fractal: “Fractal-Time-CTRW” (FTCTRW).	32
3.3	La Entropía asociada a una distribución de probabilidad.	33
3.3.1	Entropía de Boltzmann-Gibbs	33
3.3.2	Entropía de Tsallis	34
3.4	Conclusiones	37
4	Modelos de difusión pura, asintótica y anómala	38
4.1	El CTRW resultante del principio de máxima entropía	38
4.2	Descripción de la difusión pura	40
4.3	Descripciones de la difusión anómala	41
4.3.1	La ecuación de difusión generalizada con un kernel de memoria	41
4.3.2	La ecuación de difusión fraccionaria y su relación con el CTRW	42
4.4	Conclusiones	45
5	El ruido dicotómico como proceso de renovación	46
5.1	Generación de ruidos dicotómicos a partir de diferentes WTD	46
5.2	Decaimiento exponencial	48
5.3	Ruidos “con memoria”	48
5.3.1	Situación de equilibrio: ruido estacionario	48
5.3.2	El ruido dicotómico con fluctuaciones infinitas	49
5.3.3	El ruido dicotómico fractal	49
5.3.4	El ruido degenerado o señal determinística:	50
5.4	Conclusiones	51
II	Reacciones limitadas por difusión	52
6	Reacciones de coagulación y aniquilación en $d = 1$	54
6.1	Resumen de los resultados hasta ahora conocidos para $A + A \rightarrow 0$ y $A + A \rightarrow A$ en $d=1$	54
6.1.1	En la red.	55
6.1.2	En el el espacio continuo.	55

6.2	Solución general con técnicas CTRW.	57
6.3	Relación entre coagulación y aniquilación	60
6.4	El efecto de la distribución inicial en el decaimiento de la población de partículas. . . .	60
6.4.1	Una partícula por sitio	61
6.4.2	Distribución aleatoria con concentración C_0	61
6.5	Conclusiones	62
7	Distribución espacial de partículas durante las reacciones en $d = 1$	63
7.1	La distribución de la distancia entre partículas durante la reacción de <i>coagulación</i>	63
7.1.1	Introducción: El método de los intervalos vacíos	64
7.1.2	IPDF de coagulación mediante CTRW	65
7.2	La distribución de la distancia entre partículas durante la reacción de <i>aniquilación</i>	66
7.2.1	El proceso dicotómico asociado a la posición de las partículas	67
7.2.2	Función de correlación $\langle \alpha(x)\alpha(x') \rangle = G(x - x', t)$	68
7.2.3	Distribución inicial aleatoria en el espacio continuo	71
7.3	Conclusiones	72
8	La reacción $A + A \rightarrow 0$ con ingreso de partículas ("with input").	75
8.1	Motivación	75
8.2	Resultados conocidos	76
8.3	IPDF para aniquilación con "input", en el estado estacionario.	76
8.4	Procedimiento de simulación	76
8.4.1	Algoritmo:	77
8.4.2	Resultados de simulaciones	79
8.5	Conclusiones	79
9	Cinética del modelo de Ising unidimensional: dinámica de Glauber.	82
9.0.1	Función de correlación:	83
9.1	La relación entre la cinética del modelo de Ising unidimensional y difusión-aniquilación .	84
9.1.1	Decaimiento de la población de dominios a $T = 0$	85
9.2	Evolución de la distribución del tamaño de dominios.	86
9.2.1	Configuración inicial aleatoria:	87
9.2.2	Configuración inicial tipo "ferro"	88
10	Estudio de coagulación y aniquilación en redes d-dimensionales	92
10.1	El Método analítico.	92

10.1.1	Solución analítica para una distribución inicial homogénea de partículas.	94
10.1.2	El rol de la función $S(t)$: Número medio de sitios distintos visitados hasta el tiempo t	95
10.2	Reacciones en $d = 2$ con distribución inicial homogénea de partículas	97
10.2.1	Introduction	97
10.2.2	Evolución del número de partículas	97
10.2.3	El ritmo de reacción, $\kappa(t)$, para una red cuadrada.	98
10.2.4	Comparación con simulaciones en la red cuadrada.	99
10.2.5	La función $S(t)$ en $d = 2$	101
10.3	Reacciones en redes hipercúbicas ($d \geq 3$)	103
10.3.1	El ritmo de reacción	104
10.3.2	Comparación con simulaciones en redes hipercúbicas.	104
10.4	Reactividad dependiente del tiempo: comparación con el método de Smoluchowsky.	105
10.5	Conclusiones	108
III	Aspectos fractales en las reacciones de coagulación y aniquilación.	110
11	El efecto de distribuciones iniciales fractales.	111
11.1	Distribuciones iniciales estables en $d = 1$	112
11.1.1	Distribuciones iniciales fractales en $d = 1$	112
11.1.2	Comparación con simulaciones en $d = 1$	113
11.1.3	Decaimiento anómalo, <i>no</i> originado por distribuciones fractales.	117
11.2	Distribuciones iniciales fractales en $d \geq 2$	118
11.2.1	Argumentos (de escala) preliminares	118
11.2.2	Fractales <i>determinísticos</i>	121
11.2.3	Fractales <i>aleatorios</i>	123
11.3	Conclusiones	130
12	La relevancia del problema de Polya de la teoría de caminatas aleatorias en los sistemas de reacción-difusión.	132
12.1	Una Paradoja en la teoría de reacción-difusión.	133
12.2	Dependencia de la probabilidad de encuentro de un par de partículas con la dimensión de la red.	133
12.3	Consecuencias de la probabilidad de sobrevivencia sobre las reacciones de coagulación y aniquilación.	134
12.3.1	Predicciones para $0 < \gamma < d - 2$	135

12.4	Distribuciones iniciales fractales con $0 < \gamma < d - 2$.	136
12.4.1	<u>Ejemplo 1</u> : partículas distribuidas fractalmente, con $0 < \gamma < 1$ a lo largo de una línea en $d = 3$.	136
12.4.2	<u>Ejemplo 2</u> : partículas a lo largo de una línea en $d = 4$.	137
12.5	Conclusión	140
13	Reacciones limitadas por difusión afectada por fluctuaciones temporales fuertes.	142
13.1	Efecto de fluctuaciones de magnitud infinita del tiempo de pausa.	143
13.2	El rompimiento de la invariancia ante partícula coagulada.	144
13.3	Efecto de fluctuaciones temporales de magnitud infinita en un CTRW estacionario.	144
13.3.1	La función de autocorrelación: $P(0, t)$.	145
13.4	Nueva ley de decaimiento para coagulación.	146
13.5	Conclusiones	146
14	Reacciones limitadas por difusión anómala.	149
14.1	Reacción limitada por superdifusión (transporte turbulento).	149
14.1.1	“Lévy-walks” versus “Lévy-flights”.	150
14.1.2	Reacción con superdifusión modelada como un “(continuous-time) Lévy-flight”	152
14.1.3	Reacción con superdifusión modelada como un “Lévy-walk”.	157
14.2	Reacción limitada por subdifusión (transporte dispersivo)	158
14.2.1	Argumentos preliminares	159
14.2.2	Reformulación del CTRW cuando no existe una WTD.	159
14.2.3	Resultados para $d = 1$	160
14.2.4	Resultados para $d = 2$	160
14.2.5	Resultados para $d \geq 3$	161
14.3	Reacciones limitadas por “Levy-Flights” con tiempo fractal.	161
14.4	Conclusiones	162
15	Sumario y Conclusiones	164
16	Apéndices	177
16.1	Apéndice A: Teorema Tauberiano	177
16.2	Apéndice B: Función de Bessel $I_n(x)$	177
16.3	Apéndice C: Desarrollo de la Función de Green de redes hipercúbicas	178
	Agradecimientos.	180

Figuras

1.1	Realización de un Proceso Punto.	11
1.2	Una realización de un proceso de renovación fractal.	15
3.1	Dimensión fractal (de Hausdorff-Besicovitch) de un proceso de renovación.	27
3.2	Ejemplo de un fractal determinístico: Sierpinsky Gasket embebido en $d = 2$	28
3.3	Estructura fractal (aleatoria) generada como un "random-walk" fractal.	31
5.1	Realización de un proceso estocástico dicotómico.	47
5.2	Simulación de un ruido dicotómico con fluctuaciones infinitas.	49
5.3	Simulación de un ruido dicotómico fractal.	51
6.1	Reacciones de coagulación y aniquilación en la red $d = 1$: comparación de simulaciones con resultados exactos conocidos.	56
6.2	Comparación de distintas distribuciones iniciales en $d = 1$	61
7.1	IPDF para coagulación.	65
7.2	La posición de las partículas durante la reacción y el proceso estocástico dicotómico asociado.	67
7.3	IPDF para aniquilación.	68
7.4	IPDF para aniquilación, en escala logarítmica.	73
7.5	Idem, con una estadística mejorada: comparación con resultados teóricos.	74
8.1	Aniquilación con "input": aproximación al estado estacionario, con ritmo de ingreso $R = 0.005$	79
8.2	Simulación y teoría para la IPDF de aniquilación con "input".	80
8.3	Aniquilación con "input": aproximación al estado estacionario con ritmo de ingreso $R = 0.0001$	81
9.1	Dominios de espines como realización de un proceso estocástico dicotómico.	84
9.2	Distribución del tamaño de dominios ferroeléctricos en el cristal KDP: resultados experimentales.	86

9.3	Simulación de la evolución del tamaño de dominios.	89
9.4	Simulación de la evolución del tamaño de dominios <i>ferroeléctricos</i> (o <i>ferromagnéticos</i>).	90
9.5	Idem en escala logarítmica.	91
10.1	$\Xi(t) = \int_0^t \kappa(t') dt'$ para la red cuadrada.	98
10.2	El ritmo de reacción, $\kappa(t)$, para la red cuadrada.	99
10.3	Coagulación en $d = 2$	100
10.4	Reacciones en $d = 2$: comparación con predicciones de escaleo conocidas.	101
10.5	Aniquilación en $d = 2$	102
10.6	Aproximación al asintótico en $d = 2$	102
10.7	Coagulación para una distribución inicial de una partícula por sitio en un cubo ($d = 3$).	105
10.8	Aniquilación para una distribución inicial de una partícula por sitio en un cubo ($d = 3$) y en un tetracubo ($d = 4$).	106
10.9	Comparación del ritmo de reacción, $\kappa(t)$, para $d = 1, 2, 3, 4$	107
11.1	Coagulación con distribución inicial fractal en $d = 1$	114
11.2	Coagulación en $d = 1$ con distribución inicial con fluctuaciones infinitas en torno a la concentración media, C_0	115
11.3	Aniquilación con distribución inicial fractal en $d = 1$	116
11.4	Aniquilación en $d = 1$ con distribución inicial con fluctuaciones infinitas en torno a la concentración media, C_0	117
11.5	Coagulación en $d = 1$ con distribución inicial no-fractal y con momentos divergentes.	118
11.6	Aniquilación en $d = 1$ con distribución inicial no-fractal y con momentos divergentes.	119
11.7	Distribución inicial de las partículas formando un fractal determinístico en $d = 2$	120
11.8	Coagulación con distribución inicial como un fractal determinístico en $d = 2$	121
11.9	Coagulación con distribución inicial sobre una recta en $d = 2$	123
11.10	Coagulación en $d = 3$ con distribuciones iniciales de partículas llenando subespacios de dimensión entera.	124
11.11	Coagulación en $d = 2$ con distribución inicial como un fractal aleatorio de dimensión $\gamma = 4/3$ ("percolation-cluster")	126
11.12	Coagulación en $d = 3$ con distribución inicial como un fractal aleatorio.	127
12.1	Reacción-difusión con una distribución inicial fractal $0 < \gamma < d - 2$: Ejemplo con $d = 3$ y $0 < \gamma < 1$	137
12.2	Reacción-difusión con una distribución inicial fractal $0 < \gamma < d - 2$: Ejemplo con $d = 4$ y $\gamma = 1$	138

13.1	Coagulación en $d = 2$ afectada por un desorden temporal fuerte.	142
13.2	Comparación de los WTD exponencial y estable.	148
13.3	Coagulación en $d = 1$, modelada mediante un CTRW estacionario, afectada por un desorden temporal fuerte.	148
14.1	Aniquilación limitada por difusión anómala: Lévy Flight.	153
14.2	Aniquilación limitada por Lévy Flight: Análisis de la ley de decaimiento.	154
14.3	Aniquilación limitada por Lévy Flight en $d = 2$ y $0 < \gamma < 1$	155
14.4	Aniquilación limitada por Lévy Flight en $d = 2$ y $1 < \gamma$	156
14.5	Aniquilación limitada por difusión anómala <i>subdifusiva</i> : Tiempo fractal.	159

Introducción

Las reacciones de

coagulación o coalescencia: $A + A \rightarrow A$

y

aniquilación: $A + A \rightarrow 0$,

donde "0" representa un producto inerte, ocupan un lugar destacado en la teoría general de *reacción-difusión*, por la gran diversidad de sus aplicaciones [1] no sólo en la Física sino también en muchos contextos de Biología, típicamente en Ecología y en modelos de propagación de especies, epidemias, etc.

Probablemente la primera reacción de este tipo extensamente estudiada es la fotodimerización de antraceno en solución [2], en la cual $A + A \rightarrow A_2$ (A = antraceno). Otro ejemplo típico es la reacción de recombinación excitón-excitón [29]. Específicamente, dos excitaciones triplete (T) se fusionan y forman una única excitación singlete (S): $T + T \rightarrow S$. Ambos reactantes son radioactivos, en el sentido de que son metaestables y la concentración puede ser medida como función del tiempo (T produce luz verde, S luz ultravioleta). Esta es una reacción limitada por difusión que tiene lugar en un cristal [3]. Otro ejemplo de este tipo es la solución sólida $C_{10}H_8/C_{10}D_8$. Aquí los excitones están confinados a una sola especie isotópica ($C_{10}H_8$) [4].

Otras aplicaciones son en el estudio de aniquilación de partículas-antipartículas [28], reacciones binarias en una dimensión [27], procesamiento de imágenes [30, 31], etc.

Algunas de estas aplicaciones son "indirectas", puesto que los métodos para ellas desarrolladas sirven para otros tipos de problemas que no tienen relación con las reacciones. Por ejemplo, recientemente se demostró la dualidad exacta entre el modelo unidimensional de Ising a temperatura cero y difusión-aniquilación [35, 227].

Estos modelos en los que intervienen una sola especie de partículas son los ejemplos más simples de reacción-difusión, y por eso sirven de paradigma de la interrelación de los procesos de transporte y reacción. La *cinética química* describe estas reacciones mediante las ecuaciones

$$\frac{d}{dt} C(t) = -\epsilon \kappa C^2(t) \quad (0.1)$$

que suponen una condición de mezclado fuerte durante toda la reacción, tal que no existan fluctuaciones en la densidad local de partículas. En este esquema, cada partícula puede reaccionar con igual probabilidad con cualquiera de las otras partículas presentes, sin consideración de la distancia que las

separe y a un ritmo proporcional a κ , que no varía durante el transcurso de la reacción. En efecto, en esta ecuación la concentración $C(t)$, de partículas "A" al tiempo t , no depende de la variable espacial ni de la dimensionalidad del sistema. Su solución es del tipo

$$C(t) \sim t^{-1} \quad (0.2)$$

a tiempos largos. La ley t^{-1} es la clásica³ evolución temporal de la población de partículas según la cinética química.

Sin embargo, en un estudio más detallado de estas reacciones surgen inmediatamente dos tiempos característicos involucrados: i) el tiempo característico para el encuentro de dos partículas típicas (el tiempo de difusión) y ii) el tiempo característico para que se produzca la reacción, una vez que las partículas se encontraron (el tiempo de reacción).

Cuando el tiempo de reacción es mayor que el tiempo de difusión, se dice que se está en un caso *limitado por reacción*. En esta situación, ecuaciones tipo campo medio como la (0.1) o similares, que hacen uso de la hipótesis de mezclado fuerte, describen correctamente la evolución de la población de partículas a tiempos largos.

La otra situación aparece más frecuentemente en las aplicaciones y es un caso más complicado de tratar puesto que la existencia de un "tiempo de difusión" no nulo da lugar a fluctuaciones en la concentración local de partículas [5]: el sistema se aparta fuertemente de la hipótesis de la cinética química acerca de la distribución homogénea durante la reacción. Este es el caso de reacciones *limitadas por difusión*, el cual es el tema de estudio del presente trabajo. Se supone que las partículas realizan movimientos brownianos independientes y que las reacciones ocurren instantáneamente al encuentro de dos partículas. En el modelo de coagulación la reacción consiste en una interacción de "fusión" o "coalescencia"⁴ dando lugar a la desaparición de una partícula y a la sobrevivencia de la otra⁵. En el modelo de aniquilación la reacción consiste en la desaparición de ellas (por ej. si son excitaciones), o en la transformación de las dos partículas en un producto inerte, que no interactúa con las partículas remanentes.

Las reacciones limitadas por difusión han sido motivo de una constante investigación desde los trabajos pioneros de Smoluchowsky [6]. El interés por este problema aumentó considerablemente en los últimos años por su importancia en aplicaciones tecnológicas y la factibilidad de su estudio mediante simulaciones de Monte-Carlo. De hecho, las leyes de decaimiento de las reacciones generalmente se

³el adjetivo "clásico" es de uso habitual en el contexto de reacciones para referirse a aquellas soluciones o ecuaciones estudiadas tradicionalmente en la cinética química de las reacciones (y no tiene ninguna relación con el uso como distinción de la "física cuántica").

⁴A lo largo de todo este trabajo, y como es de uso general en la literatura acerca de reacciones, se usarán indistintamente los términos *coagulación* o *coalescencia* para referirse a la misma reacción, $A + A \rightarrow 1$.

⁵la interpretación de cuál partícula sobrevive y cuál desaparece no es siempre trivial. Además, puede interpretarse que las dos desaparecen y que se genera instantáneamente una nueva, idéntica a las demás, dependiendo del sistema físico en estudio. Este es un punto de discusión importante a considerar en detalle en el capítulo 13.

descubren hoy en día primero mediante experimentos con computadoras, luego mediante argumentos de escala que procuran justificarlos, siguen aproximaciones analíticas que generalmente mezclan hipótesis tipo campo medio y por último, en los pocos casos hasta ahora conocidos, se obtienen algunas soluciones exactas a todo tiempo (que, a veces, corrigen los resultados previos).

A diferencia de las ecuaciones de la cinética química, en el estudio de las reacciones limitadas por difusión la dimensionalidad del sistema juega un rol fundamental. En general se encuentra que por arriba de una dada dimensión (dimensión crítica superior) valen los resultados clásicos de la cinética química. Esto es debido simplemente a que el incremento de grados de libertad espaciales en el movimiento favorece el mezclado durante la reacción.

Por ejemplo, para coagulación y aniquilación es bien conocido que ambas reacciones pertenecen a la misma clase de universalidad [32], exhibiendo leyes de decaimiento de la concentración del tipo de potencia: para estructuras fractales de dimensión espectral d_s se encuentra, mediante simulaciones y argumentos de escaleo, que para $d_s > 2$ vale el resultado clásico $C(t) \sim 1/t$, pero para $d_s < 2$ la cinética de la reacción es afectada considerablemente por las fluctuaciones de la densidad local de partículas, cambiando a la forma

$$C(t) \sim t^{-d_s/2} \quad (0.3)$$

Específicamente para dimensiones enteras ($d_s = d = 1, 2, 3, \dots$) resulta [39, 40, 42, 98, 99]:

$$C(t) \sim \begin{cases} t^{-1/2} & \text{para } d = 1 \\ \ln(t)/t & \text{para } d = 2 \\ t^{-1} & \text{for } d \geq 3 \end{cases} \quad (0.4)$$

Es interesante notar que a pesar de la existencia de una gran diversidad de tratamientos o métodos analíticos, la *solución* exacta a todo tiempo es hasta ahora conocida sólo para el caso unidimensional. Ésta ha sido obtenida por primera vez, para aniquilación, por Torney y McConnell [27], posteriormente reobtenida y ampliada para distintas condiciones iniciales, incluso para coagulación, con diferentes métodos, por otros investigadores [39, 40, 79, 94].

0.1 Propósito y organización del trabajo.

En este trabajo, haciendo uso de técnicas CTRW⁶ estudiamos estas reacciones con especial énfasis en el efecto que tienen las distribuciones estables y fractales en ellas.

Obtenemos resultados exactos en $d = 1$ y presentamos una aproximación para mayores dimensiones, que ofrece resultados en satisfactorio acuerdo con simulaciones de Monte Carlo durante *todo el transcurso de la reacción*: es el aquí llamado método de “las partículas fantasmas”.

⁶ *Caminata aleatoria de tiempo continuo* (“continuous-time random-walk”).

El movimiento de las partículas es modelado como una caminata aleatoria en redes. La ventaja de trabajar en redes radica en que no es necesario asignar un volumen finito (radio de reacción) a las partículas, lo cual sería un parámetro libre adicional, haciendo que esos modelos sean muy apropiados para simulaciones numéricas [49, 50, 51, 52].

Este aspecto es importante, pues hay muchas maneras de simular un proceso difusivo, que coinciden a tiempos largos, pero a los fines de comparación, las expresiones aquí derivadas para todo el transcurso de la reacción exigen que los experimentos numéricos sean realizados exactamente como se modela la reacción en la teoría desarrollada. Estas simulaciones abarcan el mayor número de décadas de tiempo alcanzado hasta ahora, gracias al desarrollo, en este trabajo, de métodos de optimización en las simulaciones de CTRW y al uso de "workstations" de última generación ⁷.

Los dos primeros capítulos presentan algunos conceptos y definiciones de caminatas aleatorias y procesos de renovación. Son de carácter introductorio, pero la presentación del esquema CTRW es original. Se aparta de las motivaciones físicas originales del CTRW y se pone mayor énfasis en su presentación desde el punto de vista de la teoría de procesos de renovación.

También en la primera parte de este trabajo (capítulos 3 al 4) se presenta distintos modelos de difusión generalizada desde el punto de vista del principio de máxima entropía. Las descripciones con "random-walks" fractales, CTRW con tiempo fractal, ecuaciones de difusión generalizadas, con un "kernel" de memoria o con derivadas fraccionarias y sus relaciones se mencionan o se estudian a los fines de encarar en el resto del trabajo el estudio de las reacciones limitadas por difusión de coagulación y aniquilación bajo los efectos de distribuciones fractales.

El capítulo 5 estudia la relación entre la función de correlación y la densidad de tiempo de pausa entre dos cambios de un *proceso estocástico dicotómico*. Estos resultados se utilizan luego para el cálculo de la distribución espacial de partículas durante la reacción.

En la segunda parte empieza el estudio de las reacciones propiamente dichas. En los capítulos 6, 7 y 8 se estudia el caso unidimensional: en el capítulo 6 se obtiene la evolución del número de partículas exactamente y en el capítulo 7 la distribución espacial de partículas durante la reacción. A los fines de verificar la exactitud del método usado, se dedica el capítulo 8 al estudio de la reacción de aniquilación con generación de partículas.

El caso unidimensional es particularmente importante debido a su equivalencia con el modelo cinético de Ising. El capítulo 9 está dedicado a examinar y explotar esta dualidad.

El capítulo 10 está dedicado a las reacciones en espacios de dimensión (entera) superiores. Se introduce un método que mapea este problema en otro, en el que el número inicial total de partículas se

⁷realizadas con: SPARC 10, Lab. de Informática del IB, Centro Atómico Bariloche, y RISC 6000 (IBM), Theoretische Polymerphysik, Univ. Freiburg, Alemania

conserva, mientras se produce un cambio de "identidad" de las mismas durante la reacción.

En la tercera parte estudiamos el efecto de incorporar distribuciones fractales en estas reacciones. El capítulo 11 considera el efecto de la distribución inicial fractal. Este estudio revela una situación inusual en la teoría de reacción difusión: la posibilidad de que cese el decaimiento del número de partículas durante el transcurso de la reacción (sin haber cambiado los mecanismos de reacción). En el capítulo 12 se ofrece una interpretación de este fenómeno desde el punto de vista de la teoría de caminatas aleatorias.

En el capítulo 13 se considera el efecto de fluctuaciones muy grandes en los tiempos de salto de las partículas. La situación es interesante por el hecho de que el tiempo medio de pausa es finito, y al estar bien definido la difusión es pura (no-anómala). Sin embargo esto puede producir nuevas leyes de decaimiento en la reacción de coagulación.

El último aspecto fractal estudiado corresponde a aquellos que conducen a la difusión *anómala*. En el capítulo 14 se estudia las reacciones de coagulación y aniquilación limitadas por difusión anómala.

0.2 Nomenclatura.

En esta sección resumimos la notación y nomenclatura usada en esta tesis. Es muy recomendable tener presente el siguiente listado durante la lectura de este trabajo.

La variable t representa el tiempo, la variable $\mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_d)$ la posición espacial sobre una red d -dimensional. La variable $\mathbf{x}$ también es una variable espacial, con valor en los reales (espacio continuo): $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_d)$.

Nota: Cada función es identificada en este trabajo por la misma letra, independientemente de la representación en la que se la expresa. El tipo de representación en cada caso queda determinado por el tipo de letra usada para el argumento:

La representación (o transformada) de Laplace de las funciones temporales (argumento t) se identifica mediante su argumento u , por ejemplo

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

Cuando la función tiene dos argumentos temporales, la transformada de Laplace del segundo argumento se identifica por la variable v :

$$\psi(u, v) = \int_0^\infty dt' e^{-vt'} \int_0^\infty dt e^{-ut} \psi(t, t')$$

La representación (o transformada) de Fourier de funciones espaciales (argumento $\mathbf{r}$ o $\mathbf{x}$) se identifica mediante su argumento $\mathbf{k}$:

$$\rho(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})$$

$$\rho(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{x} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x})$$

La transformada de Laplace de una función de argumento espacial se identifica con el argumento v :

$$p(v) = \int_0^\infty dx e^{-vx} p(x)$$

Además $\mathcal{L}_u^{-1}\{f(u); t\} = f(t)$ es el operador de transformada inversa de Laplace actuando sobre la función $f(u)$:

$$\mathcal{L}_u^{-1}\{f(u); t\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{ut} f(u) du = f(t)$$

Cuando del contexto sea claro sobre qué variable actúa, se omitirá esta variable acá escrita como subíndice.

- El índice ϵ identifica al tipo de reacción que en cada caso se esté estudiando, mediante los valores 1, 2:

$$\epsilon = \begin{cases} 1 & \text{para } A+A \rightarrow A \\ 2 & \text{para } A+A \rightarrow 0 \end{cases}$$

- $S(t)$: Número medio de sitios distintos visitados por una partícula hasta el tiempo t .
- d : es la dimensión (euclídea) del espacio. Toma valores en los números naturales positivos.
- d_f : es la dimensión fractal (de Hausdorff) de la estructura. Toma valores en los números reales positivos. Determina como escala la *masa*, N (o el número de puntos del espacio o de sitios de la red, de acuerdo al contexto) dentro de una esfera de radio L con L : $N \sim L^{d_f}$. La red puede estar embebida en un espacio de dimensión entera, d . Ejemplo: Sierpinsky-Gasket, ver ecuación (3.5).
- d_w : dimensión fractal del CTRW, definida como $\langle r^2(t) \rangle \sim t^{2/d_w}$.
- d_s : dimensión espectral. En un CTRW la probabilidad de estar en el sitio de partida escala como $P(0, t) \sim t^{-d_s/2}$ y el número medio de sitios distintos visitados al tiempo t como $S(t) \sim t^{d_s/2}$, cuando $d_s < 2$.
- γ : designa al exponente que caracteriza una función de densidad de probabilidad que asintóticamente es proporcional a una ley estable, es decir, en la forma $\sim x^{-1-\gamma}$ para x grandes. Para variables espaciales: $\rho(x) \sim x^{-1-\gamma}$, γ es la dimensión fractal si $0 < \gamma < 2$. Para la variable temporal, $\psi(t) \sim t^{-1-\gamma}$, γ es la dimensión fractal del tiempo cuando $0 < \gamma < 1$.
- con “tiempo fractal” se designa al caso de un proceso de renovación temporal con una WTD $\psi(t) \sim t^{-1-\gamma}$, cuando $0 < \gamma < 1$. En este caso $\langle t \rangle \rightarrow \infty$ y no hay una escala de tiempo natural. Acá γ es la dimensión fractal del tiempo.
- con “fluctuaciones infinitas”: nos referimos al caso de un proceso de renovación con una función de densidad de probabilidad con primer momento finito, pero segundo momento (y por lo tanto todos los momentos superiores) infinitos.

- $\psi(t)$: es la función de densidad de probabilidad del tiempo de pausa entre dos eventos consecutivos de un proceso de renovación en el tiempo o “waiting-time-density” (WTD). En este trabajo en general se refiere al tiempo transcurrido entre dos pasos consecutivos del random-walker.
- $\langle n(t) \rangle$: número de pasos que una dada partícula (o un “random walker”) a efectuado hasta el tiempo t . También designa a la cantidad de eventos hasta el tiempo t de un proceso de renovación. Ver ecuación (1.18).
- $\mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z)$ función generatriz de $P_n(\mathbf{r})$, respecto del número de pasos, n . Ver ecuación (2.13).
- $\rho(\mathbf{r})$ es la función de densidad de probabilidad del desplazamiento a cada paso de un random-walker. En otras palabras, es la función de densidad de probabilidad de la distancia (vectorial) entre dos eventos de un proceso de renovación en el espacio.
- $\rho(\mathbf{k})$: función estructura del RW. Es la transformada de Fourier de $\rho(\mathbf{r})$: $\rho(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})$ o $\rho(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$
- σ^2 : desplazamiento cuadrático medio del “random walker” a cada paso: para un espacio continuo, $\sigma^2 = \int x^2 \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$; mientras que en la red, $\sigma^2 = \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{r}^2 \rho(\mathbf{r})$.
- $\psi(\Delta, t)$: FWTD: función de densidad de probabilidad del tiempo Δ , necesario para observar un (primer) evento desde el inicio de la observación a un tiempo arbitrario t . Acá el tiempo juega el rol de un parámetro.
- $P(\mathbf{r}, t)$ probabilidad de encontrar al “random walker” en el sitio $\mathbf{r}$ al tiempo t .
- $R(\mathbf{r}, t)$ función de densidad de probabilidad del tiempo t al cual el “random walker” *justo* arriba al sitio $\mathbf{r}$.
- R es el ritmo de ingreso de partículas por sitio en la reacción de aniquilación con “input”, capítulo 8.
- $N(t)$: número de partículas remanentes en la reacción al tiempo t .
- $\mathcal{N}(t) = N(t)/N(0)$: concentración relativa (al número inicial de partículas) al tiempo t .
- $C_0 = N(0)/V$: concentración espacial de partículas al comienzo de la reacción. Aquí es $V = L^d$ el volumen (típicamente un hipercubo de lado tamaño L). La teoría considera únicamente el caso $L \rightarrow \infty$, mientras las simulaciones fueron realizadas en todos los casos con condiciones de borede periódicas, tomando L suficientemente grande como para que los efectos de tamaño finito no afecten la evolución del sistema hasta el tiempo alcanzado.
- $p(r, t)$: función de densidad de probabilidad de la variable r : la distancia entre partículas próximas vecinas durante el transcurso de la reacción, en $d = 1$. Acá el tiempo juega el rol de un parámetro.
- $\kappa(t)$: es el ritmo (“rate”) de reacción al tiempo t : probabilidad de reacción por unidad de tiempo y por partícula.

- $\Xi(t)$: número de partículas (relativo al número inicial) que reaccionaron hasta el tiempo t : $\Xi(t) = \int_0^t \kappa(t') dt'$.
- $\alpha(t)$: proceso estocástico dicotómico.
- $G(t - t'; t')$: función e correlación de un proceso estocástico dicotómico: $G(t - t'; t') = \langle \alpha(t) \alpha(t') \rangle$.
- $G(t - t')$: idem $G(t - t'; t')$, cuando sólo depende de la diferencia de tiempos.
- $G(r)$: En la sección 9 es la función de correlación de dos espines a una distancia r ($r = 1, 2, \dots$). $G(x)$, idem cuando el argumento es continuo.

Abreviaturas:

- RW: caminata aleatoria de tiempo discreto ("random-walk").
- CTRW: caminata aleatoria de tiempo continuo ("continuous-time random-walk").
- FTCTRW: CTRW con tiempo fractal.
- WTD: $\psi(t)$, es la función de densidad de probabilidad del tiempo de pausa entre eventos consecutivos ("waiting-time-density").
- FWTD: $\psi(t - t', t')$, es la función de densidad de probabilidad del tiempo de espera, $(t - t')$, hasta observar un evento, a partir de t' ("forward waiting-time-density").
- FDE: *Ecuación de difusión fraccionaria*, (es decir, con derivadas fraccionarias) o "fractional diffusion equation".
- IPDF: $p(x, t)$, es la función de densidad de probabilidad para la distancia, x , entre partículas próximas vecinas, al tiempo t , en $d = 1$ ("interparticle probability distribution function").

Parte I

Caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW) como proceso estocástico de renovación.

Capítulo 1

Procesos de Renovación

1.1 Caracterización de un proceso de renovación

Considere el conjunto de puntos distribuidos aleatoriamente a lo largo del semieje positivo, ver Fig.(1.1). Cuando se puede especificar la estadística de estos puntos a lo largo de la línea se dice que se tiene un *proceso punto* (“point-process”) [11].

A los fines de ofrecer dos ejemplos en relación con el contenido de este trabajo, estos puntos podrían representar: a) las *posiciones* de las partículas en un espacio unidimensional; b) los *tiempos* a los cuales salta una dada partícula.

Un proceso de renovación (“renewal-process”) es un caso particular de proceso punto en el que las “distancias” x entre puntos *adyacentes* son variables aleatorias estadísticamente independientes e igualmente distribuidas.



Figura 1.1: Esquema de un proceso punto. Cada punto representa un evento.

1.1.1 La densidad de probabilidad de tiempo de pausa (“waiting-time-density”: WTD)

Un proceso de renovación está caracterizado por la función de densidad de probabilidad de esta variable: $p(x)$. El contexto en el que surge la teoría de procesos de renovación los “puntos” representan *eventos* que se producen a lo largo del tiempo. En estos casos en que la variable en cuestión no es la espacial, sino el tiempo, designaremos con $\psi(t)$ la función de densidad de probabilidad del *tiempo transcurrido*, t , entre eventos consecutivos. Como es usual en el esquema de caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW), llamaremos a esta función *densidad de tiempo de pausa* (“Waiting-Time-Density”) o WTD. Observe que la variable en cuestión, por ser una distancia (espacial o temporal), toma valores no-negativos. La normalización en cada caso es

$$\int_0^{\infty} \psi(t) dt = 1 \quad ; \quad \int_0^{\infty} p(x) dx = 1 \quad (1.1)$$

Esta condición siempre se cumple y equivale a fijar el momento cero de la función de densidad de probabilidad. En general, su m -ésimo momento es

$$\langle t^m \rangle \equiv \int_0^\infty t^m \psi(t) dt \quad ; \quad \langle x^m \rangle \equiv \int_0^\infty x^m \rho(x) dx \quad (1.2)$$

Notar que

i) dar el conjunto infinito de momentos es equivalente a especificar la función de densidad de probabilidad,

ii) conociendo los momentos en orden creciente ($\langle t \rangle, \langle t^2 \rangle, \langle t^3 \rangle, \dots$) se pueden “reconstruir” estas distribuciones¹ desde tiempos grandes hacia tiempos cortos (o desde distancias grandes a distancias cortas, si consideramos $p(x)$). Esto se ve nítidamente en el desarrollo asintótico de las representaciones de Laplace:

$$\psi(u) \equiv \int_0^\infty e^{-ut} \psi(t) dt = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} \langle t^m \rangle u^m \quad (1.3)$$

$$p(v) \equiv \int_0^\infty e^{-vx} p(x) dx = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} \langle x^m \rangle v^m \quad (1.4)$$

1.1.1.1 WTD con cola larga a tiempos grandes.

En particular, en la aplicación a sistemas de reacción-difusión, nos interesará el caso en que estos momentos divergen a partir de un determinado orden (se dice en ese caso, que no existen).

Cuando hay momentos divergentes no se puede escribir una serie de Taylor de este tipo. Tal es el caso en que la función de densidad de probabilidad tenga un decaimiento en forma de potencia (llamado también WTD con cola larga²):

$$\psi(t) \sim c t^{-1-\gamma} \quad \text{para } t \rightarrow \infty, \quad \gamma > 0. \quad (1.5)$$

Si $n-1 < \gamma < n$, con n un número natural, los primeros $n-1$ momentos son finitos:

$$\langle t^m \rangle \propto \frac{1}{(\gamma-1)(\gamma-2)\dots(\gamma-(m-1))}, \quad (1.6)$$

mientras que los momentos de orden igual o mayor a n divergen. En este caso existe el desarrollo asintótico general

$$\psi(u) = 1 - \sum_{m=1}^{n-1} \frac{(-1)^m}{m!} \langle t^m \rangle u^m + f(u)u^\gamma + \sum_{m=n}^{\infty} (-1)^m a_m u^m \quad (1.7)$$

donde a_m son coeficientes numéricos y $f(u)$ es una función periódica en $\ln(u)$, que para todos los fines prácticos puede ser sustituida por su valor medio cuando u tiende a cero:

$$\alpha = \langle f(u \rightarrow 0) \rangle = \frac{c}{\gamma} \Gamma(1-\gamma) \quad (1.8)$$

¹Como es usual en la literatura de la Física Estadística y de Procesos Estocásticos, usaremos como sinónimos los términos “distribución” o “función de densidad (de probabilidad)” y designaremos a la integral de esta densidad “distribución acumulativa”. Note que en la literatura Matemática de Probabilidades se la llama a ésta última simplemente “distribución” y a la primera “densidad (de probabilidad)”.

²Llamado en la literatura especializada “long-time tail WTD” o WTD proporcional a una ley estable a tiempos grandes. Acerca del calificativo “estable” ver sección 3.17.

Esta expresión de α se puede deducir a partir de teoremas tauberianos (ver Apéndice 16.1). Por supuesto, lo mismo se puede asegurar para la función de densidad de probabilidad $\rho(x)$, cuya representación en Laplace será identificada en lo sucesivo por el argumento v .

1.1.1.2 La ecuación de renovación

Sea $\psi_n(t)$ la función de densidad de probabilidad del tiempo t al cual ocurre el n -ésimo evento. Debido a que con certeza ocurre, está normalizada:

$$\int_0^\infty \psi_n(t) dt = 1 \quad (1.9)$$

y satisface como relación de recurrencia la siguiente *ecuación de renovación*:

$$\psi_n(t) = \int_0^t dt' \psi(t-t') \psi_{n-1}(t') \quad (1.10)$$

Un aspecto importante de esta relación es la necesidad de especificar la WTD para el primer evento, es decir $\psi_1(t)$. Siguiendo la nomenclatura de Cox [10], si $\psi_1(t) = \psi(t)$ (equivalentemente $\psi_0(t) = \delta(t-0_+)$) diremos que se trata de un proceso de renovación *ordinario*, mientras que cualquier otra especificación conduce a un proceso de renovación *modificado*. Note que el caso ordinario corresponde a considerar el origen del tiempo coincidente con la producción de un evento (el evento número cero); lo cual en situaciones físicas corresponderá a una situación no relajada.

En la representación de Laplace las sucesivas convoluciones se transforman en productos:

$$\psi_n(u) = \psi_1(u) [\psi(u)]^{n-1} \quad (1.11)$$

Otras funciones que necesitamos definir a partir de esta WTD son:

- La *probabilidad* de que no se produzca otra renovación hasta un tiempo t luego de la última renovación:

$$\phi(t) = 1 - \int_0^t \psi(t') dt' \quad (1.12)$$

la cual en la representación de Laplace es

$$\phi(u) = \frac{1 - \psi(u)}{u} \quad (1.13)$$

- La *probabilidad* de que hasta el tiempo t hayan ocurrido exactamente n eventos es

$$\chi_n(t) = \int_0^t dt' \phi(t-t') \psi_n(t') \quad (1.14)$$

y en la representación de Laplace, usando (1.10) y (1.11):

$$\chi_n(u) = \phi(u) \psi_n(u) = \frac{1 - \psi(u)}{u} \psi_1(u) [\psi(u)]^{n-1} \quad (1.15)$$

Definimos su función generadora como

$$\chi(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} z^n \chi_n(t) \quad (1.16)$$

obtenible en Laplace como

$$\chi(z, u) = \psi_1(u) \frac{1 - \psi(u)}{u [1 - z\psi(u)]} \quad (1.17)$$

- El número medio de eventos hasta el tiempo t está dado por

$$\langle n(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \chi_n(t) = \frac{\partial}{\partial z} \chi(z, t)|_{z=1} = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u} \frac{\psi_1(u)}{1 - \psi(u)} \right\} \quad (1.18)$$

1.1.2 La función renovación

En la teoría de procesos de renovación la función $\langle n(t) \rangle$, ecuación (1.18), es una de las principales informaciones de interés y se la llama *función renovación* (“renewal function”) [10]. En particular interesa su comportamiento asintótico. Considerando el caso de un proceso de renovación *ordinario*, en términos de los dos primeros momentos de la WTD, a tiempos largos se tiene

$$\langle n(t) \rangle = \frac{t}{\langle t \rangle} + \frac{1}{2} \frac{\langle t^2 \rangle}{\langle t \rangle^2} - 1 + \mathcal{O}(1) \quad (1.19)$$

siempre que los dos primeros momentos de la WTD sean finitos, ver (1.2).

1.1.2.1 El proceso de renovación de Poisson

Entre todas las posibles WTD, la exponencial:

$$\psi(t) = \lambda e^{-\lambda t} \quad \text{con} \quad \langle t \rangle = 1/\lambda \quad (1.20)$$

es sin lugar a dudas la más estudiada. Esta WTD caracteriza al proceso de renovación de Poisson, porque la probabilidad de la ocurrencia de n eventos en un dominio de tamaño t , no depende de la ubicación de este intervalo, y resulta igual a una distribución de Poisson:

$$\chi_n(t) = \frac{\lambda t e^{-\lambda t}}{n!} \quad (1.21)$$

Por lo tanto, el número medio de eventos en ese intervalo es

$$\langle n(t) \rangle = \lambda t = \frac{t}{\langle t \rangle} \quad (1.22)$$

y tiene la singular propiedad de que su varianza:

$$\Sigma^2 = \langle [n(t) - \langle n(t) \rangle]^2 \rangle = \lambda t \quad (1.23)$$

es igual a su esperanza, ecuación (1.22).

Estas expresiones se pueden derivar también partiendo de hipótesis acerca de la independencia de intervalos mutuamente excluyentes (lo cual implica que “no hay memoria” en este proceso), y de que la probabilidad de ocurrencia de un evento en un intervalo de tiempo Δ crece linealmente con Δ cuando $\Delta \rightarrow 0$ [19].

1.1.2.2 El proceso de renovación Fractal

En el caso en que $\langle t \rangle < \infty$ y $\langle t^2 \rangle \rightarrow \infty$ (fluctuaciones infinitas alrededor del valor medio), lo cual, suponiendo un WTD del tipo indicado en la ecuación (1.5), corresponde al dominio $1 < \gamma < 2$, aparece

una corrección generalmente no despreciable [13]:

$$\langle n(t) \rangle \sim (\gamma - 1) t + \frac{(\gamma - 1)}{\gamma(2 - \gamma)} t^{2-\gamma}, \quad (1.24)$$

mientras que para $0 < \gamma < 1$ resulta lo que llamaremos *un proceso de renovación fractal*:

$$\langle n(t) \rangle \sim \frac{\gamma}{c\Gamma(1 - \gamma)\Gamma(1 + \gamma)} t^\gamma. \quad (1.25)$$

En la sección 3.1.1 explicaremos el motivo por el cual le asignamos el nombre “fractal” a este proceso. En particular, si la variable de interés es el tiempo, usaremos la nomenclatura de Shlesinger [151, 152] para designar a este proceso simplemente como *tiempo fractal*. Como ejemplo de tiempo fractal, mostramos en la Fig. (1.2) la realización de un proceso generado con la WTD:

$$\psi(t) = \gamma (1 + t)^{-1-\gamma} \equiv \psi[\gamma, t] \quad (1.26)$$

con $\gamma = 0.8$. En lo sucesivo usaremos los “brackets”: $\psi[\gamma, t]$ para referirnos a esta particular función WTD.

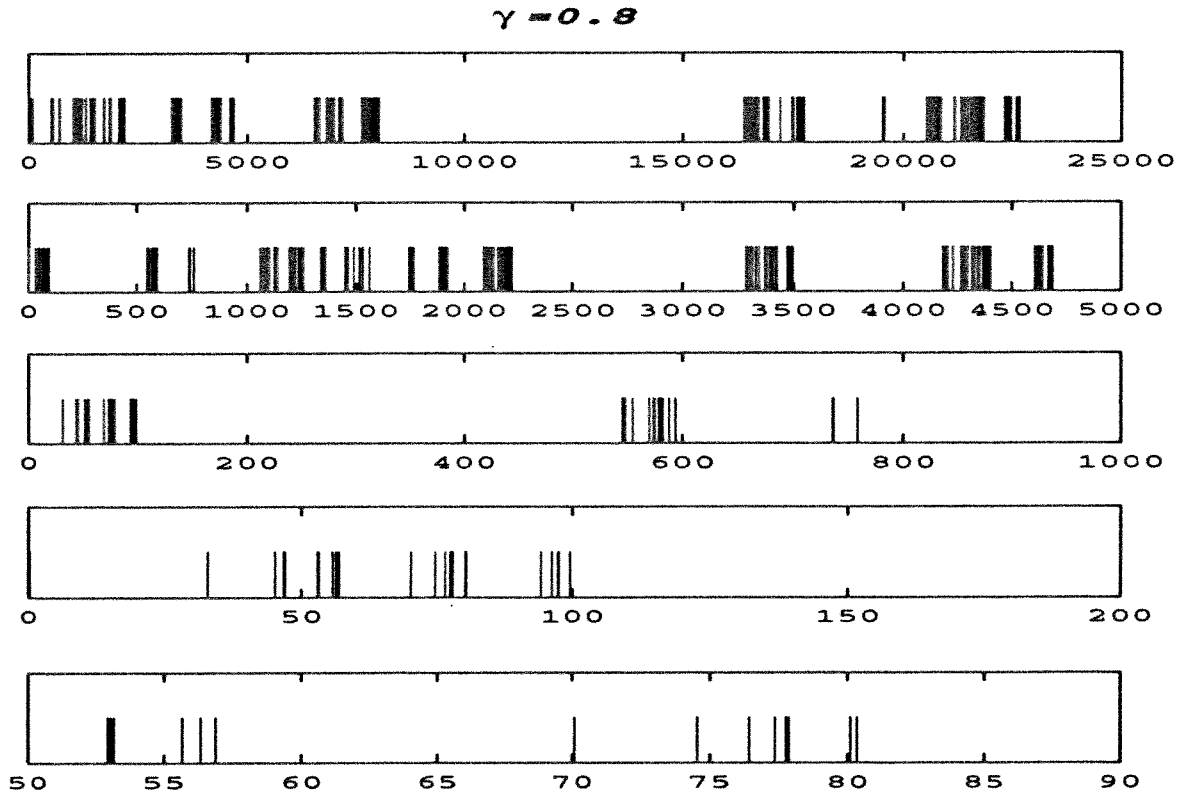


Figura 1.2: Realización de un proceso de renovación de tiempo fractal con $\gamma = 0.8$. El WTD usado es el $\psi[\gamma, t]$, ecuación (1.26). De arriba hacia abajo se muestra la misma realización ampliada por un factor 5 cada vez. Para una mayor claridad, cada “punto” (o evento) del proceso se muestra como una raya vertical. Observe la estructura de “clusters” resultante.

1.1.3 La densidad de probabilidad de tiempo hasta el primer evento observado: “forward-waiting-time-density” (FWTD)

Para el subsiguiente desarrollo de este trabajo necesitamos introducir otra función de densidad de probabilidad sobre la variable (temporal) Δ , con una dependencia paramétrica en t : $\psi(\Delta, t)d\Delta$ es la probabilidad de que empezando la observación en el instante t , el primer evento que se observa ocurra en $(t + \Delta, t + \Delta + d\Delta)$. La normalización es

$$\int_0^\infty \psi(\Delta, t) d\Delta = 1 \quad ; \quad \text{para todo } t \quad (1.27)$$

La interpretación es la siguiente: dado un proceso de renovación que está “marchando” en el tiempo, lo observamos a partir de un tiempo t arbitrariamente elegido (es decir, no coincide, necesariamente, con la producción de un evento). Medimos el tiempo transcurrido hasta el primer evento observado, sea Δ ; entonces ésta es la variable aleatoria cuya función de densidad de probabilidad es $\psi(\Delta, t)$. En la teoría de procesos de renovación desarrollada por matemáticos [20], se conoce como *forward recurrence time density*, y la designaremos por FWTD.

A los fines de escribir su expresión, tenemos que tener en cuenta la posibilidad de que t caiga entre los eventos n y $(n + 1)$:

$$\psi(\Delta, t) = \psi_1(t + \Delta) + \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\infty \psi_n(\tau) \psi(t + \Delta + \tau) d\tau \quad (1.28)$$

Esta es una suma sobre sucesos mutuamente excluyentes [21], donde el primer sumando tiene en cuenta la posibilidad de que no hayan ocurrido eventos antes del tiempo t .

Es importante recordar que la WTD exponencial, ecuación (1.20), es la única WTD con la interesante propiedad de que $\psi(\Delta) = \psi(\Delta, t)$ para todo t . Esto es conocido como la *paradoja del tiempo de espera* (“waiting-time paradox”) [21]. Para cualquier otra WTD el FWTD adquiere una dependencia con t , la cual, en cierto sentido, “mide” la extensión de la memoria del proceso. Esta dependencia disminuye a medida que el tiempo (t) transcurre. En efecto, es suficiente que $\langle t \rangle < \infty$ para que la WTD se vuelva independiente de t cuando $t \rightarrow \infty$. Sin embargo, a menos que inclusive el segundo momento $\langle t^2 \rangle$ exista, este régimen estacionario se establece a tiempos muy grandes. Esto se puede ver haciendo uso de la técnica de la transformada de Laplace doble [22]:

$$\begin{aligned} \psi(u, v) &= \int_0^\infty d\Delta e^{-u\Delta} \int_0^\infty dt e^{-vt} \psi(\Delta, t) \\ &= \frac{\psi_1(u) - \psi_1(v)}{(v - u)} + \frac{\psi_1(v)}{1 - \psi(v)} \frac{\psi(u) - \psi(v)}{(v - u)} \end{aligned} \quad (1.29)$$

En particular, para un proceso de renovación ordinario resulta

$$\psi(u, v) = \frac{1}{1 - \psi(v)} \frac{\psi(u) - \psi(v)}{(v - u)} \quad (1.30)$$

La dependencia para t grandes se obtiene a partir del desarrollo para v pequeño. Considerando que $u \gg v \rightarrow 0$ se obtiene

$$\psi(\Delta, t \rightarrow \infty) = \frac{\phi(\Delta)}{\langle t \rangle} \equiv \psi(\Delta, \infty) \quad (1.31)$$

Obsérvese que se requirió la existencia del primer momento, $\langle t \rangle$. Las funciones de densidad de probabilidad que no satisfacen este requisito y son del tipo de cola larga, ecuación (1.5) con $0 < \gamma < 1$, se llaman densidades fractales:

$$\psi(t \rightarrow \infty) = c t^{-1-\gamma} \text{ es decir, } \psi(u \rightarrow 0) = 1 - \alpha u^\gamma, \text{ con } \alpha = \frac{c}{\gamma} \Gamma(1 - \gamma) \quad (1.32)$$

tal que el primer momento diverge. En este caso, considerando $\Delta \ll t \rightarrow \infty$ se obtiene

$$\psi(\Delta, t \rightarrow \infty) = \frac{\gamma}{c\Gamma(\gamma)\Gamma(1-\gamma)} \phi(\Delta) t^{-(1-\gamma)}, \quad (1.33)$$

lo cual significa que el proceso nunca “olvida” completamente cuando ocurrió el primer evento. En otras palabras, el proceso de renovación no tiene estado estacionario, lo cual implica que este proceso estocástico es *no ergódico* [158].

1.2 Proceso de renovación de equilibrio o estacionario

En particular, si uno empieza la observación a un tiempo muy posterior al evento cero, (condición relajada), una elección natural para el primer WTD sería:

$$\psi_1(t) = \psi(t, t' \rightarrow \infty). \quad (1.34)$$

En este caso, el proceso de renovación resultante descrito por las ecuaciones (1.10) se llama un proceso de renovación de *equilibrio*.

Otra propiedad muy importante que se deriva de la ecuación (1.29), usando

$$\psi_1(u) = \phi(u)/\langle t \rangle = \frac{1 - \psi(u)}{\langle t \rangle u}, \quad (1.35)$$

es que para un proceso de renovación de equilibrio vale

$$\psi(\Delta, t) = \psi(\Delta, \infty) \quad (1.36)$$

exactamente a todo tiempo t . En forma equivalente a $\phi(t)$, podemos definir

$$\phi(t, \infty) = \int_t^\infty d\Delta \psi(\Delta, \infty) \quad (1.37)$$

como la probabilidad de que no haya renovación hasta un tiempo t después de haber empezado la observación en un momento cualquiera durante la evolución de un proceso de renovación de equilibrio.

Capítulo 2

Caminata aleatoria de tiempo continuo (CTRW)

En este capítulo se presenta la *caminata aleatoria de tiempo continuo* [“continuous-time random-walk” (CTRW)] desde el punto de vista de procesos de renovación.

2.1 Caminata aleatoria de tiempo discreto (RW)

Consideremos primero una caminata aleatoria o *random-walk* (RW). Formalmente un RW es una suma de variables aleatorias independientes e idénticamente distribuidas. Concretamente, sea $\mathbf{r}^{(j)}$ una de estas variables aleatorias (d dimensionales), con función de densidad de probabilidad $\rho(\mathbf{r}^{(j)})$ (común a toda j). Cada componente de $\mathbf{r}^{(j)}$ puede tomar valores en Z o en R . Para fijar ideas, supongamos que toma valores en Z y que representa el *desplazamiento* de una partícula (el “random walker”), en el j -ésimo paso, cuando se mueve en una red de d dimensiones. Entonces la sucesión de puntos visitados constituyen los eventos de un proceso de renovación en el espacio.

Interesa calcular las propiedades estadísticas de la variable suma

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{r}^{(1)} + \mathbf{r}^{(2)} + \dots + \mathbf{r}^{(n)} \quad (2.1)$$

que es la posición de la partícula al cabo de n pasos. La ecuación de renovación es

$$P_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') P_{n-1}(\mathbf{r}') \quad (2.2)$$

donde $P_n(\mathbf{r})$ es la probabilidad de la variable aleatoria $\mathbf{r}_n$; es decir, la probabilidad de que la partícula arribe al sitio $\mathbf{r}$ en el n -ésimo paso. Puesto que al cabo de n pasos la partícula está en algún sitio, su normalización es $\sum_{\mathbf{r}} P_n(\mathbf{r}) = 1$.

La ecuación (2.2) es una convolución entre menos y más infinito, sobre todos los valores enteros, para cada componente del vector $\mathbf{r}$; entonces una transformada de Fourier discreta

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \\ P_n(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} P_n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

conduce a una representación más simple de la ecuación de renovación:

$$P_n(\mathbf{k}) = \rho(\mathbf{k}) P_{n-1}(\mathbf{k}) \quad (2.3)$$

cuya solución

$$P_n(\mathbf{k}) = \rho(\mathbf{k})^n P_0(\mathbf{k}) \quad (2.4)$$

depende de la condición inicial especificada por $P_0(\mathbf{r})$, la cual, para un proceso de renovación ordinario es $P_0(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{r},0}$ (o equivalentemente definiendo $P_1(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r})$).

Luego $P_n(\mathbf{r})$ se obtiene como la transformada inversa de Fourier:

$$P_n(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-d} \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} d^d \mathbf{k} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} P_n(\mathbf{k}). \quad (2.5)$$

2.1.1 Función estructura del RW: $\rho(\mathbf{k})$

La distribución del vector desplazamiento a cada paso, $\rho(\mathbf{r})$, en su representación de Fourier se llama la función estructura del RW:

En la red es:

$$\rho(\mathbf{k}) = \sum_{r_1=-\infty}^{\infty} \dots \sum_{r_d=-\infty}^{\infty} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

y en el espacio continuo:

$$\rho(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_d e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \rho(\mathbf{x}). \quad (2.7)$$

Cuando la caminata es isotrópica¹, la función estructura depende únicamente del módulo $k = |\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}|^{1/2}$ y admite el desarrollo:

$$\rho(k) = \exp\left\{-\frac{1}{2!} \kappa_2 k^2 + \frac{1}{4!} \kappa_4 k^4 + \dots\right\}$$

donde κ_n es el n -ésimo cumulante, es decir, en particular

$$\kappa_2 = \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{r}^2 \rho(\mathbf{r}) \equiv \sigma^2 \quad (2.8)$$

es la varianza asociada con cada paso. Suponiendo que sea finita, los dos primeros términos del desarrollo en serie de Taylor de $\rho(\mathbf{k})$ son

$$\rho(\mathbf{k}) \sim 1 - \frac{\sigma^2}{2d} k^2 + \dots \quad (2.9)$$

En este trabajo hemos realizado simulaciones sólo para redes cúbicas simples, para las cuales²:

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{d} \sum_{j=1}^d \cos k_j \quad (2.10)$$

¹A lo largo de todo este trabajo consideraremos únicamente caminatas aleatorias sin arrastre o sin deriva, para las cuales el desplazamiento medio a cada paso es nulo: $\langle \mathbf{r} \rangle = 0$. De esta manera la varianza de cada paso es igual al desplazamiento cuadrático medio por paso: σ^2 .

²Estamos considerando que la distancia entre sitios próximos vecinos de la red es $a = 1$, de otra manera habría que sustituir cada término del tipo $\cos(k_i)$ por $\cos(ak_i)$

Por ejemplo, para $d = 2$ algunas posibilidades son

$$\rho(\mathbf{k}) = \begin{cases} \frac{1}{2}[\cos k_1 + \cos k_2] & \text{para una red cuadrada} \\ \frac{1}{3}[\cos k_1 + \cos k_2 + \cos(k_2 + k_1)] & \text{para una red triangular} \\ \frac{1}{3}[e^{ik_1} + 2 \cos k_2] & \text{para una red hexagonal,} \end{cases} \quad (2.11)$$

mientras que en $d = 3$:

$$\rho(\mathbf{k}) = \begin{cases} \frac{1}{3}[\cos k_1 + \cos k_2 + \cos k_3] & \text{para una red sc} \\ \frac{1}{3}[\cos(k_1) \cos(k_2) \cos(k_3)] & \text{para una red bcc} \\ \frac{1}{3}[\cos(k_1) \cos(k_2) + \cos(k_1) \cos(k_3) + \cos(k_2) \cos(k_3)] & \text{para una red fcc.} \end{cases} \quad (2.12)$$

2.2 La función generatriz del RW: $\mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z)$

Para referencia posterior, introducimos en esta sección la función generatriz *respecto al número de pasos* del RW:

$$\mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} z^n P_n(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Nótese que esta nomenclatura contiene la dimensión del espacio explícitamente como subíndice. Esto es conveniente para su posterior utilización en el estudio de las reacciones limitadas por difusión.

De ecuación (2.4) y (2.13) resulta:

$$\mathcal{P}_d(\mathbf{k}, z) = \frac{P_0(\mathbf{k})}{1 - z\rho(\mathbf{k})}. \quad (2.14)$$

Consideremos el caso en que la caminata empieza en el origen de coordenadas. Entonces $P_0(\mathbf{k}) = 1$ y por lo tanto es

$$\mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \dots \int_{-\pi}^{\pi} dk_d e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{1 - z\rho(\mathbf{k})}. \quad (2.15)$$

En especial interesa el $\lim_{z \rightarrow 1} \mathcal{P}_d(\mathbf{0}, z)$. En este límite la integral diverge en $d = 1$ y $d = 2$; mientras para $d \geq 3$ converge a un número finito: $\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, 1)$. Esta diferencia de comportamiento tendrá interesantes consecuencias en los sistemas de reacción-difusión, a ser discutidas en el capítulo 12.

En dimensión $d = 1$ resulta:

$$\mathcal{P}_1(\mathbf{0}, z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} dk \frac{1}{1 - z \cos(k)} = [1 - z^2]^{-1/2}, \quad (2.16)$$

mientras que para la red cuadrada es [111]:

$$\mathcal{P}_2(\mathbf{0}, z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\pi} dk_1 \int_0^{\pi} dk_2 \frac{1}{1 - \frac{1}{2} z [\cos(k_1) + \cos(k_2)]} = \frac{2}{\pi} K(z) \quad (2.17)$$

donde $K(z)$ es la integral elíptica completa de *primer* tipo [72], con el comportamiento para $z \rightarrow 1_-$ de la forma $K(z) \sim -\frac{1}{\pi} \ln(1 - z)$.

Como otro ejemplo consideremos $d = 3$. Consideraremos sólo redes (hiper)cúbicas simples, para las cuales, usando (2.10) es

$$\mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z) = \frac{1}{\pi^d} \int_0^\pi dk_1 \dots \int_0^\pi dk_d \frac{\cos(r_1 k_1) \dots \cos(r_d k_d)}{1 - \frac{z}{d} [\cos(k_1) + \dots + \cos(k_d)]}. \quad (2.18)$$

Esta integral se puede reescribir en términos de una sólo integración en la forma:

$$\mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z) = \int_0^\infty dx e^{-xz} I_{r_1}(xz/d) \dots I_{r_d}(xz/d). \quad (2.19)$$

Para redes *sc* de dimensiones $d \geq 3$, la siguiente representación ha sido recientemente derivada por Glasser y Montaldi [107], para valores de $z < 1$:

$$\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n! d^{2n}} \left(\frac{1}{2}\right)_n \sigma_n^{(d)} z^{2n} \quad (2.20)$$

donde

$$\sigma_n^{(d)} = \sum_{m_1=0}^n \sum_{m_2=0}^{m_1} \dots \sum_{m_{d-1}=0}^{m_{d-2}} \binom{n}{m_1}^2 \dots \binom{m_{d-3}}{m_{d-2}}^2 \binom{m_{d-2}}{m_{d-1}}^2 \quad (2.21)$$

Cuando $z = 1$ esta es la llamada integral de Watson [187]. Algunos valores de esta integral son [88, 89]:

$$\mathcal{P}_3(\mathbf{0}, 1) = \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi dk_1 \int_0^\pi dk_2 \int_0^\pi dk_3 \frac{1}{1 - \rho(k_1, k_2, k_3)} \quad (2.22)$$

$$= \begin{cases} 1.5163860591 \dots & \text{para una red } sc \\ 1.3932039297 \dots & \text{para una red } bcc \\ 1.3446610732 \dots & \text{para una red } fcc \end{cases} \quad (2.23)$$

2.3 La probabilidad de alcanzar por primera vez un dado sitio en el n -ésimo paso: $F_n(\mathbf{r})$.

Considere un “random walker” que empieza la caminata en el sitio $\mathbf{0}$. Interesa calcular la probabilidad de alcanzar por primera vez el sitio $\mathbf{r}$ en el n -ésimo paso. Designaremos a esta probabilidad con $F_n(\mathbf{r})$. A los fines de calcular esta función observemos que si el “random walker” está en $\mathbf{r}$ en el paso n debe haber estado allí *por primera vez* en un paso anterior m ($\leq n$). Cuando $m < n$ la propiedad de invariancia traslacional implica que el “random walker” debe retornar al mismo punto con probabilidad $P_{n-m}(\mathbf{0})$ a los fines de estar allí nuevamente en el paso n . Esto se resume en la siguiente relación [24]:

$$P_n(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^n F_m(\mathbf{r}) P_{n-m}(\mathbf{0}) \quad (2.24)$$

siendo $P_n(\mathbf{r})$ (ver ecuación (2.2)), la probabilidad de alcanzar en el paso n -ésimo el sitio $\mathbf{r}$, habiendo partido del origen de coordenadas: $P_0 \mathbf{r} = \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{0}}$.

El hecho de que la ecuación (2.24) tenga una estructura de convolución discreta posibilita escribir una expresión para la función generatriz $F(\mathbf{r}, z) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} z^n F_n(\mathbf{r})$ en términos de la generatriz de P_n , ecuación (2.13):

$$F(\mathbf{r}, z) = \frac{\mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z) - \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{0}}}{\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, z)}. \quad (2.25)$$

2.4 Extensión a tiempo continuo

Hasta ahora se ha considerado una caminata aleatoria, la cual es una cadena de Markov [137] y por lo tanto "el tiempo"³ se mide por un índice discreto, n . La extensión natural al tiempo continuo se discute en esta sección

2.4.1 El Propagador del CTRW

Este RW puede ser generalizado para admitir un lapso de tiempo aleatorio entre pasos consecutivos de la caminata. Sea $\psi(t)$ la función de densidad de probabilidad de este lapso de tiempo, es decir, la WTD, de tal manera que la sucesión temporal de saltos constituye el proceso de renovación presentado en la sección 1.1.

El esquema CTRW conjuga ambos procesos de renovación considerando la probabilidad $P(\mathbf{r}, t)$ de que la partícula se encuentre en el sitio $\mathbf{r}$ al tiempo t :

$$P(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \chi_n(t) P_n(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

Observe que estamos suponiendo que los procesos de renovación en el espacio y en el tiempo son *independientes*, lo cual permite escribir simplemente el producto de las probabilidades $P_n(\mathbf{r})$ y $\chi_n(t)$: ésto es lo que se llama un CTRW *separable* [23].

A partir de las ecuaciones (1.15) y (2.2) se puede obtener su representación de Fourier-Laplace:

$$P(\mathbf{k}, u) = \sum_{r_1=-\infty}^{\infty} \dots \sum_{r_d=-\infty}^{\infty} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \int_0^{\infty} dt e^{-ut} P(\mathbf{r}, t), \quad (2.27)$$

resultando

$$P(\mathbf{k}, u) = \frac{1 - \psi(u)}{u} \frac{\psi_1(u) P_1(\mathbf{k})}{1 - \psi(u) \rho(\mathbf{k})} + \frac{1 - \psi_1(u)}{u}. \quad (2.28)$$

En el caso en que el proceso de renovación espacial sea ordinario: $P_1(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ (o equivalentemente, $P_0(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$), entonces $P(\mathbf{r}, t)$ es el *propagador*⁴ del CTRW:

$$P(\mathbf{k}, u) = \frac{1 - \psi(u)}{u} \frac{\psi_1(u) \rho(\mathbf{k})}{1 - \psi(u) \rho(\mathbf{k})} + \frac{1 - \psi_1(u)}{u}. \quad (2.29)$$

Considerando también un proceso de renovación ordinario para el tiempo, se simplifica en la forma:

$$P(\mathbf{k}, u) = \frac{1 - \psi(u)}{u} \frac{1}{1 - \rho(\mathbf{k}) \psi(u)}. \quad (2.30)$$

Esto es lo que llamaremos un CTRW *ordinario*.

En la representación de variable espacial y de Laplace en el tiempo, el propagador se obtiene como

$$P(\mathbf{r}, u) = \frac{1 - \psi(u)}{u} \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} d^d \mathbf{k} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} P(\mathbf{k}, u). \quad (2.31)$$

³En un contexto general, no necesita ser el tiempo físico, sino el número de evento.

⁴Es decir, la probabilidad de que la partícula se encuentre en el sitio $\mathbf{r}$ al tiempo t habiendo partido de $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ al tiempo $t = 0$.

A los fines de posterior referencia, mencionemos como ejemplo que, para el caso particular de un proceso de renovación de Poisson para los tiempos de saltos y con transiciones a sitios primeros vecinos en una red unidimensional y sin deriva, el propagador resulta [111]:

$$P(r, t) = e^{-\lambda t} I_r(\lambda t) \quad (2.32)$$

donde el ritmo de salto λ definido en (1.20) y $I_r(x)$ es la función de Bessel hiperbólica, cuyas propiedades se reseñan en el apéndice. Si en cambio la partícula estaba en r_0 a $t = 0$, es $P_1(k, t = 0) = e^{ikr_0}$, resulta

$$P(r, t) = e^{-\lambda t} I_{r-r_0}(\lambda t) \equiv P(r, t|r_0, t = 0) \quad (2.33)$$

Considerando un espacio continuo, con una función de densidad de probabilidad para la transición de cada paso dada por $\rho(\mathbf{x})$, la única diferencia en la fórmula del propagador del CTRW, ecuación (2.31), es que los límites de integración en la transformada inversa de Fourier son $(-\infty, \infty)$:

$$P(\mathbf{r}, u) = \frac{1 - \psi(u)}{u} \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d^d \mathbf{k} \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{1 - \rho(\mathbf{k})\psi(u)} \quad (2.34)$$

2.4.2 El ritmo de arribo a un dado sitio: $R(\mathbf{r}, t)$.

Otra función que jugará un rol fundamental en el estudio de las reacciones limitadas por difusión es el ritmo⁵ de arribo a un dado sitio, o en otras palabras, la probabilidad por unidad de tiempo de que el “random walker” arribe al sitio $\mathbf{r}$ justo en el instante t , habiendo partido de $\mathbf{0}$ en $t = 0$. Su relación con $P(\mathbf{r}, t)$ está dada por la convolución con la probabilidad $\phi(t - t')$ de que hasta el tiempo t el “random walker” no se haya movido del sitio al que arribó en t' :

$$P(\mathbf{r}, t) = \int_0^t dt' \phi(t - t') R(\mathbf{r}, t'). \quad (2.35)$$

Debido a la independencia de los dos procesos de renovación involucrados, en forma equivalente a la ecuación (2.26), se puede calcular como

$$R(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(t) P_n(\mathbf{r}). \quad (2.36)$$

La suma se puede evaluar en forma cerrada para la representación de Laplace, usando (1.11). En el caso de un CTRW ordinario es:

$$R(\mathbf{r}, u) = \sum_{n=0}^{\infty} [\psi(u)]^n P_n(\mathbf{r}) = \mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z = \psi(u)). \quad (2.37)$$

Se puede obtener inmediatamente su representación de Laplace-Fourier,

$$R(\mathbf{k}, u) = \sum_{r_1=-\infty}^{\infty} \dots \sum_{r_d=-\infty}^{\infty} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} R(\mathbf{r}, u) \quad (2.38)$$

⁵A lo largo de todo este trabajo se llamará “ritmo” a lo que en Inglés sería “rate”. Sin embargo, considero que la traducción semánticamente más aproximada para “rate” es *tasa*; pero su uso no es habitual.

o que, para el caso particular de un
raciones a sitios primeros vecinos

(2.32)

es. La hipérbolica, cuyas propiedades
 $t = 0$, es $P_1(k, t = 0) = e^{ikr_0}$, resulta

$t = 0$) (2.33)

e probabilidad para la transición de
pagador del CTRW, ecuación (2.31),
arison $(-\infty, \infty)$:

$$k \frac{e^{-ik \cdot r}}{1 - \rho(k)\psi(u)} \quad (2.34)$$

reacciones limitadas por difusión es el
lidad por unidad de tiempo de que el
partido de 0 en $t = 0$. Su relación con
d que hasta el tiempo t el "random

t). (2.35)

avanzados, en forma equivalente a la

). (2.36)

ción de Laplace, usando (1.11). En el

$r, z = \psi(u)$. (2.37)

Fourier,

$R(r, u)$ (2.38)

és a "rate". Sin embargo, considero que la
iso no es habitual.

$$R(k, u) = \frac{1}{1 - \rho(k)\psi(u)}. \quad (2.39)$$

so de renovación temporal de Poisson (WTD exponencial) y caminata en
2.19) podemos escribir este ritmo en la forma:

$$R(r, u) = (\lambda + u) \int_0^\infty dt e^{-(u+\lambda)t} I_{r_1}(\lambda t/d) \dots I_{r_d}(\lambda t/d) \quad (2.40)$$

$$R(0, u) = (\lambda + u) \int_0^\infty dt e^{-(u+\lambda)t} [I_0(\lambda t/d)]^d. \quad (2.41)$$

derivadas serán usadas en el capítulo 10.

primer arribo a un dado sitio: $F(r, t)$.

arribo de un "random walker" al sitio r , habiendo partido del sitio 0.
densidad de probabilidad de este tiempo⁶. Esta función es la versión en
ando el mismo razonamiento que en la ecuación (2.36), tenemos:

$$F(r, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(t) F_n(r), \quad (2.42)$$

mente en Laplace:

$$F(r, u) = \sum_{n=0}^{\infty} [\psi(u)]^n F_n(r) = F(r, z = \psi(u)). \quad (2.43)$$

e obtener esta densidad de probabilidad mediante el siguiente razon-
justo en el instante t , partiendo de 0, puede haber arribado por primera
luego retornar a r (no necesariamente por primera vez) al cabo de un

$$t) = \int_0^t dt' F(r, t') R(0, t - t') \quad ; \quad r \neq 0, \quad (2.44)$$

R es: $R(r, 0) = \delta_{r-0}$. Nótese que al escribir esta relación (y también
do se pasa a la representación de Fourier) se está haciendo uso de la
traslaciones, o sea que $R(r, t | r', t = 0) = R(r - r', t)$. A lo largo de todo
existe esta simetría de traslación. La relación (2.44) permite obtener
ritmo $R(r, u)$:

$$F(r, u) = \frac{R(r, u)}{R(0, u)} \quad ; \quad r \neq 0. \quad (2.45)$$

devida a Siegert [102]. Este cálculo puede ser extendido a situaciones
estudio de una "trampa dinámica" [103, 104].

capítulo 12, esta función de densidad de probabilidad no siempre está normalizada.

usando la ecuación (2.4):

$$R(\mathbf{k}, u) = \frac{1}{1 - \rho(\mathbf{k})\psi(u)}. \quad (2.39)$$

En el caso de un proceso de renovación temporal de Poisson (WTD exponencial) y caminata en redes hipercúbicas, usando (2.19) podemos escribir este ritmo en la forma:

$$R(\mathbf{r}, u) = (\lambda + u) \int_0^\infty dt e^{-(u+\lambda)t} I_{r_1}(\lambda t/d) \dots I_{r_d}(\lambda t/d) \quad (2.40)$$

y

$$R(\mathbf{0}, u) = (\lambda + u) \int_0^\infty dt e^{-(u+\lambda)t} [I_0(\lambda t/d)]^d. \quad (2.41)$$

Estas expresiones aquí derivadas serán usadas en el capítulo 10.

2.4.3 El instante del primer arribo a un dado sitio: $F(\mathbf{r}, t)$.

Sea t el tiempo del primer arribo de un “random walker” al sitio $\mathbf{r}$, habiendo partido del sitio $\mathbf{0}$. Designaremos con $F(\mathbf{r}, t)$ a la densidad de probabilidad de este tiempo⁶. Esta función es la versión en tiempo continuo de $F_n(\mathbf{r})$. Usando el mismo razonamiento que en la ecuación (2.36), tenemos:

$$F(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(t) F_n(\mathbf{r}), \quad (2.42)$$

suma que se calcula inmediatamente en Laplace:

$$F(\mathbf{r}, u) = \sum_{n=0}^{\infty} [\psi(u)]^n F_n(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r}, z = \psi(u)). \quad (2.43)$$

En forma alternativa, se puede obtener esta densidad de probabilidad mediante el siguiente razonamiento: Para arribar al sitio $\mathbf{r}$ justo en el instante t , partiendo de $\mathbf{0}$, puede haber arribado por primera vez en un tiempo anterior, t' , y luego retornar a $\mathbf{r}$ (no necesariamente por primera vez) al cabo de un tiempo $t - t'$, es decir:

$$R(\mathbf{r}, t) = \int_0^t dt' F(\mathbf{r}, t') R(\mathbf{0}, t - t') \quad ; \quad \mathbf{r} \neq \mathbf{0}, \quad (2.44)$$

donde la condición inicial para R es: $R(\mathbf{r}, 0) = \delta_{\mathbf{r}-\mathbf{0}}$. Nótese que al escribir esta relación (y también en las secciones anteriores cuando se pasa a la representación de Fourier) se está haciendo uso de la *invariancia* del sistema frente a traslaciones, o sea que $R(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}', t = 0) = R(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t)$. A lo largo de todo este trabajo supondremos que existe esta simetría de traslación. La relación (2.44) permite obtener $F(\mathbf{r}, t)$, en Laplace, a partir del ritmo $R(\mathbf{r}, u)$:

$$F(\mathbf{r}, u) = \frac{R(\mathbf{r}, u)}{R(\mathbf{0}, u)} \quad ; \quad \mathbf{r} \neq \mathbf{0}. \quad (2.45)$$

Esta manera de obtener $F(\mathbf{r}, t)$ es debida a Siegert [102]. Este cálculo puede ser extendido a situaciones más complicadas, de interés en el estudio de una “trampa dinámica” [103, 104].

⁶ Como se discutirá en detalle en el capítulo 12, esta función de densidad de probabilidad no siempre está normalizada.

2.4.4 El desplazamiento cuadrático medio: $\langle r^2(t) \rangle$.

El desplazamiento cuadrático medio del "random walker" es:

$$\langle r^2(t) \rangle = \int d\mathbf{r} \, r^2 P(\mathbf{r}, t) = -\nabla_k^2 P(\mathbf{k}, t)|_{k=0} \quad (2.46)$$

con una función estructura par: $\rho(-\mathbf{k}) = \rho(\mathbf{k})$ (es decir, RW simétrico o sin deriva), puede obtenerse en la representación de Laplace de la ecuación (2.29):

$$\langle r^2(u) \rangle = \sigma^2 \frac{1}{u} \frac{\psi_1(u)}{1 - \psi(u)} \quad (2.47)$$

de donde sigue que para un CTRW *ordinario*, $\psi_1(t) = \psi(t)$, es

$$\langle r^2(t) \rangle = \sigma^2 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u} \frac{\psi(u)}{1 - \psi(u)} \right\} \quad (2.48)$$

mientras que para un CTRW *estacionarios*, $\psi_1(t) = \psi(t, \infty)$, usando la ecuación (1.35), es

$$\langle r^2(t) \rangle = \sigma^2 \frac{t}{\langle t \rangle} \quad (2.49)$$

resultado bien conocido en la teoría de procesos de renovación pero que puede parecer sorprendente en el contexto de caminatas aleatorias: nos dice que la difusión de una partícula con un WTD cualquiera y con tiempo medio finito, es idéntica que para un WTD exponencial (proceso de Poisson), si el primer tiempo de espera está distribuido de acuerdo a $\psi(t, \infty)$. Este resultado fue discutido por primera vez por Tunaley en la ref. [108], en relación a la teoría CTRW.

Alternativamente, de la ecuación (2.26) se puede ver que

$$\langle r^2(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \chi_n(t) \langle r_n^2 \rangle \quad (2.50)$$

donde $\langle r_n^2 \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio al cabo de n pasos del RW y σ^2 el desplazamiento cuadrático medio por paso. Puesto que $\mathbf{r}_n$ es la suma de n variables aleatorias igualmente distribuidas y con varianza σ^2 cada una, ver ecuación (2.1), su varianza es la suma de las varianzas:

$$\langle r_n^2 \rangle = n\sigma^2, \quad (2.51)$$

de lo cual sigue que en tiempo continuo:

$$\langle r^2(t) \rangle = \sigma^2 \langle n(t) \rangle \quad (2.52)$$

Capítulo 3

Fractales como consecuencia de un principio de Máxima Entropía

Este capítulo está dedicado a la discusión de la caracterización de las estructuras fractales y de las caminatas aleatorias fractales desde el punto de vista de la entropía asociada a las distribuciones de probabilidad.

3.1 Dimensiones Fractales

El fenómeno de transporte en medios porosos, o desordenados, o jerárquicamente estructurados, modelados mediante estructuras fractales, exhibe una gran variedad de comportamientos anómalos respecto a los característicos conocidos para sistemas de dimensión entera (para un resumen reciente, consultar [147] y [162]). Al incorporar el concepto de *fractales* en la Física surge la necesidad de definir distintas dimensiones fractales, de acuerdo a qué aspecto físico del problema uno se refiera. Esto genera toda una “zoología” de dimensiones fractales y el problema adicional de sus interrelaciones [163]. No está claro cuántas dimensiones diferentes hay que definir para caracterizar una estructura o sistema fractal, puesto que no todas son independientes. A continuación citamos las dimensiones fractales de mayor relevancia.

3.1.1 Dimensión de Hausdorff-Besicovitch: d_f

Esta dimensión caracteriza la distribución de “masa” sobre un espacio de dimensión entera. En general, mediremos la “masa” de la estructura mediante la cantidad de puntos de la misma. Sea $N(r)$ la “masa” de la estructura abarcada dentro de una esfera de radio r , entonces la dimensión de Hausdorff-Besicovitch, d_f , indica cómo escala esta masa con la longitud característica r :

$$N(r) \sim r^{d_f}. \quad (3.1)$$

Por ejemplo, si la estructura es el conjunto de sitios de una red euclídea d -dimensional, resulta $d_f = d$. Por otra parte, si se trata de una red jerárquicamente estructurada, es decir, con la simetría de

invariancia frente al cambio de escalas¹, d_f será un exponente menor que d , en general no entero. Se puede considerar que d_f generaliza la dimensión entera d a valores reales positivos, siempre menores que d . Por ejemplo, si los puntos que forman la estructura (la “masa”) son una selección jerárquica de sitios de una red de Bravais d -dimensional, en forma tal que los sitios seleccionados resulten en una estructura de cúmulos, con a su vez una estructura similar de cúmulos dentro de cada uno cúmulo, dejando amplios espacios entre de sitios seleccionados, el conjunto de sitios selectos puede constituir una estructura fractal y su masa escalar según (3.1) con $d_f < d$. En este caso la estructura fractal estará dentro de (o “embebida” en) un espacio de dimensión entera d . Ejemplos de éstos son las estructuras de Sierpinsky: el “Sierpinsky-Gasket” cuando la red es triangular (o hipertriangular) y el “Sierpinsky-Carpet” cuando la red es cuadrada (o hipercúbica).

Al empezar el estudio de los aspectos fractales en las reacciones, en la tercera parte de este trabajo, incorporaremos procesos de renovación construidos mediante distribuciones (de probabilidad) con la propiedad de que para argumentos x grandes siguen una ley de potencia del tipo $p(\mathbf{x}) \sim x^{-d-\gamma}$, donde $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_d)$ es una variable aleatoria con d componentes:

$$x = |\mathbf{x}| = \sqrt{x_1^2 + \dots + x_d^2}. \quad (3.2)$$

Entonces, el exponente γ resultará ser una dimensión fractal de Hausdorff-Besicovitch.



Figura 3.1: Ejemplo de una estructura fractal embebida en $d = 1$: los puntos (eventos) de un proceso de renovación de tiempo fractal con $\psi(t) \sim t^{-1-\gamma}$, con $0 < \gamma < d = 1$. La “masa” (número de puntos) dentro de una ventana de tamaño t crece como $\langle n(t) \rangle \sim t^\gamma$, de donde sigue que γ es la dimensión de Hausdorff-Besicovitch de esta estructura de puntos.

A modo de ilustración consideremos el caso $d = 1$ y construyamos un proceso de renovación a lo largo de la línea con una densidad de probabilidad de este tipo. Para fijar ideas, consideremos que la variable sea el tiempo, t , entonces la densidad de probabilidad es una WTD del tipo (1.5): $\psi(t) \sim t^{-1-\gamma}$ con $0 < \gamma < 1$, ver Fig. 3.1. El número de eventos hasta un dado tiempo t , $\langle n(t) \rangle$, resulta ser la “masa” abarcada por el segmento (“esfera”) de tamaño t . De ecuación (1.25) sigue que la dimensión de Hausdorff-Besicovitch de esta estructura de puntos es precisamente el exponente γ , si $0 < \gamma < 1$. En la Fig. 1.2 mostramos una simulación (una realización) de un tal proceso de renovación de tiempo fractal para $\gamma = 0.8$. Obsérvese la estructura de cúmulos resultante. Este es un ejemplos de un *fractales aleatorios* embebido en una dimensión.

Por otra parte, se tienen los *fractales determinísticos*, de los cuales el ejemplo típico es el “Sierpinsky gasket”. Esta es una estructura fractal “embebida” (o incluida) en un espacio de dimensión entera,

¹En otras palabras, si la red tiene el mismo aspecto observada a toda escala de ampliación.

d , inmediatamente mayor.

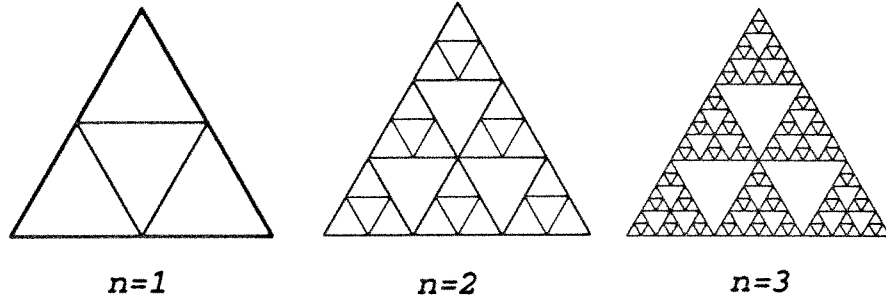


Figura 3.2: Las tres primeras etapas en la construcción de un Sierpinsky Gasket embebido en $d = 2$. Primera etapa ($n = 1$): *Generador* o bloque elemental de la construcción, seguida por la segunda ($n = 2$) y tercera ($n = 3$) etapa de la iteración.

La construcción de tales fractales determinísticos se realiza por etapas (identificadas por el índice n). Cada etapa corresponde a una iteración del procedimiento descrito en la Fig. 3.2. En el lado izquierdo mostramos el bloque elemental ($n = 1$) para la construcción del Sierpinsky Gasket en dos dimensiones, y a la derecha la iteración que lleva a la segunda etapa. El Sierpinsky Gasket es la estructura resultante de repetir este procedimiento *ad infinitum*. La dimensión de Hausdorff-Besicovitch de este “Sierpinsky gasket” embebido² en $d = 2$ es $d_f = \ln(3)/\ln(2) = 1.585 \dots$

El número de sitios de la estructura en la primera etapa es $N_1 = 3$ y en la etapa n es [164]:

$$N_n = \frac{1}{2} (d + 1) [1 + (d + 1)^n] \quad (3.3)$$

Para el caso general de un Sierpinsky Gasket embebido en d dimensiones, la dimensión fractal fue calculada por Hilfer y Blumen [165]. Por definición es

$$2^{d_f} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_{n+1}}{N_n}, \quad (3.4)$$

y usando (3.3) resulta:

$$d_f = \frac{\ln \left(\frac{d + 1}{2} \right)}{\ln(2)} \quad (3.5)$$

3.1.2 Dimensión del RW: d_w :

Esta dimensión fractal ofrece información sobre las propiedades de *transporte* sobre la estructura [167]. Supongamos que una partícula realiza una caminata aleatoria a lo largo de un fractal, como el de la fig. 3.2. Aún cuando las partículas verifiquen una difusión pura a lo largo de la *distancia química*³: $\langle \ell^2(t) \rangle \sim t$, sobre la estructura fractal, el desplazamiento cuadrático medio resultante (en el espacio de

²Un “Sierpinsky gasket” embebido en $d = 3$, resultante en una estructura tipo chocolate “Toblerone”, puede verse en ref. [1]

³Distancia ℓ que la partícula recorre, según su propio punto de vista, es decir, medida a lo largo del fractal.

dimensión entera que la embebe) no crece lineal con el tiempo: debido a la existencia de sectores en los que la partícula ingresa y queda explorando regiones localizadas, separadas por grandes espacios vacíos, a todo nivel de escalas, la difusión resulta *anómala subdifusiva*. Para caracterizar esta subdifusión los fractalistas⁴ introducen una nueva dimensión: la *dimensión del RW*, d_w , definida mediante:

$$\langle r^2(t) \rangle \sim t^{2/d_w} \quad (3.6)$$

El caso $d_w = 2$ corresponde al RW convencional en un espacio de dimensión entera, mientras que para una estructura fractal es $d_w > 2$, por ejemplo, para el Sierpinsky Gasket, de simulaciones resulta $d_w = 2.32 \pm 0.01$ [167].

Es importante distinguir esta subdifusión, debida a la fractalidad del espacio, de la subdifusión en espacios de dimensión entera debida a la fractalidad del tiempo: Hemos visto que al incorporar la WTD (1.5) en un CTRW, con $0 < \gamma < 1$ resulta también un movimiento subdifusivo:

$$\langle r^2(t) \rangle \sim t^\gamma \quad (3.7)$$

para cualquier dimensión (entera) d , del espacio en el que tiene lugar el CTRW. El exponente γ aquí caracteriza al tiempo fractal, y en el sentido esquemático de la Fig. 3.1 sería una dimensión fractal de Hausdorff-Besicovitch, medida a partir del número de eventos (saltos de la partícula) a lo largo del eje del tiempo.

3.1.3 Dimensión espectral: d_s :

Para caracterizar las propiedades *dinámicas* de una estructura fractal se introduce otro exponente: la dimensión espectral, d_s . Esta dimensión se refiere a las propiedades elásticas o de vibración de la estructura. Si se imagina que cada ligadura ("bond") entre los sitios vecinos del fractal se reemplaza por un resorte, la densidad espectral de los modos de vibración es anómala, por cuanto aparecen modos localizados para frecuencias elevadas. Estos modos han sido introducidos en la literatura por Alexander y Orbach, quienes los llamaron "fractones" [197]. La densidad de estados de fonones en una red d -dimensional, con invariancia traslacional, a bajas frecuencias es

$$z(\omega) \sim \omega^{d-1} \quad (3.8)$$

La generalización a estructuras fractales consiste en definir un exponente d_s tal que se preserve la misma forma:

$$z(\omega) \sim \omega^{d_s-1}. \quad (3.9)$$

Como ejemplo de un fractal determinístico consideremos nuevamente al Sierpinsky Gasket, para el cual resulta

$$d_s = \frac{2 \ln(d+1)}{\ln(d+3)}. \quad (3.10)$$

⁴Gente que estudia fractales (no confundir con "fatalistas"), así mismo, "reaccionistas": gente que estudia reacciones (no confundir con "reaccionarios").

Siempre se verifica que $d_s \leq d_f \leq d$.

Como ejemplo de un fractal aleatorio, mencionemos los cúmulos que percolan (“percolation-clusters”): en el umbral de percolación forman una estructura fractal, para la cual vale [147, 148]:

$$d_s = 2d_f/d_w \quad (3.11)$$

Se había conjeturado que la misma relación valdría para todo fractal (“conjetura de Orbach” [197]), pero lamentablemente no es así [147].

La densidad de estados de fonones, $z(\omega)$, en una red d -dimensional puede relacionarse⁵ con la transformada de Laplace de la probabilidad de que un “random-walker” al tiempo t esté en el sitio de partida [196]: si $P(\mathbf{0}, u) = \int_0^\infty dt e^{-ut} P(\mathbf{0}, t)$, entonces

$$z(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im } P(\mathbf{0}, u = -\omega + i\epsilon) \quad (3.12)$$

A su vez, de resultados de Montroll y Weiss [64], (ver ecuaciones (10.26) y (10.25) más adelante) se sabe que esta función está relacionada con el número medio de sitios visitados, $S(t)$:

$$S(t) \sim 1/P(\mathbf{0}, t) \quad (3.13)$$

Entonces, con esta línea de razonamientos, es

$$S(t) \sim t^{d_s/2} \quad (3.14)$$

cuando $0 < d_s < 2$.

3.2 CTRW fractales.

Las caminatas aleatorias fractales surgen al incorporar distribuciones estables para alguno de los dos ingredientes del CTRW: la distribución $\rho(\mathbf{r})$ o la WTD $\psi(t)$. El primer caso lleva a una difusión anómala superdifusiva (transporte turbulento), mientras que en el segundo a una difusión anómala subdifusiva (transporte dispersivo). Consideraremos estos dos casos en las siguientes dos subsecciones.

3.2.1 Distribuciones “estables” o de Lévy

Las caminatas aleatorias fractales surgen de considerar distribuciones con la propiedad,

$$\rho(\mathbf{k}) \sim 1 - \alpha k^\gamma + \dots, \quad (3.15)$$

con

$$k = |\mathbf{k}| = \sqrt{k_1^2 + \dots + k_d^2} \quad (3.16)$$

⁵En efecto, esta es una definición alternativa posible para la dimensión espectral, en términos de caminatas aleatorias: d_s se determina de la expresión asintótica de la probabilidad de que el “random walker” que haya retornado al sitio de origen al tiempo t [166].



Figura 3.3: Los primeros 10^4 puntos visitados por un “random-walker” en el plano, con una densidad de probabilidad del tamaño del salto a cada paso $\rho(x) = \gamma(1+x)^{-1-\gamma}$ (reproducido de ref. [122]). La flecha indica la posición inicial del “walker”. La dimensión fractal resultante para esta estructura de puntos es $\gamma = 1.6$.

y $0 < \gamma < 2$; es decir, que no tienen un desarrollo de Taylor en el origen. Estas caminatas se llaman también Lévy flights [109, 110], porque se pueden obtener usando una función de densidad de probabilidad $\rho(x)$ del tipo “estable” (o de Lévy):

$$\rho(k) = \exp(-\alpha k^\gamma) \quad (3.17)$$

El calificativo “estable” se refiere a que (3.17) es la forma más general de una función de densidad de probabilidad con la propiedad de que sucesivas convoluciones llevan a una función de densidad de probabilidad de la misma forma, es decir, perteneciente a la misma familia [100]. Por ejemplo, consideremos la caminata aleatoria unidimensional definida mediante (2.1): la variable aleatoria r es la suma de n variables aleatorias independientes e igualmente distribuidas de acuerdo a la función estructura (3.17). Entonces, la distribución de r es:

$$P_n(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dk \exp(-nk^\gamma) \cos(kr). \quad (3.18)$$

Obviamente la distribución gaussiana es el caso más conocido con esta propiedad, y acá vemos que corresponde al límite particular en que $\gamma \rightarrow 2$. También puede demostrarse que la positividad de la función de densidad de probabilidad sólo está garantizada para $0 < \gamma \leq 2$.

3.2.2 El “Weierstrass-random walk”.

Otro ejemplo de una función estructura del RW, que no es una función de Lévy, pero que a distancias grandes es *proporcional* a una ley estable, es el “Weierstrass-random walk” [151]. Este es un RW en la

red, para el cual la probabilidad del desplazamiento $\mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_d)$ entre pasos consecutivos, está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{a-1}{2ad} \sum_{m=0}^{\infty} a^{-m} [\delta_{r_1, b^m} + \delta_{r_1, -b^m} + \dots + \delta_{r_d, b^m} + \delta_{r_d, -b^m}], \quad (3.19)$$

donde $0 < a, b$. Si $a < b^2$, el desplazamiento cuadrático medio de cada paso, σ^2 , diverge, y el conjunto de sitios visitados forman un fractal de dimensión $\gamma = \ln(a)/\ln(b)$, sobre la red d -dimensional [111].

La transformada de Fourier de la ecuación (3.19) es

$$\rho(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) = \frac{a-1}{a d} \sum_{m=0}^{\infty} a^{-m} [\cos(b^m k_1) + \dots + \cos(b^m k_d)] \quad (3.20)$$

que tiene la propiedad de escaleamiento:

$$\rho(\mathbf{k}) = a^{-1} \rho(b\mathbf{k}) + \frac{a-1}{a d} \sum_{m=0}^{\infty} a^{-m} [\cos(k_1) + \dots + \cos(k_d)] \quad (3.21)$$

de la cual se obtiene que para k pequeños [81]:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{k}) &= 1 - Q_\gamma(k) k^\gamma + \frac{a-1}{a d} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-k^2)^m}{(2m)! [1 - (b^2/a)^m]} \\ &\sim 1 - \alpha k^\gamma \end{aligned} \quad (3.22)$$

donde $Q_\gamma(k)$ es una función periódica de $\ln k$ con período $\ln b$ [81]. Esta es una función continua pero de oscilación creciente a medida que k se aproxima a cero. En este límite es suficiente tomar su valor medio $\alpha \equiv \langle Q_\gamma(k) \rangle$; lo cual implica que para argumentos grandes $\rho(\mathbf{x})$ decae de acuerdo a una ley de potencia:

$$\rho(\mathbf{x}) = c x^{-d-\gamma} \quad \text{para } x \text{ grandes.} \quad (3.23)$$

con $0 < \gamma < 2$.

La inexistencia de una escala de longitud característica para estas distribuciones de cola larga, ecuación (3.23), indica que el conjunto de puntos visitados por la partícula es una estructura auto-similar, es decir, un *fractal*. Su dimensión fractal (dimensión de Hausdorff-Besicovitch) puede ser determinada y resulta igual a γ [112]. Esto es un ejemplo de generalización a mayores dimensiones del esquema de la Fig. 3.1.

En la Fig. 3.3 mostramos, a los fines de ilustración, una realización de una caminata aleatoria fractal en el plano, con $\gamma = 1.6$.

3.2.3 CTRW de tiempo fractal: "Fractal-Time-CTRW" (FTCTRW).

Volviendo al WTD $\psi(t)$, en forma equivalente se tiene el WTD de Weierstrass:

$$\psi(t) = \lambda \frac{1-a}{a} \sum_{s=1}^{\infty} (ab)^s e^{-\lambda b^s t} \quad (3.24)$$

Donde $0 < b; 0 < a < 1$ para asegurar la normalización. Esta es la superposición de infinitos procesos de Poisson, cada uno caracterizado por una densidad exponencial: $\lambda_s \exp(-\lambda_s t)$, y por lo tanto con una

escala característica dada por el tiempo medio de pausa $1/\lambda_s = 1/(\lambda b^s)$. Note que cada tiempo medio es un orden de magnitud (en base $1/b$) mayor que el anterior, y que la superposición pondera tiempos medios sucesivamente mayores con probabilidades de órdenes de magnitud (en base b) sucesivamente menores. El resultado es una $\psi(t)$ con propiedades de autosimilaridad. La ecuación (3.24) se puede reescribir como:

$$\psi(bt) = \psi(t)/(ab) - (1-a) \lambda b \exp(-\lambda bt) \quad (3.25)$$

es decir que a tiempos grandes

$$\psi(bt) \sim \psi(t)/(ab) \quad (3.26)$$

cuya solución (mediante transformada de Mellin), es de la forma de la ecuación (1.5):

$$\psi(t) = c t^{-1-\gamma} \quad (3.27)$$

con

$$\gamma = \frac{\ln(a)}{\ln(b)} \quad (3.28)$$

Nótese que si $b^m < a$ ($m-1 < \gamma < m$) todos los momentos a partir del $\langle t^m \rangle$ divergen.

En particular si $m = 1$, esta función de densidad de probabilidad corresponde al llamado “tiempo fractal”, para el cual no hay una única escala de tiempo, o en otras palabras, no hay una unidad de tiempo *natural*.

3.3 La Entropía asociada a una distribución de probabilidad.

El concepto de entropía es fundamental al estudiar los fundamentos de la Mecánica Estadística de equilibrio y de no-equilibrio. En conexión con procesos estocásticos y en particular con caminatas aleatorias, el uso de este concepto es menos frecuente. En esta sección ofreceremos una visión de las estructuras fractales creadas como procesos de renovación y en particular de los random-walks fractales y del tiempo fractal como una consecuencia de un principio de máxima entropía, cuando se usa una apropiada generalización de este concepto.

Como hemos explicado, un CTRW queda especificado mediante las funciones de densidad de probabilidad $\rho(r)$ y el WTD $\psi(t)$. En las secciones propondremos una clasificación “entrópica” de los diferentes tipos de CTRW a que pueden dar lugar.

3.3.1 Entropía de Boltzmann-Gibbs

Consideremos primero la WTD $\psi(t)$. Requiriendo que la entropía de Boltzmann (funcional de ψ),

$$S[\psi(t)] = - \int \psi(t) \ln \psi(t) dt \quad (3.29)$$

sea extremal bajo variaciones de $\psi(t)$, y satisaga las condiciones auxiliares de normalización:

$$\int_0^\infty \psi(t) dt = 1 \quad (3.30)$$

y de un primer momento igual a constante (finita):

$$\langle t \rangle = \int_0^\infty t \psi(t) dt = 1/\lambda \quad (3.31)$$

se obtiene la WTD exponencial, correspondiente a un proceso de Poisson en el tiempo:

$$\psi(t) = \lambda \exp(-\lambda t) \quad (3.32)$$

Consideremos ahora la función de densidad de probabilidad del desplazamiento a cada paso, $\rho(\mathbf{x})$, simétrica y con su segundo momento finito:

$$\int \mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0 \quad ; \quad \int x^2 \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sigma^2. \quad (3.33)$$

A su vez, considerando estas ligaduras y la normalización de $\rho(\mathbf{x})$,

$$\int \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 1, \quad (3.34)$$

el requerimiento de que

$$S[\rho(\mathbf{x})] = - \int \rho(\mathbf{x}) \ln \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.35)$$

sea extremal ante variaciones de $\rho(\mathbf{x})$, produce la densidad de probabilidad gaussiana [109]:

$$\rho(\mathbf{x}) = (2\pi\sigma^2)^{-d/2} \exp(-x^2/2\sigma^2), \quad (3.36)$$

En general, el requerimiento de que algún(nos) momento(s) enteros tomen un valor fijo, finito, es considerado como la imposición de “ligaduras naturales”: éstas generalmente se pueden relacionar fácilmente con una magnitud fija medible.

Desde el punto de vista de la aplicación en CTRW es importante destacar aquí que la imposición de ligaduras naturales en el formalismo de máxima entropía lleva a funciones características (transformada de Fourier de $\rho(\mathbf{x})$) que poseen un desarrollo de Taylor cerca del origen:

$$\rho(\mathbf{k}) \approx 1 - \frac{1}{2d} \sigma^2 k^2 + \dots \quad (3.37)$$

3.3.2 Entropía de Tsallis

El problema es que estas distribuciones que dan lugar a estas estructuras (espacio-temporales) fractales no pueden ser obtenidas a partir del principio de máxima entropía, a menos que se fueren las funciones de densidad de probabilidad a satisfacer ligaduras no naturales, difíciles de justificar físicamente. Típicamente, aparte de la normalización, estas ligaduras involucrarían la especificación de complicadas funciones logarítmicas [114]. En relación a esto recordemos la observación de Montroll y Shlesinger [109]: *“the wonderful world of clusters and intermittenicies and bursts that is associated with Lévy distributions would be hidden from us if we depended on a maximum entropy formalism that employed simple traditional auxiliary conditions”*.

Aquí haremos notar que el principio de máxima entropía se puede aplicar considerando ligaduras no-naturales, y/o modificando la definición de entropía.

Como en el caso de los “Lévy flights”, la estadística de Boltzmann-Gibbs parece ser inapropiada para tratar algunas clases de sistemas físicos que involucran interacciones de largo alcance. Por ejemplo, en astrofísica asigna una masa infinita al modelo politrópico de sistemas estelares y aparecen inconsistencias similares en el problema gravitacional tridimensional de N cuerpos [115]. Además es incapaz de describir las leyes de escaleo observadas en los campos relevantes de sistemas de vórtices [116]. Problemas similares aparecen en la teoría de agujeros negros [117] y supercuerdas (“superstrings”) [118].

Estas dificultades están probablemente relacionadas con la no extensividad de los sistemas involucrados, y por lo tanto podrían ser resueltas en el marco de la estadística generalizada propuesta por Tsallis [120]. Esta generalización consiste en definir la entropía de un sistema cuyo i -ésimo estado tiene probabilidad p_i como

$$S_q[p_i] \equiv -k \frac{1 - \sum_i p_i^q}{1 - q}, \quad q \in \mathbb{R} \quad (3.38)$$

donde k es una constante positiva convencional. Para $q \rightarrow 1$ y $k = k_B$ se recupera la definición usual de Boltzmann: $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$.

Bajo las condiciones de normalización de la probabilidad; $\sum_i p_i = 1$, y una forma generalizada del promedio de la energía,

$$\sum_i \epsilon_i p_i^q = E_q, \quad (3.39)$$

la maximización de S_q hace posible derivar una Termodinámica generalizada, la cual es formalmente equivalente a la tradicional y conserva la misma estructura de transformadas de Legendre [121]. Precisamente la no aditividad de la entropía de Tsallis guarda relación con la no-extensividad de estos sistemas [119, 121].

La entropía de Tsallis puede ser aplicada a las caminatas aleatorias mediante el formalismo de máxima entropía. Para ello consideremos la variable vectorial continua $\mathbf{x}$ en un espacio d -dimensional. Sea $\rho(\mathbf{x})$ su densidad de probabilidad asociada, a la que se le pide satisfacer la condición de normalización (3.34). La correspondiente forma extendida de la entropía de Tsallis es

$$S_q[\rho(\mathbf{x})] = -k \frac{1 - \int \rho(\mathbf{x})^q d\mathbf{x}}{1 - q}. \quad (3.40)$$

La extensión natural de la ligadura generalizada (3.39) en términos de x es (ver ecuación (3.33))

$$\int x^2 \rho(\mathbf{x})^q d\mathbf{x} = \Omega_d \int x^{d-1} x^2 \rho(\mathbf{x})^q dx = \sigma_q^2 d, \quad (3.41)$$

donde Ω_d es el ángulo sólido en d dimensiones.

Aplicando el principio variacional a $S_q[\rho(\mathbf{x})]$ bajo las ligaduras (3.34) y (3.41), se obtiene la siguiente forma para la densidad de probabilidad de tamaño del salto:

$$\rho(\mathbf{x}) = \left[\frac{kq}{\alpha(q-1)} + \frac{\beta q}{\alpha} x^2 \right]^{1/(1-q)}, \quad (3.42)$$

donde α y β son los parámetros variacionales. Notar que este resultado – *que no depende de la dimensión espacial*– es análogo a la distribución de probabilidad de la energía obtenida en la Termodinámica generalizada [121, 127, 128, 124].

Esta distribución del salto en (3.42) tiene la misma forma funcional que en (3.23). Así, con una elección conveniente del índice q , el conjunto de puntos visitados por la partícula (“walker”) será una estructura autosimilar, fractal. Requerir que $\rho(\mathbf{x}) \sim x^{-1-\gamma}$ para x grandes implica

$$q = \frac{3 + \gamma}{1 + \gamma}. \quad (3.43)$$

Este valor de q fija la estadística generalizada compatible con la dimensión fractal γ . A los fines de tener una estructura similar bien definida esta dimensión fractal debe ser menor que la dimensión espacial: $\gamma < d$. Además, la constante de normalización (3.34) impone que $\gamma > d - 1$. Estos requerimientos determinan que el valor de q dado en (3.43) satisfará $(3 + d)/(1 + d) < q < (2 + d)/d$. En particular, esto implica

$$1 < q < 3. \quad (3.44)$$

Obsérvese que el límite $q \rightarrow 1$ corresponde a $\gamma \rightarrow \infty$, situación en la cual todos los momentos enteros de $\rho(\mathbf{x})$ se vuelven finitos y la distribución no es más estable. En efecto, en este límite $\rho(\mathbf{x})$ se reduce a la distribución exponencial.

Es importante destacar que la convergencia de la integral en la ligadura generalizada (3.41) *no impone ninguna condición adicional en los valores de γ and q* . En efecto, para $x \rightarrow \infty$ el integrando $x^{d-1} x^2 \rho(\mathbf{x})^q$ se comporta precisamente como $x^{d-1} \rho(\mathbf{x})$,

$$x^{d+1} p^q \sim x^{d-1} p \sim x^{d-2-\gamma}, \quad (3.45)$$

tal que la normalización de $\rho(\mathbf{x})$ justo asegura la finitud de σ_q^2 . En este sentido, la ligadura (3.41) –la cual había sido propuesta *ad hoc* en la generalización de la Termodinámica mediante la entropía de Tsallis [120, 121] a los fines de que preserve la estructura de Legendre– resulta ser, desde este punto de vista, natural.

Los resultados de esta sección extienden el formalismo de máxima entropía a aquella clase de procesos caracterizados por distribuciones con cola larga, las cuales originan estructuras que no tienen una escala única de longitudes. El ingrediente principal en este método que lleva de estructuras estadísticas a autosimilares es el uso de entropías generalizadas de Tsallis. Aunque ya había sido conjeturada una conexión entre la Termodinámica generalizada y los fractales [120, 134], esta es la primera vez que efectivamente se revela tal conexión.

Considerando el interés creciente en Fractales desde el trabajo pionero de Mandelbrot [135] es necesario construir un marco de Mecánica Estadística para estructuras fractales. Nuestros resultados determinan por primera vez la relación entre el índice q en la entropía de Tsallis y la dimensión fractal de las muestras autosimilares generadas a partir de ella, como también justificar el tipo de ligaduras usadas en los cálculos variacionales.

3.4 Conclusiones

En este capítulo analizamos las funciones de densidad de probabilidad a partir del principio de máxima entropía. Mostramos que las distribuciones estables y las fractales, como así también las estructuras fractales aleatorias emergen de un principio de máxima entropía cuando se usa la entropía generalizada de Tsallis, con ligaduras del tipo usada en el estudio de multifractales. Esta es la primera vez que se realiza una conexión (cuantitativa) entre la entropía de Tsallis con fractales: el parámetro q de la entropía se determina a partir de algo físicamente medible: la dimensión fractal (de Hausdorff-Besicovitch) γ : $q = (3 + \gamma)/(1 + \gamma)$, ecuación (3.43). Esto sugiere que la Mecánica Estadística generalizada fundada (basada) en la entropía de Tsallis podría servir como un marco teórico natural para estudiar sistemas fractalmente estructurados [123].

Capítulo 4

Modelos de difusión pura, asintótica y anómala

Los dos ingredientes fundamentales en el esquema CTRW son las densidades $\rho(r)$, $\psi(t)$. En este capítulo analizaremos la relación de la solución CTRW, en términos de ellas, con la descripción de la difusión a un nivel macroscópico en términos de la ecuación de difusión, la ecuación de difusión con derivadas fraccionarias y su generalización con un “kernel” de memoria.

4.1 El CTRW resultante del principio de máxima entropía

El concepto de difusión nace con el estudio de una partícula realizando un movimiento browniano. La primera explicación cuantitativa del movimiento browniano fue debida a Einstein [7]. En su representación, la posición espacial de la partícula browniana era un proceso estocástico. Einstein modeló el proceso estocástico sugiriendo que la densidad de probabilidad para la posición, $P(\mathbf{x}, t)$, a escala de tiempos grandes, está gobernada por la ecuación:

$$\partial_t P(\mathbf{x}, t) = D \nabla^2 P(\mathbf{x}, t) \quad (4.1)$$

donde $P(\mathbf{x}, t)d^d\mathbf{x}$ es la probabilidad de encontrar a la partícula al tiempo t en el elemento de volumen espacial $(\mathbf{x}, \mathbf{x} + d^d\mathbf{x})$, y D es el coeficiente de difusión. Observe que esta ecuación de difusión no especifica los detalles del movimiento de la partícula, es una ecuación macroscópica que describe el proceso a escalas de espacio y tiempo suficientemente grandes.

Por otro lado, la incorporación de WTDs asintóticamente proporcionales a una ley estable en el esquema CTRW estuvo motivado por una descripción alternativa del transporte en medios desordenados [170]: en vez de considerar el desorden espacial, se imagina al portador de carga moviéndose en una red regular y se incorpora el desorden *en el aspecto temporal*, usando WTDs con momentos divergentes. El éxito notable de este esquema teórico simple, al reproducir fielmente las curvas experimentales de mediciones de transporte de corriente en medios amorfos [138, 150], motivó su aplicación en otros problemas relacionados con vidrios y materiales amorfos [1] y la extensión del esquema CTRW agregándole estados (grados de libertad) internos [185], lo cual hizo posible la descripción del transporte en materiales superiónicos [186], entre otros.

Sin embargo, apartándose de las motivaciones originales en los que surgieron estas descripciones, podemos considerar al CTRW en la forma presentada en los capítulos introductorios. Esto es, como la descripción del movimiento errático desde una perspectiva estroboscópica: se imagina al movimiento descompuesto en “pasos” (identificados por el índice n), que corresponden en esta interpretación a los instantes de los “flashes” de la observación estroboscópica. La estadística del desplazamiento a cada paso está dada por $\rho(\mathbf{x})$ y la del tiempo transcurrido entre pasos consecutivos por $\psi(t)$. Además, hay que especificar las condiciones iniciales para el tiempo y el espacio. Obviamente esta es una descripción a un nivel más detallado del movimiento difusivo que el ofrecido por la ecuación (4.1), pero aún suficientemente global como para no requerir la especificación de los mecanismos microscópicos que producen este tipo de movimiento: es lo que se llama un nivel de descripción *mesoscópica* [137].

Transformando la ecuación (4.1) en Laplace sobre la variable t y en Fourier sobre la variable espacial, obtenemos:

$$P(\mathbf{k}, u) = \int_0^\infty dt e^{-ut} \int_{-\infty}^\infty d\mathbf{x} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} P(\mathbf{x}, t) = \frac{P(\mathbf{k}, t=0)}{u + Dk^2} \quad (4.2)$$

Cuando la condición inicial es $P(\mathbf{k}, t=0) = 1$, es decir, $P(\mathbf{x}, t=0) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{0})$, la ecuación (4.2) es la representación en Laplace y Fourier de una densidad de probabilidad gaussiana:

$$P(\mathbf{x}, t) = (4\pi Dt)^{-d/2} \exp\left\{-\frac{x^2}{4Dt}\right\} \quad (4.3)$$

de donde se obtiene

$$\langle r^2(t) \rangle = \mathcal{L}^{-1} \left\{ -\nabla_{\mathbf{k}}^2 P(\mathbf{k}, u) |_{\mathbf{k}=0} \right\} \quad (4.4)$$

$$\langle r^2(t) \rangle = 2 d D t \quad (4.5)$$

exactamente a todo tiempo. Es lo que llamaremos una *difusión pura*. Por otra parte, si en la solución CTRW, ecuación (2.29)

$$P(\mathbf{k}, u) = \frac{1 - \psi(u)}{u} \frac{P(\mathbf{k}, t=0)}{1 - \psi(u)\rho(k)}, \quad (4.6)$$

indagamos el comportamiento a tiempos y distancias grandes, es suficiente considerar sólo los primeros términos en los desarrollos asintóticos de las densidades:

$$\psi(u) \cong 1 - \langle t \rangle u \quad ; \quad \rho(k) \cong 1 - \frac{\sigma^2}{2d} k^2 \quad (4.7)$$

los que llevados a la ecuación (4.6) conducen a la misma forma, (4.2), correspondiente a la ecuación de difusión. Vemos entonces que cualesquiera sean $\rho(\mathbf{x})$ y $\psi(t)$, siempre que sus primeros momentos $\langle t \rangle$ y σ^2 sean finitos, a tiempos largos y distancias grandes, el $P(\mathbf{x}, t)$ del CTRW, ecuación (2.34), adopta la forma gaussiana, que es el propagador de la ecuación de difusión, con un coeficiente de difusión:

$$D = \frac{\sigma^2}{2 d \langle t \rangle} \quad (4.8)$$

Concluimos que el primer momento del tiempo de pausa, $\langle t \rangle$, y el segundo momento del tamaño del salto a cada paso σ^2 , son suficientes para determinar D .

La ecuación de difusión es entonces la descripción común a tiempos y distancias grandes siempre que existan estos momentos.

Otra observación a destacar es que de esto se concluye que todo $\rho(x)$ y $\psi(t)$ resultantes de maximizar la entropía de Boltzmann, con ligaduras naturales, produce un CTRW que a tiempos grandes satisface la ecuación de difusión.

4.2 Descripción de la difusión pura

A un nivel mesoscópico hay muchas maneras de modelar la difusión. La manera de hacerlo queda determinada con una particular elección de $\rho(r)$ y $\psi(t)$. Note sin embargo que mientras la ecuación de difusión resulta en un desplazamiento cuadrático medio exactamente lineal a todo tiempo, en el esquema CTRW habrá una evolución diferente a tiempos intermedios para cada WTD particular. La expresión exacta está dada por la ecuación (2.48):

$$\langle r^2(t) \rangle = \sigma^2 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u} \frac{\psi(u)}{1 - \psi(u)} \right\} \quad (4.9)$$

Una pregunta interesante es: cuáles son las densidades que llevan más rápidamente a la forma difusiva (4.1)? Vemos que la elección

$$\psi(u) = \frac{1}{1 + \langle t \rangle u} \quad (4.10)$$

y $\rho(x)$ tal que $\sigma^2 < \infty$ es suficiente para producir exactamente la misma forma, (4.5), con (4.8), es decir, con el WTD exponencial, que caracteriza al proceso de renovación de Poisson y que surge del principio de máxima entropía de Boltzmann considerando como ligadura su primer momento:

$$\psi(t) = \lambda e^{-\lambda t} \quad ; \quad \lambda = 1/\langle t \rangle \quad (4.11)$$

Puesto que, según el resultado de ecuación (2.48), de todas estas posibilidades en un CTRW ordinario, difusión pura ocurre sólo para el WTD exponencial, llamaremos a éste CTRW un modelo *puramente difusivo*, mientras que el uso de cualquier otra WTD con por lo menos primer momento finito satisfecerá (sólo) a tiempos largos la ecuación (4.1), y por lo tanto nos referiremos a este tipo de llamándolo “CTRW *asintóticamente difusivo*”.

Existe sin embargo una tercera clase de modelo de difusión, para el cual no existe ni siquiera a tiempos largos un comportamiento difusivo, sino que ocurre la *difusión anómala* [18, 147, 172]:

$$\langle r^2(t) \rangle \sim t^{2/d_w} \quad \text{para } t \rightarrow \infty \quad (4.12)$$

donde d_w es el exponente de difusión anómala. Ambos casos son posibles: difusión reducida ($d_w > 2$) o aumentada ($d_w < 2$).

La manera de obtener subdifusión con CTRW es considerando WTDs del tipo proporcional a una ley estable a tiempos largos, ecuación (1.5):

$$\psi(t) \sim c t^{-1-\gamma} \quad (4.13)$$

Usando el desarrollo (1.7) con $0 < \gamma < 1$ en la ecuación (4.9), resulta la forma anómala (4.12) con $d_w = 2/\gamma$. Además el propagador no tiene más un límite gaussiano, es decir, no satisface la ecuación de difusión ni siquiera a tiempos largos [24, 236, 173]. Esto se discutirá en detalle en la sección 4.3.2.

Un análisis similar cuando $\langle t \rangle < \infty$ y con una función estructura proporcional a una ley estable a distancias grandes, ecuación (3.15), usando (2.46), conduce también a difusión anómala,

$$\langle r^2(t) \rangle \sim t^\gamma \quad \text{para } t \rightarrow \infty \quad (4.14)$$

pero ahora con $1 < \gamma < 2$, es decir, dando lugar a superdifusión [150].

Concluimos entonces que las funciones de densidad de probabilidad obtenidas usando la entropía de Tsallis producen en el esquema CTRW difusión anómala; mientras que la entropía tradicional de Boltzmann-Gibbs da lugar a difusión (ya sea pura o asintótica).

4.3 Descripciones de la difusión anómala

Vimos que cualquier WTD que tenga su tiempo medio de pausa finito, con una función estructura con segundo momento finito, da lugar a un CTRW que a tiempos largos satisface la ecuación de difusión. Cabe preguntarse cuál es la ecuación correspondiente a un CTRW de tiempo fractal. En esta sección mostraremos que es una ecuación de difusión generalizada, en el sentido de que la derivada temporal es de orden fraccionario. Veremos también que una representación alternativa se obtiene conservando la derivada temporal de orden entero e introduciendo un kernel de memoria.

4.3.1 La ecuación de difusión generalizada con un kernel de memoria

Cuando se busca expresar el CTRW en términos de una ecuación maestra para $P(\mathbf{r}, t)$:

$$\begin{aligned} \partial_t P(\mathbf{r}, t) &= \lambda \left[\sum_{\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') P(\mathbf{r}', t) - P(\mathbf{r}, t) \sum_{\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right] \\ &= \lambda \left[\sum_{\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') P(\mathbf{r}', t) - P(\mathbf{r}, t) \right] \end{aligned} \quad (4.15)$$

donde $\lambda = 1/\langle t \rangle$, se encuentra que sólo es posible hacerlo a todo tiempo cuando el WTD es exponencial. Se puede ver fácilmente [111] que el uso de cualquier otro WTD no exponencial en el CTRW introduce un kernel de memoria, originando una ecuación maestra generalizada:

$$\partial_t P(\mathbf{r}, t) = \int_0^t dt' \mathcal{K}(t - t') \left[\sum_{\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') P(\mathbf{r}', t') - P(\mathbf{r}, t') \right] \quad (4.16)$$

donde, en Laplace

$$\mathcal{K}(u) = \psi(u)/\phi(u) \quad (4.17)$$

Observe que únicamente la elección $\psi(t) = \lambda e^{-\lambda t}$ produce $\mathcal{K}(t - t') = \lambda \delta(t - t')$, haciendo desaparecer la memoria, a todo tiempo. En cualquier otro caso, esta memoria decae con el tiempo y el “kernel” converge

a un “rate” constante: $\mathcal{K}(t \rightarrow \infty) = 1/\langle t \rangle$, a menos que el tiempo medio de pausa sea divergente. En este caso, considerando la WTD de ecuación (1.5), resulta

$$\mathcal{K}(t \rightarrow \infty) \sim t^{-(2-\gamma)} \quad \text{para } 0 < \gamma < 1 \quad (4.18)$$

Considerando el desarrollo para distancias largas de $\rho(r)$, retener sólomente información de sus dos primeros momentos (finitos) (desarrollo hasta orden k^2 , en ecuación (3.37)) equivale a aproximar la convolución espacial en ecuación (4.16) por un laplaciano discretizado. Se puede escribir entonces, para una escala gruesa de longitudes:

$$\partial_t P(\mathbf{r}, t) = \int_0^t dt' \mathcal{K}(t-t') \nabla^2 P(\mathbf{r}, t') \quad (4.19)$$

Vemos entonces que un WTD no-exponencial conduce a una ecuación de difusión con un “kernel” de memoria. Este tipo de ecuación ha sido utilizada para modelar el transporte de excitones [193] en cristales moleculares [192], en cristales iónicos, en vidrios y en soluciones. El proceso biológico de fotosíntesis es también un ejemplo de tal transporte: en el proceso de absorción de la luz incidente en un sistema fotosintético los fotones se convierten en excitones. Pero sólomente en determinados centros de reacción puede utilizarse la energía de estos excitones. Se habla entonces de un proceso de transferencia de energía (“energy transfer”) desde los sitios de absorción de fotones hacia los centros de reacción de la sustancia [85]. Para una revisión del fenómeno de difusión de excitones en sólidos orgánicos puede consultarse el artículo de revisión de la ref. [194].

4.3.2 La ecuación de difusión fraccionaria y su relación con el CTRW

La ecuación de difusión con derivadas fraccionarias (“fractional diffusion equation”) (FDE) es un tema de interés reciente [141, 142], y aún no está claro qué clase de proceso de transporte describe. Recientemente, Giona and Roman [143, 144] propusieron la forma

$$\partial_t^{1/d_w} P(\mathbf{r}, t) = -A \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} P(\mathbf{r}, t) + \frac{\kappa}{r} P(\mathbf{r}, t) \right] \quad (4.20)$$

donde $\kappa = (d-1)/2$, para describir la difusión anómala que ocurre en estructuras fractales, en las cuales $\langle r^2(t) \rangle \sim t^{2/d_w}$ a tiempos largos. Ellos lo compararon con el “Fractional Brownian motion” [146] y con la ecuación para describir difusión en fractales propuesta por O’Shaughnessy and Procaccia [149] concluyendo que no corresponde a ninguno de ellos. Acá mostraremos que esta ecuación (4.20), corresponde exactamente al “fractal-time continuous time random walk (FTCTRW)” [150] en el régimen de tiempos largos, en dimensiones enteras $d = 1$ and $d = 3$; y sólo aproximadamente para $d = 2$.

Vimos que en el formalismo CTRW el propagador (la función de densidad de probabilidad para la posición $\mathbf{r}$ en la cual se encuentra el “random walker” al tiempo t , habiendo partido de $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ en $t = 0$ toma la forma [153, 24]:

$$P(\mathbf{r}, u; d) = \frac{1 - \psi(u)}{u} \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d^d \mathbf{k} \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{1 - \rho(\mathbf{k})\psi(u)} \quad (4.21)$$

donde, por conveniencia posterior, hemos introducido explícitamente la dimensión del espacio como parámetro, en el argumento de esta función.

Como estamos interesados en el comportamiento a distancias grandes, estudiamos el integrando en los alrededores de $k^2 \sim 0$. Siendo σ^2 la varianza de un paso, entonces $\rho(k) \sim 1 - \frac{\sigma^2}{2d} k^2$ con $k^2 = k_1^2 + k_2^2 + \dots + k_d^2$, y el propagador toma la forma

$$P(\mathbf{r}, u; d) \cong \frac{1 - \psi(u)}{u} \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d^d \mathbf{k} \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sigma^2 \psi(u) [k_1^2 + \dots + k_d^2] / (2d) + [1 - \psi(u)]} \quad (4.22)$$

Esta integral puede calcularse exactamente [155]:

$$P(r, u; d) \cong \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{d/2}} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{1-d/2} \frac{1}{u} [\xi(u)]^{1/2+d/4} K_{1-d/2}\left(\frac{r}{\sigma} \xi(u)\right) ; \quad \xi(u) \equiv \sqrt{2d \frac{1 - \psi(u)}{\psi(u)}} \quad (4.23)$$

donde $r = |\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}|^{1/2}$ y $K_\nu(x)$ es la función de Basset¹ [72]. De las propiedades de esta función se puede demostrar (mediante un cálculo extenso) que la ecuación (4.23) posee la siguiente propiedad recursiva (para $r \gg \sigma$):

$$P(r, u; d) = -\frac{1}{2\pi r} \frac{\partial}{\partial r} P(r, u; d-2) \quad (4.24)$$

para cualquier dimensión espacial d (entera). Note que esta relación nos dice que, en el régimen de distancias grandes, conociendo el propagador para $d = 1$ se puede obtener inmediatamente el propagador para cualquier dimensión impar, en el mismo régimen. A su vez, $P(r, t; d = 2)$ nos permite obtener el propagador en cualquier dimensión par. Ésto establece una distinción entre espacios de dimensiones par e impar, que estudiaremos más adelante. Hacemos notar que que la ecuación (4.24) vale para cualquier WTD. En particular, para el FTCTRW, donde el WTD $\psi(t)$ tiene una cola a tiempos largos $\psi(t) \sim c t^{-1-\gamma}$ que en la representación de Laplace es $\psi(u) \sim 1 - \alpha u^\gamma$ para $0 < \gamma < 1$, con $\alpha = c\Gamma(1-\gamma)/\gamma$. En este caso el tiempo medio de espera $\langle t \rangle = \int_0^\infty t \psi(t) dt$, diverge y la difusión del “walker” es anómala: $\langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle \sim t^\gamma$, mientras que para $\gamma > 1$ es finito y se recupera la difusión normal² $\langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle \sim 2dDt$.

Llevando este WTD a la ecuación (4.23), y considerando $d = 1$, se obtiene

$$P(r, u; d = 1) = \sqrt{\frac{2}{\sigma^2}} \frac{1}{u^{1-\gamma/2}} \exp\left[-\frac{r}{\sigma} \sqrt{2\alpha} u^{\gamma/2}\right], \quad (4.25)$$

lo cual puede reescribirse como

$$u^{\gamma/2} P(r, u; d = 1) = -A \frac{\partial}{\partial r} P(r, u; d = 1) \quad (4.26)$$

con $A = \sigma/\sqrt{2\alpha}$. Pero esta es la transformada de Laplace de la siguiente FDE:

$$\frac{\partial^{\gamma/2}}{\partial t^{\gamma/2}} P(r, t; d = 1) = -A \frac{\partial}{\partial r} P(r, t; d = 1) \quad (4.27)$$

suponiendo que $\partial_t^{\gamma-1} P(r, t = 0; d = 1) = 0$. Esta es precisamente la ecuación (4.20) para $d = 1$.

La FDE correspondiente al FTCTRW en $d = 3$ sigue de la ecuación (4.24), en la representación temporal:

$$P(r, t; d = 3) = -\frac{1}{2\pi r} \frac{\partial}{\partial r} P(r, t; d = 1) \quad (4.28)$$

¹Conocida también como función de Bessel modificada (ver por ej. [175]).

²ver, sin embargo, comentario en el capítulo 13, ecuación (13.1).

Luego, aplicando el operador $\partial_t^{\gamma/2}$ a ambos miembros de esta ecuación y reemplazando en el miembro derecho la expresión (4.27) obtenemos

$$\partial_t^{\gamma/2} P(r, t; d = 3) = \frac{A}{2\pi r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} P(r, t; d = 1) \right\}. \quad (4.29)$$

Usando nuevamente ecuación (4.28), arribamos a la ecuación fraccionaria en $d = 3$:

$$\partial_t^{\gamma/2} P(r, t; d = 3) = -\frac{A}{r} \frac{\partial}{\partial r} \{r P(r, t; d = 3)\} = -A \left\{ \frac{\partial}{\partial r} P(r, t; d = 3) + \frac{1}{r} P(r, t; d = 3) \right\} \quad (4.30)$$

Nótese que esta es precisamente la ecuación (4.20) para $\kappa = 1$, es decir, $d = 3$.

De esta manera vemos que la FDE propuesta, ecuación (4.20) coincide exactamente con la forma a tiempos largos de un FTCTRW en una y tres dimensiones.

Resta analizar el caso bidimensional. Este caso es singular en la teoría de FDE en el siguiente sentido:

Consideremos la ecuación de difusión estándar, con simetría esférica:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(r, t; d) = \frac{D}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^{d-1} \frac{\partial}{\partial r} P(r, t; d) \right\}. \quad (4.31)$$

Esta ecuación puede ser reescrita en términos de derivadas fraccionarias como [143] [141]

$$\partial_t^{1/2} P(r, t; d) = -A \left[\frac{\partial}{\partial r} P(r, t) + \frac{d-1}{2r} P(r, t; d) \right] \quad (4.32)$$

Nótese que este es el caso para $\gamma \rightarrow 1_-$, en el cual se establece la difusión. Sin embargo, la ecuación (4.32) coincide exactamente con la ecuación de difusión estándar (4.31) únicamente para $d = 1$ y $d = 3$. Esto puede verse aplicando el operador $\partial_t^{1/2}$ a ambos lados de la ecuación (4.32) y comparando con la ecuación (4.31). Para $d = 2$ resulta un término extra $-P(r, t; d)/(4r^2)$, entonces la ecuación (4.32) en dos dimensiones sólo es válida asintóticamente, es decir, para $r^2/\langle r(t)^2 \rangle \rightarrow \infty$.

Similarmente nos podemos preguntar si en dos dimensiones la FDE (4.20), con $\gamma = 2/d_w$, corresponde sólo aproximadamente a un FTCTRW. Para $d = 2$ la ecuación (4.23) es

$$\begin{aligned} P(r, u; d = 2) &= \frac{1}{(2\pi\sigma^2)} \frac{1}{u} \xi(u) K_0\left(\frac{r}{\sigma} \xi(u)\right) \\ &\cong \frac{\sqrt{2d\alpha}}{(2\pi\sigma^2) u^{1-\gamma/2}} K_0\left(\frac{r}{\sigma} \sqrt{2d\alpha} u^{\gamma/2}\right) \end{aligned} \quad (4.33)$$

Usando $dK_0(x)/dx = -K_1(x)$ y la forma asintótica $K_n(x) \cong \sqrt{\pi/(2x)} e^{-x} [1 - (1/4 - n^2)/x]$, (para $x \rightarrow \infty$), podemos escribir aproximadamente $dK_0(x)/dx \sim [1 + 1/(2x)] K_0(x)$. De esta manera encontramos la siguiente ecuación aproximada, en la representación de Laplace:

$$u^{\gamma/2} P(r, u; d = 2) = -A \left\{ 1 + \frac{A^2}{ru\gamma} \right\}^{-1} \left[\frac{\partial}{\partial r} P(r, u; d = 2) + \frac{1}{2r} P(r, u; d = 2) \right]. \quad (4.34)$$

Aquí mostramos la primera corrección, que es el factor entre llaves. Teniendo en cuenta que esto vale a tiempos largos, es decir para $u \rightarrow 0$, y distancias grandes tal que $K_0(x)$ y $K_1(x)$ pueden ser aproximadas conservando los primeros dos términos de sus desarrollos asintóticos, sigue que la ecuación (4.34)

es válida únicamente para $\sqrt{\langle r(t)^2 \rangle} \ll r$. En este régimen este término de corrección puede ser despreciado y obtenemos para $d = 2$ que la FDE (4.20) es una descripción aproximada de un FTCTRW, como en el caso difusivo.

Nota agregada: En relación a esta sección³ queremos mencionar el artículo reciente de Hilfer y Anton, ref. [174], en el que se conecta la ecuación maestra con derivada temporal fraccionaria con el FTCTRW. Por otra parte, Guy Jumarie estudia por primera vez la ecuación de Fokker-Planck con derivada fraccionaria para el *tiempo* en ref. [214], y Hans Fogedby la ecuación de Fokker-Planck con derivada fraccionaria para el *espacio* en ref. [215].

4.4 Conclusiones

En este capítulo hemos discutido distintas maneras de modelar la difusión anómala. En particular, en la sección 4.3.2 mostramos que la ecuación de difusión con simetría esférica de orden fraccionario⁴:

$$\partial_t^{1/d_w} P(r, t) = -A \left[\frac{\partial}{\partial r} P(r, t) + \frac{d-1}{2r} P(r, t) \right]$$

corresponde a la descripción a tiempos largos de un CTRW con tiempo fractal, en el cual la WTD es $\psi(t) \sim t^{-1-\gamma}$, con $0 < \gamma = 2/d_w < 1$.

Concluimos que la FDE (4.20) es exactamente (es decir, para toda distancia) la descripción de un FTCTRW en una y tres dimensiones, mientras que en dos dimensiones es sólo válida para distancias mayores que la longitud de difusión, dada por el desplazamiento cuadrático medio. De esta manera, la inexistencia en $d = 2$ de una representación exacta de la ecuación de difusión como FDE también se presenta en el caso de un FTCTRW.

³Sometida a "Chaos, Solitons and Fractals" en Octubre de 1993, ref. [173].

⁴Nota: al concluir este trabajo, un nuevo artículo fue publicado que estudia estas representaciones y sus soluciones en términos de funciones de Fox [177] [178].

Capítulo 5

El ruido dicotómico como proceso de renovación

En este capítulo estudiaremos una clase especial de proceso estocástico dicotómico¹: aquellos procesos dicotómicos en los que los instantes de cambio del ruido forman un proceso de renovación a lo largo del eje del tiempo [9].

Este proceso de renovación está definido por la WTD $\psi(t)$, en base a la cual se construye la jerarquía (1.10) que caracteriza al proceso. Alternativamente, dada la función de correlación a dos tiempos, $\langle \alpha(t)\alpha(t') \rangle$, el ruido quedará caracterizado si el proceso es estacionario (proceso de renovación de equilibrio).

El propósito de este capítulo es derivar la relación entre el WTD y la función de correlación, para el caso particular de un proceso estocástico dicotómico *de renovación*. Se considerarán procesos ordinarios y procesos de equilibrio (estacionarios).

5.1 Generación de ruidos dicotómicos a partir de diferentes WTD

En esta sección obtendremos una expresión general para la función de autocorrelación $\langle \alpha(t)\alpha(t') \rangle$ de un proceso estocástico dicotómico, $\alpha(t) = -\epsilon, +\epsilon$, en términos de la WTD $\psi(t)$, para el tiempo t transcurrido entre dos cambios sucesivos de niveles.

Con ese propósito consideremos dos tiempos arbitrarios t', t con $t' < t$ (ver Fig.5.1). Los posibles valores que puede tomar el producto $\alpha(t)\alpha(t')$ son

$$\alpha(t)\alpha(t') = \begin{cases} (+\epsilon) & (-\epsilon) & = & -\epsilon^2 \\ (-\epsilon) & (+\epsilon) & = & -\epsilon^2 \\ (-\epsilon) & (-\epsilon) & = & \epsilon^2 \\ (+\epsilon) & (+\epsilon) & = & \epsilon^2 \end{cases} \quad (5.1)$$

Sea p_- (p_+) la probabilidad del resultado $-\epsilon^2$ ($+\epsilon^2$). Entonces es

$$\langle \alpha(t)\alpha(t') \rangle = \epsilon^2(p_+ - p_-) \quad (5.2)$$

¹Llamado, indistintamente, *ruido dicotómico*.

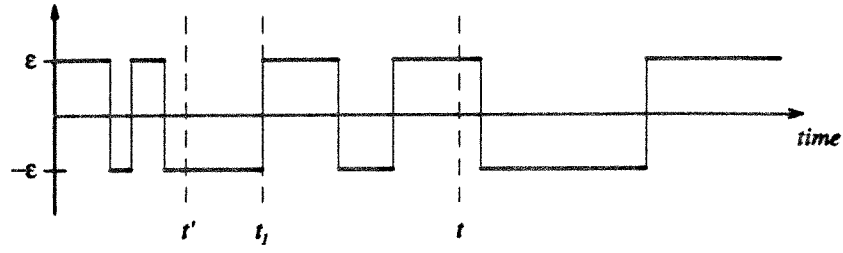


Figura 5.1: Realización de un proceso estocástico dicotómico.

Puesto que $p_- + p_+ = 1$, podemos escribir,

$$\langle \alpha(t)\alpha(t') \rangle = \varepsilon^2 (1 - 2p_-) \quad (5.3)$$

A continuación calcularemos las probabilidades p_- , p_+ , como función del tiempo. Supongamos que en el instante t' el ruido está en el nivel ε y sea t_1 el tiempo al cual realiza el primer cambio. La función de densidad de probabilidad para el tiempo transcurrido, $t_1 - t'$, está dada por la FWTD, $\psi(t_1 - t'; t')$ (ver sección 1.1.3). Entonces p_- es la probabilidad de que en el intervalo de tiempo (t', t) ocurra un número *impar* de cambios. En general, la probabilidad de n cambios en este intervalo tendrá una dependencia paramétrica en t' :

$$\chi_n(t - t'; t') \equiv \text{probabilidad de ocurrencia de } n \text{ cambios del ruido en } (t', t) \quad (5.4)$$

Puesto que suponemos que los tiempos de cambio del ruido siguen un proceso de renovación describible por la jerarquía (1.10), esta probabilidad resulta igual a la convolución de las densidades de probabilidad $\psi(\Delta, t')\psi_{n-1}(\Delta)$, convolucionada a su vez con la probabilidad $\phi(\Delta)$ de que el ruido conserve su estado desde el instante en el que realizó su n -ésimo cambio hasta el tiempo de observación, t . En Laplace, usando (1.11) con $\psi_1(u) = \psi(u, t')$, resulta:

$$\chi_n(t - t'; t') = \begin{cases} \mathcal{L}^{-1} \{ \psi(u; t') [\psi(u)]^{n-1} \phi(u); t - t' \} & \text{si } n = 1, 2, 3, \dots \\ \phi(t - t'; t') = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1 - \psi(u; t')}{u} \right\} & \text{si } n = 0 \end{cases} \quad (5.5)$$

A partir del cual calculamos

$$p_-(t - t'; t') = \sum_{n=1,3,5,\dots} \chi_n(t - t'; t') \quad (5.6)$$

$$p_+(t - t'; t') = \sum_{n=0,2,4,\dots} \chi_n(t - t'; t') \quad (5.7)$$

resultando

$$p_-(u; t') = \psi(u; t') \frac{1}{1 - \psi^2(u)} \phi(u) = \frac{\psi(u; t')}{u[1 + \psi(u)]} \quad (5.8)$$

$$p_+(u; t') = \frac{1}{u} - \frac{\psi(u; t')}{u[1 + \psi(u)]} \quad (5.9)$$

verificándose que

$$p_+(t-t';t') + p_-(t-t';t') = 1 \quad (5.10)$$

para toda WTD y para todo t' .

5.2 Decaimiento exponencial

Recordemos que el WTD exponencial que caracteriza al proceso de Poisson es el único para el cual $\psi(t-t';t') = \psi(t-t') = \lambda e^{-\lambda(t-t')}$ vale exactamente a todo tiempo. Las expresiones anteriores resultan en este caso

$$p_-(t-t') = \frac{1}{2} [1 - e^{-2\lambda(t-t')}] \quad (5.11)$$

$$p_+(t-t') = \frac{1}{2} [1 + e^{-2\lambda(t-t')}] \quad (5.12)$$

de tal manera que, usando (1.10), la correlación para un “ruido dicotómico de Poisson” resulta exponencial:

$$\langle \alpha(t)\alpha(t') \rangle = \epsilon^2 e^{-2\lambda(t-t')} \quad (5.13)$$

lo cual es un resultado bien conocido. Téngase presente que la inversa también es cierta: un decaimiento exponencial de la función de autocorrelación implica un WTD exponencial.

5.3 Ruidos “con memoria”

Consideremos ahora una WTD $\psi(t)$ arbitraria. La expresión general es

$$\langle \alpha(t)\alpha(t') \rangle = \epsilon^2 \left[1 - 2\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\psi(u;t')}{u[1+\psi(u)]}; (t-t') \right\} \right] \quad (5.14)$$

5.3.1 Situación de equilibrio: ruido estacionario

Suponiendo que el tiempo medio de pausa, $\langle t \rangle$, es finito, el proceso dicotómico alcanza una situación estacionaria o de equilibrio, en la cual existe una forma límite cuando $t' \rightarrow \infty$, independiente de t' . Considerando entonces $(t-t') \ll t'$, usando (1.31) y (1.35): $\psi(t,t' \rightarrow \infty) = \phi(u)/\langle t \rangle = [1-\psi(u)]/(\langle t \rangle u)$, es

$$\langle \alpha(t)\alpha(t') \rangle = \epsilon^2 \left[1 - \frac{2}{\langle t \rangle} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1-\psi(u)}{u^2[1+\psi(u)]}; (t-t') \right\} \right] \equiv G(t-t') \quad (5.15)$$

Observe que usando la propiedad de transformadas de Laplace: $\lim_{t \rightarrow 0} f(t) = \lim_{u \rightarrow \infty} u f(u)$, se verifica inmediatamente que $\lim_{t \rightarrow t'} G(t-t') = \epsilon^2$, como corresponde.

Usando el desarrollo (1.3) es posible representar esta función en términos de funciones generalizadas:

$$\langle \alpha(t)\alpha(t') \rangle = \epsilon^2 \left[1 - \frac{\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2}{2\langle t \rangle^3} \delta(t-t') + \frac{\langle t^2 \rangle}{2} \delta'(t-t') + \dots \right] \quad (5.16)$$

lo cual nos muestra que si la varianza de $t/\langle t \rangle$ es mayor que la esperanza, $t/\langle t \rangle$, la correlación es positiva (al tiempo t es más probable encontrar al ruido en el mismo nivel en el que estaba a t' , que en

el otro), lo cual para el modelo de Ising, a ser considerado en el capítulo 9.1, significará una tendencia ferromagnética.

5.3.2 El ruido dicotómico con fluctuaciones infinitas

Cuando el $\langle t \rangle < \infty$ pero el segundo momento $\langle t^2 \rangle$ diverge (y por lo tanto todos los momentos superiores también), vamos a convenir en llamar a este proceso un proceso dicotómico con fluctuaciones infinitas. Consideremos en este caso una WTD asintóticamente dada por ecuación(1.5): $\psi(t) \sim c t^{-1-\gamma}$ con $1 < \gamma < 2$. El desarrollo para $t' \rightarrow \infty$, y $(t - t') \rightarrow \infty$ tal que $(t - t') \ll t'$, resulta en

$$\langle \alpha(t)\alpha(t') \rangle = \varepsilon^2 \frac{c}{\gamma(\gamma-1)\langle t \rangle} (t-t')^{-(\gamma-1)} + \mathcal{O}[(t-t')^{-\gamma}] \quad 1 < \gamma < 2 \quad (5.17)$$

y en particular para $\psi[\gamma, t] = \gamma(1+t)^{-1-\gamma}$ es

$$\langle \alpha(t)\alpha(t') \rangle = \varepsilon^2 (t-t')^{-(\gamma-1)} + \mathcal{O}[(t-t')^{-\gamma}] \quad 1 < \gamma < 2 \quad (5.18)$$

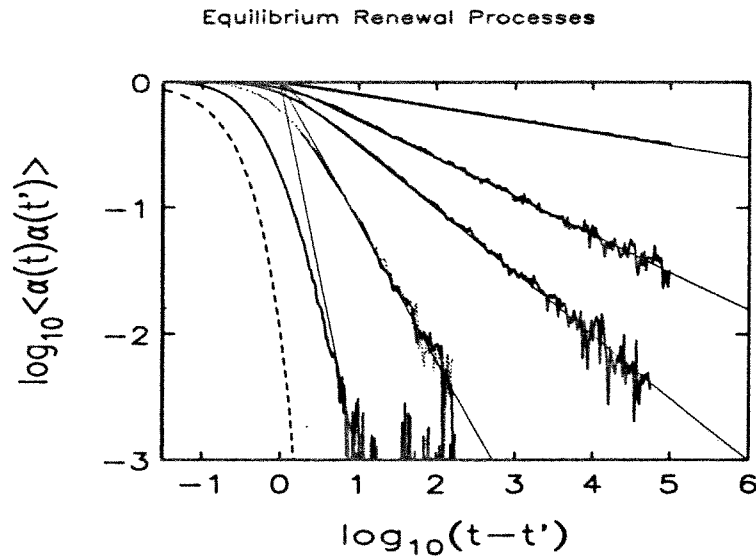


Figura 5.2: Simulación de un ruido dicotómico con fluctuaciones infinitas, usando $\psi[\gamma, t]$, para (desde arriba hacia abajo) $\gamma = 1.1, 1.3, 1.5, 2.1, 2.5, 4.0$ y en líneas de trazo el ruido de Poisson, a los fines de comparación, que sería el límite $\gamma \rightarrow \infty$. Las líneas rectas muestran los asintóticos según teoría, ecuación (5.18).

5.3.3 El ruido dicotómico fractal

Consideremos ahora que incluso el primer momento diverge. Vamos a convenir en llamar a este proceso un proceso dicotómico *fractal* o ruido dicotómico fractal. En este caso no se alcanza una situación estacionaria (ver ecuación (1.33)), sino que siempre perdura una dependencia de t' . Es decir, en este caso el sistema es no ergódico (en el sentido de ref. [158]).

Recordando que por normalización es $\psi(u=0) = 1$, en la aproximación más baja para $u \sim 0$ es $1 + \psi(u) \sim 2$, con lo cual el denominador de la ecuación 5.14, resulta,

$$\begin{aligned}\langle \alpha(t)\alpha(t') \rangle &\cong \varepsilon^2 \left[1 - \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\psi(u; t')}{u}; (t-t') \right\} \right] = \varepsilon^2 \left[1 - \int_0^{t-t'} \psi(\Delta; t') d\Delta \right] \\ &= \varepsilon^2 \phi(t-t'; t') \quad \text{para } (t-t') \text{ grande}\end{aligned}\quad (5.19)$$

Para calcular $\phi(\Delta, t')$, partimos de su transformamos en Laplace sobre la variable $\Delta = t - t'$:

$$\phi(u, t') = \frac{1 - \psi(u, t')}{u} \quad (5.20)$$

y luego transformamos en Laplace sobre la variable t' :

$$\phi(u, v) = \frac{1}{uv} - \frac{\psi(u, v)}{u} \quad (5.21)$$

usando la expresión derivada para $\psi(u, v)$, ecuación (1.29):

$$\phi(u, v) = \frac{1}{uv} - \frac{\psi(u) - \psi(v)}{u(v-u)[1 - \psi(v)]} \quad (5.22)$$

Desarrollamos esta expresión para $u \rightarrow 0$:

$$\phi(u \sim 0, v) = \frac{\alpha}{v[1 - \psi(v)]u^{1-\gamma}} \quad (5.23)$$

entonces, invirtiendo la transformada a la representación Δ :

$$\phi(\Delta, v) = \frac{\alpha \Delta^{-\gamma}}{\Gamma(1-\gamma)v[1 - \psi(v)]} \quad (5.24)$$

válido para $\Delta \rightarrow \infty$ y para todo v . Considerando ahora $v \rightarrow 0$, obtenemos la forma para $t' \rightarrow \infty$ tal que $t' < \Delta$:

$$\phi(\Delta, t') \sim \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)\Gamma(1+\gamma)} (\Delta/t')^{-\gamma} \quad (5.25)$$

y la función de autocorrelación depende del instante t' al cual comienza su medición:

$$\langle \alpha(t)\alpha(t') \rangle \approx \varepsilon^2 \frac{1}{\Gamma(1+\gamma)\Gamma(1-\gamma)} \left(\frac{t-t'}{t'} \right)^{-\gamma} \quad 0 < \gamma < 1 \quad (5.26)$$

cuando $t - t'$ y t' son grandes, tal que $t' \ll (t - t')$.

5.3.4 El ruido degenerado o señal determinística:

Considerando el caso particular en que la función de densidad de probabilidad $\psi(t)$ degenera en una distribución, podemos estudiar la función de correlación para una señal determinística. Sea

$$\psi(t) = \delta(t - T) \quad \text{con} \quad \langle t^m \rangle = T^m \quad (5.27)$$

Entonces $\psi(u) = e^{-uT}$ y

$$\begin{aligned}G(t-t') &= \varepsilon^2 \left[1 - \frac{2}{\langle t \rangle} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1 - e^{-uT}}{u^2[1 + e^{-uT}]}; (t-t') \right\} \right] \\ &= \varepsilon^2 \left[1 - \frac{2}{T} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u^2} \text{tgh}(uT/2); (t-t') \right\} \right]\end{aligned}\quad (5.28)$$

Esta transformada inversa es obtenible en forma exacta: es una función en forma de diente de sierra [179].

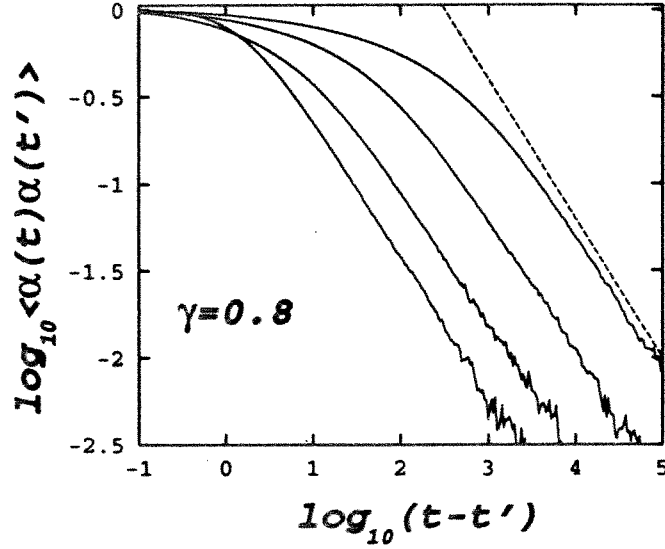


Figura 5.3: Simulación de un ruido dicotómico de dimensión fractal $\gamma = 0.8$ (2×10^6 realizaciones). Las curvas corresponden, de izquierda a derecha, a $t' = 0, 10, 10^2, 10^3$. La línea recta, como referencia, tiene pendiente -0.8 . Observe el cambio de inflexión de las curvas, que ocurre cuando $(t - t') \sim t'$.

5.4 Conclusiones

Aplicando la teoría de procesos de renovación hemos derivado la relación entre la función de correlación y la WTD, para un proceso estocástico dicotómico.

Hemos aplicado las relaciones obtenidas al caso de un WTD proporcional a tiempos largos a una ley estable, ecuación (1.5), proponiendo llamar al proceso resultante un “ruido dicotómico fractal”²

Demostramos que el uso de WTDs con colas largas lleva a correlaciones positivas con un decaimiento en forma de ley de potencia. Empezando la observación a un tiempo $t' \rightarrow \infty$ (régimen estacionario) hemos encontrado que esta correlación decae a tiempos $(t - t')$ grandes de maneras diferentes, según el rango de valores del exponente γ . Se pueden clasificar los resultados en tres grupos:

- Para $\gamma > 2$ (primero y segundo momentos finitos), la función de correlación está dada por la ecuación (5.15):
- Para $1 < \gamma < 2$ (primero momento finito y segundo momento divergente), por la ecuación (5.17).
- Para tiempo fractal: $0 < \gamma < 1$ (todos los momentos divergentes), por la ecuación (5.26).

²Tal vez la primera aplicación de un ruido dicotómico fractal fue el de refs. [159, 160], trabajo en el que se investiga si surgen anomalías en la difusión de un “random walker” afectado por un tal ruido.

Parte II

Reacciones limitadas por difusión

En esta parte del trabajo aplicamos las técnicas, herramientas y/o resultados de la primera parte al estudio de las reacciones limitadas por difusión. Consideraremos los modelos de una sólo especie (representada por el símbolo "A"). El esquema de reacción es



En particular, consideraremos en detalle las reacciones *bimoleculares* de coagulación ($A + A \rightarrow A$; $\epsilon \equiv 1$) y aniquilación ($A + A \rightarrow 0$; $\epsilon \equiv 2$), que en lo sucesivo serán identificadas con el índice ϵ :

$$\epsilon = \begin{cases} 1 & \text{para } A+A \rightarrow A \\ 2 & \text{para } A+A \rightarrow 0 \end{cases},$$

El estudio del decaimiento del número de partículas revela que coagulación y aniquilación pertenecen a la misma clase de universalidad [32], motivo por el cual en este trabajo los estudiaremos simultáneamente. Sin embargo veremos que la distribución espacial de partículas durante el transcurso de la reacción es diferente. En el caso de coagulación es conocido cómo obtenerla, pero no para aniquilación. Este problema aún abierto en estos modelos de reacción-difusión es resuelto en las secciones 7 y 8.

Argumentos de escaleo.

Para estas reacciones de una única especie se puede ofrecer un resultado general en base a argumentos de escaleo, el cual mencionaremos en esta introducción a los fines de posterior referencia.

Se encuentra que la concentración de partículas en estas reacciones, asintóticamente escalea como

$$C(t) \sim 1/S(t), \quad (5.29)$$

donde $S(t)$ es el número medio de sitios distintos visitados por una partícula hasta el tiempo t . Por otra parte, en la sección 3.1.3 mencionamos que el número medio de sitios distintos visitados por una partícula, en una estructura de dimensión espectral d_s , escalea como $S(t) \sim t^{d_s/2}$, para $d_s < 2$. Por lo tanto, cabe esperar que asintóticamente:

$$C(t) \sim t^{-d_s/2}. \quad (5.30)$$

Este resultado, generalmente aceptado, sirve como una primera aproximación cuando hay dimensiones fractales involucradas. En los siguientes capítulos, nuestros resultados corroborarán esta conjetura en algunos casos y mostrarán el surgimiento de excepciones, situaciones en las cuales esta relación no se verifica.

Capítulo 6

Reacciones de coagulación y aniquilación en $d = 1$

6.1 Resumen de los resultados hasta ahora conocidos para $A + A \rightarrow 0$ y $A + A \rightarrow A$ en $d=1$.

La primera solución *exacta* para el decaimiento del número de partículas en la reacción de aniquilación fue obtenida por Torney y Mac'Connell [27]. El modelo de ellos consideraba que las partículas difunden en un espacio continuo, satisfaciendo la ecuación de difusión (4.1). Sin embargo, con el desarrollo de métodos de simulaciones numéricas, que modelan la difusión en una red, creció el interés por resolver estas reacciones exactamente en un espacio discreto. Por supuesto, a tiempos largos, cuando cada partícula en promedio a visitado numerosos sitios, las soluciones para espacio discreto y continuo tienen que coincidir. Pero a los fines de comparar soluciones analíticas con simulaciones con el propósito de comprobar la exactitud de las mismas, es conveniente que la teoría modele la difusión exactamente como se la modela en las simulaciones. Por este motivo este trabajo está dedicada al estudio de reacciones en redes.

Desde el trabajo de Torney y Mac'Connell se han obtenido varias soluciones exactas en $d = 1$, según sea el espacio continuo $\mathbb{R}$ o discreto $\mathbb{Z}$ y para diferentes condiciones iniciales. Todos estos trabajos suponen un movimiento aleatorio puramente difusivo de las partículas, (4.5), describible como un movimiento browniano. En este capítulo conservaremos esa suposición y analizaremos con mayor detenimiento el efecto de la distribución espacial inicial de las partículas.

Obtendremos una solución exacta, expresada en términos explícitos de la distribución inicial. Veremos que todos estos resultados dependen de la existencia de una distribución inicial de partículas en el espacio con sus dos primeros momentos finitos.

Luego, en la sección 11.1, usando las expresiones a obtenerse aquí, investigamos el efecto de distribuciones iniciales que no tienen una concentración inicial bien definida (primer momento divergente) o con una concentración inicial bien definida (primer momento finito) pero con una fluctuación infinita (segundo momento divergente). Encontramos nuevas leyes de decaimiento y la aparición de colas largas a tiempos grandes en la distribución de la distancia entre partículas próximas vecinas.

Consideramos de utilidad, para posterior referencia, citar algunas soluciones exactas conocidas en

$d = 1$:

6.1.1 En la red.

- Para inicialmente una partícula por sitio en la red: Lushnikov [37] usó un formalismo de teoría de campos, con operadores de creación y destrucción asociados a cada sitio de la red, obteniendo (por primera vez):

$$C(t) = e^{-4Dt} I_0(4Dt) \quad ; \quad \text{para } A + A \rightarrow 0 \quad (6.1)$$

y Spouge [39] usando un método en el que las partículas se interpretan como polímeros en un proceso de polimerización en el que se registra no solamente la cantidad de polímeros sino también al grado de polimerización (tamaño de cada cadena), pudo tratar coagulación y aniquilación en un único esquema obteniendo:

$$C(t) = e^{-4Dt} [I_0(4Dt) + I_1(4Dt)] \quad ; \quad \text{para } A + A \rightarrow A \quad (6.2)$$

- y para cada sitio de la red ocupado independientemente con probabilidad $1/2$ [39]:

$$C(t) = \frac{1}{2} e^{-4Dt} [I_0(4Dt) + I_1(4Dt)] \quad ; \quad A + A \rightarrow 0 \quad (6.3)$$

resultado que fue extendido mediante el método del “proceso de invasión” por Balding y Clifford [41]:

- para el caso en que cada partícula está presente inicialmente en cada sitio con probabilidad C_0 :

$$C(t) = C_0 e^{-4Dt} \left[I_0(4Dt) + 2(1 - C_0) \sum_{k=1}^{\infty} (1 - 2C_0)^{k-1} I_k(4Dt) \right] \quad ; \quad A + A \rightarrow 0 \quad (6.4)$$

A modo de verificación de nuestro método de simulación tipo Monte Carlo en tiempo continuo, en la Fig. 6.1 mostramos resultados de simulaciones comparados con estas predicciones teóricas. La difusión de las partículas a sido modelada como un CTRW con WTD exponencial y con transiciones a sitios primeros vecinos. Observe que las curvas de simulaciones resultan completamente indistinguibles de las teóricas.

6.1.2 En el el espacio continuo.

Suponiendo que cada partícula realiza un movimiento browniano, satisface la ecuación de difusión unidimensional:

$$\partial_t P(x, t) = D \partial_x^2 P(x, t). \quad (6.5)$$

- Torney and McConnel obtuvieron para $A + A \rightarrow 0$ [27]:

$$C(t) = C_0 e^{\mu} \text{erfc}(\sqrt{\mu}) \quad ; \quad \text{con } \mu = 8C_0^2 Dt \quad (6.6)$$

- mientras para la reacción $A + A \rightarrow A$, Doering and ben-Avraham derivaron la expresión [42]:

$$C(t) = \int_0^{\infty} dx \xi(x) \quad (6.7)$$

donde

$$\xi(x) = (8\pi Dt)^{-1/2} \exp(-x^2/8Dt) \int_0^\infty dr p(r) \exp(-r^2/8Dt) 2 \sinh(xr/4Dt) \quad (6.8)$$

$$\rightarrow (8\pi Dt)^{-1/2} \exp(-x^2/8Dt) (2x/4Dt) \text{ as } t \rightarrow \infty \quad (6.9)$$

En todos los casos, el decaimiento asintótico resulta

$$\frac{N(t \rightarrow \infty)}{N(0)} \sim \frac{1}{\epsilon C_0} (2\pi Dt)^{-1/2} \quad (6.10)$$

En efecto, a tiempos largos la única información necesaria acerca de la distribución inicial es la distancia media entre partículas $\langle r \rangle$, la cual fija la concentración inicial como $C_0 = 1/\langle r \rangle$.

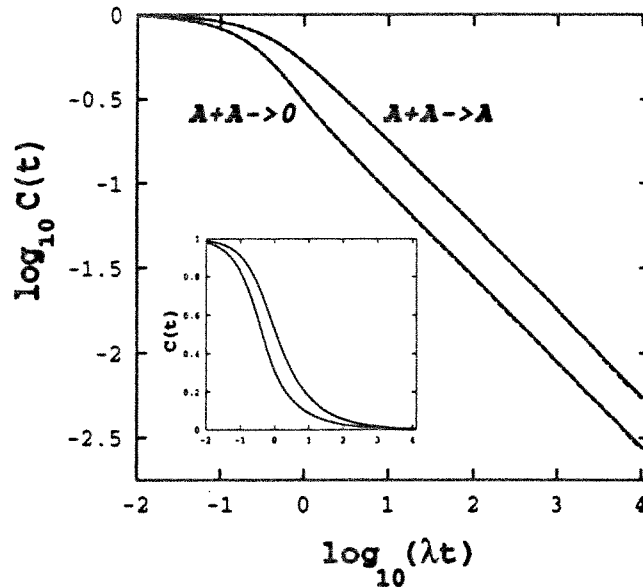


Figura 6.1: Gráfico logarítmico del decaimiento en la concentración de partículas en las reacciones de coagulación (líneas superiores: 4 realizaciones en una red de $N_0 = 25000$ sitios) y de aniquilación (líneas inferiores: 10 realizaciones en una red de $N_0 = 30000$ sitios) para una distribución inicial de una partícula por sitio. En ambos casos, el número final de partículas al tiempo máximo mostrado es del orden de 100, lo cual permite estimar el error de cada *realización* en un 1%. A tiempos menores el error es menor (inversamente proporcional al número de partículas). Las líneas continuas corresponden a los resultados (6.1) y (6.2). Se tomó $D = 1/2$ ($\lambda = 1$), $a = 1$. Gráfico interior: idem, con la concentración en escala lineal.

La suposición en todos estos resultados es la existencia de una concentración inicial bien definida, C_0 , en un sistema de tamaño infinito. Por otra parte, en el contexto de la cinética del modelo de Ising, donde las "partículas" son las interfaces entre dominios, ha sido observado experimentalmente [69] que el tamaño de los dominios, x , tiene una distribución tipo ley de potencia: $p(x) \sim x^{-1-\gamma}$ para grandes x . Ésta es una distribución fractal cuando $0 < \gamma < 1$. Por lo tanto es de interés investigar el efecto de tales distribuciones iniciales en las reacciones mencionadas. Éste es el problema a encarar en este capítulo.

6.2 Solución general con técnicas CTRW.

Modelaremos el movimiento de las partículas como un CTRW en la red unidimensional de espaciamiento

a . La probabilidad de transición a cada salto de la partícula del sitio r' al sitio r es

$$\rho(r, r') = 1/2 [\delta_{r, r'+a} + \delta_{r, r'-a}] \quad (6.11)$$

y los tiempos a los cuales ocurren los saltos siguen un proceso de renovación con WTD $\psi(t)$. En este esquema, difusión pura, $\langle r^2(t) \rangle = 2Dt = a^2 \lambda t$, se obtiene con un WTD exponencial, $\psi(t) = \lambda e^{-\lambda t}$ (los saltos de cada partícula siguen un proceso de renovación de Poisson en el tiempo). El coeficiente de difusión resulta $D = a^2 \lambda / 2$, donde λ es el ritmo promedio de saltos. En este caso el propagador $P(r, t)$ satisface exactamente la ecuación de difusión (4.31) en el límite continuo: $a \rightarrow 0$ y $\lambda \rightarrow \infty$ tal que $D =$ cte.

En el modelo de coagulación, el mecanismo es tal que, cuando una partícula arriba a un sitio ocupado (por otra partícula), ambas se transforman en una única partícula, generándose un nuevo tiempo de pausa para ella. En el modelo de aniquilación, en cambio, las dos partículas son inmediatamente retiradas del sistema.

Sea $R(r, t)$ la densidad de probabilidad del tiempo t en el cual una dada partícula, inicialmente situada en el origen, alcanza el sitio r (no necesariamente por primera vez). Esta función satisface la relación:

$$R(r, t) = \sum_{r'} \int_0^t \rho(r, r') \psi(t - t') R(r', t') dt' + \delta_{r,0} \delta(t - 0_+) \quad (6.12)$$

Haciendo una transformada de Fourier en la variable espacial ($r \rightarrow k$) y de Laplace en la variable temporal ($t \rightarrow u$), la ecuación (6.12) toma la forma

$$R(k, u) = \sum_r e^{ikr} \int_0^\infty e^{-ut} R(r, t) dt = \rho(k) \psi(u) R(k, u) + 1 \quad (6.13)$$

Con $\rho(k) = \cos(ka)$ y mediante una transformada de Fourier inversa, obtenemos una representación en las variables (r, u) :

$$R(r, u) = \frac{1}{2\pi a} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{-ikr} \frac{dk}{1 - \psi(u)\rho(k)} = \frac{1}{\pi a} \int_0^{\pi/a} dk \cos(kr) \frac{\lambda + u}{\lambda[1 - \cos(ka)] + u} \quad (6.14)$$

Usando la identidad $1/w = \int_0^\infty dx e^{-xw}$, con $w = \lambda[1 - \cos(ka)] + u$:

$$R(r, u) = (\lambda + u) \frac{1}{\pi a} \int_0^{\pi/a} dk \cos(kr) \int_0^\infty dx \exp[x\lambda \cos(ka)] \exp[-x(\lambda + u)] \quad (6.15)$$

y de la definición de la función de Bessel $I_n(x)$ y su transformada de Laplace (ver ecuaciones (16.5), (16.6)):

$$R(r, u) = \frac{\lambda + u}{a^2} \int_0^\infty dx e^{-x(\lambda + u)} I_{r/a}(\lambda x) = \frac{(\lambda + u)/a^2}{\sqrt{2\lambda u + u^2}} [\eta(u)]^{-r/a} \quad (6.16)$$

donde

$$\eta(u) = 1 + (u/\lambda) + \sqrt{2(u/\lambda) + (u/\lambda)^2} \quad (6.17)$$

Si la caminata se inicia en el sitio $r = 0$, la densidad de probabilidad del tiempo en el cual se alcanza el sitio $r (\neq 0)$ por primera vez, $F(r, t)$, se obtiene descomponiendo la trayectoria de $(r, t = 0)$ a $(r = 0, t)$ en una trayectoria que desde $(r, t = 0)$ termina en un primer arribo al sitio $r = 0$: $(r = 0, t')$, y en otra que empieza y termina en este mismo sitio: $(r = 0, t') \rightarrow (r = 0, t)$ habiendo pasado, posiblemente, varias veces por $r = 0$ durante el tiempo restante $(t - t')$:

$$R(r, t) = \int_0^\infty dt' F(r, t') R(0, t - t') \quad (6.18)$$

En la representación de Laplace es

$$F(r, u) \equiv \int_0^\infty dt e^{-ut} F(r, t) = \frac{R(r, u)}{R(0, u)} \quad ; \quad r \neq 0. \quad (6.19)$$

y usando (6.16):

$$F(r, u) = [\eta(u)]^{-r/a} \quad (6.20)$$

De esta manera disponemos de una representación de la función F en forma exponencial, la cual resultará útil en el siguiente cálculo del número de partículas.

La concentración de partículas en los resultados obtenidos por Spouge, Doering y ben-Avraham y Balding et al. resulta de diferentes métodos, que llevan a la misma conclusión: es suficiente conocer la probabilidad de supervivencia de un único par de partículas. Luego, la concentración se obtiene mediante un promedio "apropiado" (no trivial) realizado sobre la distancia que inicialmente las separa: $N(t)$

$$\mathcal{N}(t) \equiv \frac{N(t)}{N(0)} = \int_t^\infty dt \langle F_2(t) \rangle, \quad (6.21)$$

donde hemos denotado mediante $F_2(r, t)$ la densidad de probabilidad del tiempo del primer encuentro de dos partículas que se mueven simultáneamente realizando sus respectivos (e idénticos) CTRW. Por lo tanto, puede obtenerse de (6.20) y (6.17) con un ritmo doble (es decir, 2λ) a los fines de considerar el movimiento relativo de las partículas. En la representación de Laplace esto equivale a obtener F_2 como

$$F_2(r, u) = F(r, u/2). \quad (6.22)$$

En la ecuación (6.21), el promedio sobre r se realiza en la siguiente forma (ver ref. [39]):

$$\langle F_2(t) \rangle = \sum_{r=1}^{\infty} \beta(r) F_2(r, t), \quad (6.23)$$

donde

$$\beta(r) = \begin{cases} p_1(r, t = 0) = p(r, t = 0) & \text{para coagulación,} \\ 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} p_n(r, t = 0) & \text{para aniquilación.} \end{cases} \quad (6.24)$$

Acá $p_n(r, t = 0)$ es la densidad de probabilidad de la distancia, r , al n -ésimo vecino a $t = 0$ (al comienzo de la reacción).

Este resultado es válido en general para cualquier tipo de distribución inicial definida por la jerarquía de funciones $p_n(r, t = 0)$.

Alternativamente, para un espacio continuo, sustituyendo r por la variable continua x y las sumas por integrales:

$$\langle F_2(t) \rangle = \int_0^\infty dx \beta(x) F_2(x, t), \quad (6.25)$$

con la expresión equivalente para β :

$$\beta(x) = \begin{cases} p_1(x, t=0) = p(x, t=0) & \text{para coagulación,} \\ 2 \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} p_n(x, t=0) & \text{para aniquilación.} \end{cases} \quad (6.26)$$

donde $p_n(x, t=0)$ es la densidad de probabilidad de la distancia, x , al n -ésimo vecino a $t=0$.

En este trabajo consideraremos una distribución inicial (aleatoria) generada como un *proceso de renovación en el espacio*:

$$p_n(x, t=0) = \int_0^x dx' p(x-x', t=0) p_{n-1}(x', t=0) \quad ; \quad p_0(x, t=0) = \delta(x-0_+) \quad (6.27)$$

Donde $p(x, t=0)$ es la densidad de probabilidad de la distancia entre partículas adyacentes a $t=0$.

Su primer momento es

$$\langle x(t=0) \rangle = \int_0^\infty dx x p(x, t=0) = 1/C_0 \quad (6.28)$$

mientras que el segundo momento es una medida de las fluctuaciones alrededor de este valor medio:

$$\langle x^2(t=0) \rangle = \int_0^\infty dx x^2 p(x, t=0) \quad (6.29)$$

La solución a la jerarquía de ecuaciones (6.27) se obtiene en la representación de Laplace (variable v) de la variable espacial x :

$$p_n(v, t=0) = \int_0^\infty dx e^{-vx} p_n(x, t=0) = [p(v, t=0)]^n \quad (6.30)$$

y así

$$\beta(v) = \begin{cases} p(v, t=0) & \text{para coagulación,} \\ 2p(v, t=0)/[1 + p(v, t=0)] & \text{para aniquilación.} \end{cases} \quad (6.31)$$

en términos de lo cual es

$$\mathcal{N}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u} [1 - \langle F_2(u) \rangle] \right\} \quad (6.32)$$

con

$$\langle F_2(u) \rangle = \int_0^\infty dx \beta(x) e^{-x \ln \eta(u/2)} = \beta(v = \ln \eta(u/2)), \quad (6.33)$$

Nuestro resultado se puede resumir en las dos siguientes fórmulas, que muestran la dependencia explícita con la distribución inicial de partículas, dada por $p(v, t=0)$:

$$\mathcal{N}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u} [1 - p(v = \ln \eta(u/2), t=0)] \right\} \quad \text{para } A + A \rightarrow A \quad (6.34)$$

$$\mathcal{N}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u} \frac{1 - p(v = \ln \eta(u/2), t=0)}{1 + p(v = \ln \eta(u/2), t=0)} \right\} \quad \text{para } A + A \rightarrow 0 \quad (6.35)$$

Observación: Aunque la solución dada por las ecuaciones (6.21, 6.23, 6.24) es exacta y absolutamente general, la forma cerrada de las ecuaciones (6.34, 6.35) que obtuvimos aquí contienen la restricción adicional de que la distribución inicial (aleatoria) sea un proceso de renovación en el espacio, en el que cada "punto" del proceso representa una partícula. De otra manera no sería suficiente la única función $p(x, t=0) = p_1(x, t=0)$ para caracterizar esta distribución. Esta no es una condición muy restrictiva, pues la satisface la mayoría de los sistemas de interés.

6.3 Relación entre coagulación y aniquilación

Una ventaja inmediata de este método consiste en la posibilidad de derivar, por primera vez, la relación entre $\mathcal{N}_c(t) = N(t)/N(0)$ para coagulación y $\mathcal{N}_a(t) = N(t)/N(0)$ para aniquilación. En efecto, despejando $p(v)$ en la ecuación (6.34) y reemplazando en la ecuación (6.35), resulta

$$\mathcal{N}_a(u) = \frac{\mathcal{N}_c(u)}{2 - u \mathcal{N}_c(u)} \quad (6.36)$$

exactamente a todo tiempo, e independientemente de la distribución inicial. Vemos que a tiempos largos, tomando $u \rightarrow 0$, resulta el conocido resultado

$$\mathcal{N}_a(t \rightarrow \infty) = \frac{1}{2} \mathcal{N}_c(t \rightarrow \infty) \quad (6.37)$$

Más interesante aún es poder decir a partir de qué momento se establece esta relación. Desarrollando esta expresión para $u \sim 0$:

$$\mathcal{N}_a(u) = \frac{\mathcal{N}_c(u)}{2} \left[1 + \frac{u}{2} \mathcal{N}_c(u) + \frac{u^2}{4} \mathcal{N}_c(u)^2 + \dots \right] \quad (6.38)$$

y usando el resultado asintótico $\mathcal{N}_c(t) \sim (2C_0^2 \pi D t)^{-1/2}$, que de acuerdo a teoremas Tauberianos corresponde a $\mathcal{N}_c(u \sim 0) \sim (2C_0^2 D u)^{-1/2}$, resulta

$$\mathcal{N}_a(u \sim 0) = \frac{1}{2} \mathcal{N}_c(u) + \frac{C_0^2}{4D} \mathcal{N}_c(u) + \frac{C_0^3}{4(2D)^{3/2}} u^{1/2} \quad (6.39)$$

de donde sigue que

$$\frac{2\mathcal{N}_a(t)}{\mathcal{N}_c(t)} \sim 1 - \left(\frac{\pi C_0}{2} \right)^2 \frac{1}{2\pi D t} + \dots \equiv 1 - \epsilon(t) \quad (6.40)$$

Vemos que la población de partículas de ambas reacciones se aproxima a la relación (6.37) de acuerdo a $\sim t^{-1}$, y que el acercamiento a este comportamiento asintótico es por valores más bajos de $\mathcal{N}_a(t)$. Recordando que $2Dt = \langle n(t) \rangle$ es el número medio de pasos que da una partícula típica hasta el tiempo t , el término de corrección es $\epsilon = C_0^2 \pi / (4 \langle n(t) \rangle)$. Por ejemplo, un apartamiento menor al 10% ($\epsilon \leq 0.1$) requiere $\langle n(t) \rangle \geq 4C_0^2 / (\pi \epsilon)$, es decir, para $C_0 = 1$, $\langle n(t) \rangle \geq 8$. Vemos que en general la relación (6.37) se establece al cabo de relativamente pocos pasos de las partículas, y tanto más rápidamente cuanto menor sea la concentración inicial, C_0 . Por ejemplo para $C_0 = 0.5$ y $\epsilon \leq 0.1$ resulta $\langle n(t) \rangle \geq 2$.

6.4 El efecto de la distribución inicial en el decaimiento de la población de partículas.

Uno de los principales objetivos de este trabajo consiste en el estudio del rol de la distribución espacial inicial en las reacciones de coagulación y aniquilación. A continuación consideramos algunos casos específicos en los cuales la concentración inicial C_0 está bien definida y en la sección 11.1 analizaremos la situación para una distribución fractal, en las cuales C_0 depende paramétricamente del tamaño del sistema.

6.4.1 Una partícula por sitio

En este caso $p_n(r, t = 0) = \delta_{n,r}$, donde por simplicidad consideramos $a = 1$; resultando inmediatamente para coagulación $\langle F_2(u) \rangle = 1/\eta(u/2)$, lo cual lleva a la expresión:

$$\mathcal{N}(t) = e^{-2\lambda t} [I_0(2\lambda t) + I_1(2\lambda t)] \quad A + A \rightarrow A \quad (6.41)$$

en coincidencia con ecuación (6.2).

Para aniquilación resulta $\langle F_2(u) \rangle = 1/\eta(u/2) = \frac{2}{1+\eta(u/2)}$ y

$$\mathcal{N}_a(u) = \frac{1}{u} \frac{\eta(u/2) - 1}{\eta(u/2) + 1} = \frac{1}{\sqrt{(1 + u/(2\lambda))^2 - 1}}$$

con la transformada de Laplace inversa:

$$\mathcal{N}(t) = e^{-2\lambda t} I_0(2\lambda t) \quad (6.42)$$

en coincidencia con ecuación (6.1).

6.4.2 Distribución aleatoria con concentración C_0

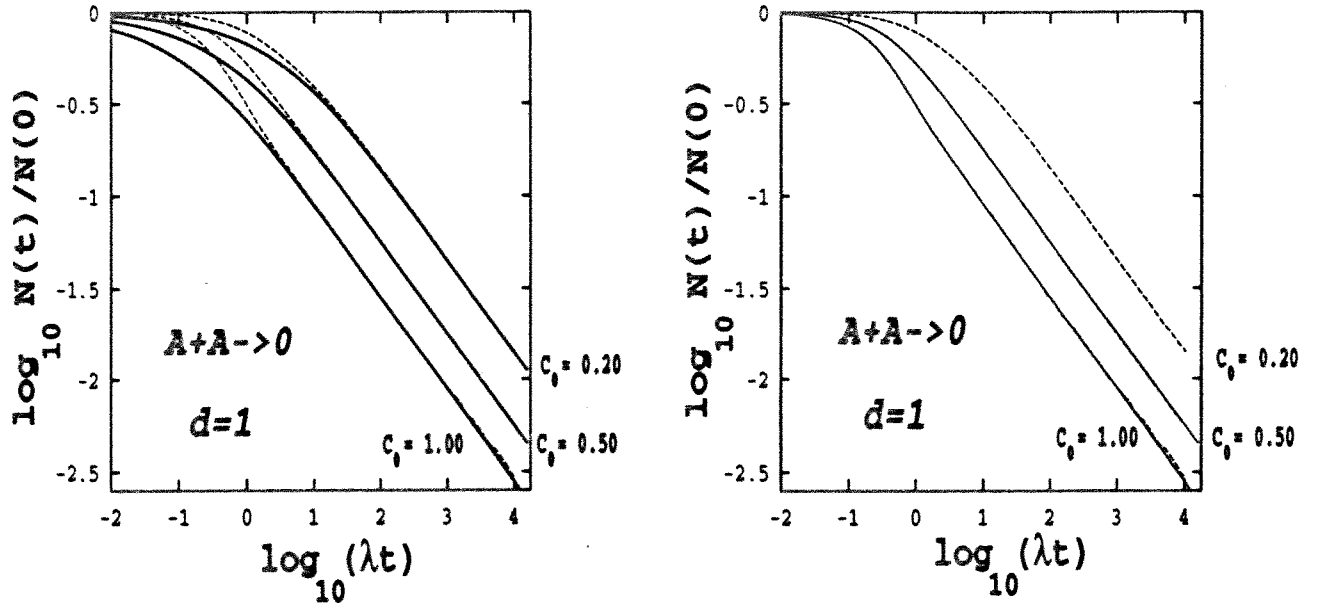


Figura 6.2: Izquierda: Idem Fig. (6.1) para aniquilación. Líneas de trazos: simulaciones. $C_0 = 0.2$: partículas distribuidas de acuerdo a $p(x, t = 0) = C_0 \exp(-C_0 x)$: $N(0) = 40000$, 50 realizaciones. $C_0 = 0.5$: partículas con distribución binomial, con probabilidad de ocupación de cada sitio = $1/2$. $C_0 = 1$: una partícula por sitio. Las líneas continuas son resultados correspondientes a espacio continuo, ecuaciones (6.46). Acá es $D = \lambda/2$ ($\lambda = 1$), $a = 1$. Derecha: Idem Fig. Izquierda, comparando las simulaciones con las expresiones para espacio discreto, ecuaciones (6.42, 6.3).

Para una distribución inicial en la cual cada sitio está ocupado con una probabilidad w , es $p(r, t = 0) = w(1 - w)^{r-1}$, (donde $w = 1/C_0$).

En su versión continua, $p(x, t = 0) = C_0 \exp[-C_0 x]$. Resulta entonces

$$p(v, t = 0) = \frac{C_0}{C_0 + v} \quad (6.43)$$

$$\mathcal{N}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\ln \eta(u/2)}{u [C_0 + \ln \eta(u/2)]} \right\} \quad \text{for } A + A \rightarrow A \quad (6.44)$$

$$\mathcal{N}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\ln \eta(u/2)}{u [2C_0 + \ln \eta(u/2)]} \right\} \quad \text{for } A + A \rightarrow 0 \quad (6.45)$$

lo cual nos dice que la concentración relativa de partículas al tiempo t en la reacción de coagulación es exactamente igual a la de aniquilación al mismo tiempo, si se hubiera empezado con una concentración doble. Este resultado, que aquí es transparente, parece no ser fácil de probar con otros métodos.

Estas expresiones que involucran la función logaritmo parecen extrañas para el caso unidimensional. Sin embargo, reteniendo los dos primeros términos en el desarrollo $\ln(1+x) \sim x - x^2/2$, para x pequeño, se tiene $\ln \eta(u/2) \cong (u/\lambda)^{1/2}$, con lo cual

$$\mathcal{N}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1/\lambda}{\sqrt{u/\lambda} (2C_0 + \sqrt{u/\lambda})} \right\} = e^{(2C_0)^2 \lambda t} \operatorname{erfc}(2C_0 \sqrt{\lambda t}) \quad \text{para } A + A \rightarrow 0 \quad (6.46)$$

en perfecta coincidencia con el primer resultado exacto obtenido para estas reacciones, por Torney y MacConnell, ecuación (6.6) (recuerde que $\lambda = 2D$ en una dimensión). Similarmente, para coagulación resulta

$$\mathcal{N}(t) = e^{C_0^2 \lambda t} \operatorname{erfc}(C_0 \sqrt{\lambda t}) \quad \text{para } A + A \rightarrow A \quad (6.47)$$

siendo ésta la primera vez que se obtiene esta expresión. En el gráfico de la izquierda de la Fig. 6.2 mostramos estas expresiones para el espacio continuo, comparadas con simulaciones en la red.

6.5 Conclusiones

En este capítulo hemos derivado expresiones para el número de partículas a todo tiempo en las reacciones de coagulación y aniquilación, en $d = 1$. Hasta ahora, los métodos conocidos para estas reacciones unidimensionales presuponen una particular distribución inicial. Por ejemplo, el método de Lushnikov vale sólo para el caso de una partícula por sitio, y en general es necesario suponer la existencia de una distancia media entre partículas próximas vecinas $1/C_0$, finita. Incorporando técnicas de CTRW en el tratamiento a este problema introducido por Spouge, obtenemos una representación en Laplace, como una fórmula general, (6.34,6.35), que muestra la dependencia explícita con la distribución inicial, caracterizada por la IPDF $p(x, t = 0)$. Este es el marco propicio para investigar el efecto de la distribución inicial en estas reacciones. Aquí hemos considerado sólo algunos ejemplos del caso no-fractal. En la sección 11.1 usaremos este tratamiento para el estudio del efecto de distribuciones $p(x, t = 0)$ estables.

Capítulo 7

Distribución espacial de partículas durante las reacciones en $d = 1$

En este capítulo estudiaremos la *distribución espacial* de las partículas durante las reacciones de coagulación y aniquilación en una dimensión.

En particular, calcularemos la “interparticle probability distribution function” (IPDF), $p(x, t)$, que es la función de densidad de probabilidad para la distancia, x , entre partículas próximas vecinas, al tiempo t .

Obtendremos por primera vez la distribución espacial de partículas durante la reacción de aniquilación, el cual era el último problema aún abierto en $d = 1$ de estos modelos, los más simples de reacción-difusión.

Al igual que en el capítulo anterior, supondremos que la distribución inicial está dada como un proceso de renovación. Entonces, a los fines de describir la distribución espacial *inicial* de partículas, es suficiente especificar $p(x, t = 0)$.

En el estudio de esta función se rompe la simetría entre coagulación y aniquilación. Mientras el decaimiento a tiempos largos del número de partículas resultó ser el mismo, con un simple un factor 2 de diferencia (ver sección 6.3), de resultados de simulaciones, y en base a algunos argumentos, se sabe que esta distribución es diferente en ambos casos [42]. Además, para coagulación se puede obtener analíticamente la distribución $p(x, t)$ [79, 231], pero no así para aniquilación. De hecho, éste era un problema aún abierto en estos modelos, los más simples de reacción-difusión. En las dos secciones siguientes vamos a estudiarlas por separado, ofreciendo resultados cerrados para todo tiempo, considerando distintas distribuciones iniciales.

7.1 La distribución de la distancia entre partículas durante la reacción de coagulación

Para el modelo de coagulación en $d = 1$ se conoce como calcular la IPDF. Se sabe que independientemente de la distribución inicial, tiende a la forma universal ecuación (7.9). En esta sección vamos a

obtener esta distribución para el caso de una red (espacio discreto) usando técnicas CTRW. Pero antes de proceder de esta manera, a modo de introducción y completitud reseñamos en la subsección siguiente el método conocido como “de los intervalos vacíos”, $E(x)$, introducido por primera vez en ref. [229].

7.1.1 Introducción: El método de los intervalos vacíos

La reacción de coagulación en una dimensión ha sido analizada exactamente por medio de este método y puede afirmarse que todas sus propiedades de interés pueden ser calculadas (ver el artículo de revisión [79]). En este método, uno define la función “empty”, $E_n(t)$ como la probabilidad de que una secuencia arbitraria de n sitios consecutivos esté vacía (sin partículas) al tiempo t . A partir de la E_n se pueden calcular otras cantidades. Por ejemplo, la concentración de partículas está dada por

$$C(t) = \frac{1 - E_1(t)}{a}, \quad (7.1)$$

donde a es la distancia entre sitios próximos vecinos. La E_n satisface una ecuación maestra cerrada y simple que puede ser resuelta exactamente no sólo para el modelo básico de coagulación, sino también para un número de variantes, incluyendo la reacción inversa, $A \rightarrow A + A$, ingreso de partículas, distribuciones iniciales inhomogéneas y redes de tamaño finito [232, 233].

Aunque el análisis puede ser realizado en la red, es más simple (y transparente) considerar el límite continuo definiendo $x = na$ y tomando $a \rightarrow 0$. Las probabilidades de intervalo vacío se reemplazan por las funciones de dos variables, $E(x, t)$, y la concentración se calcula como

$$C(t) = -\frac{\partial E(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0}. \quad (7.2)$$

y la IPDF $p(x, t)$ también puede ser obtenida a partir de $E(x, t)$ como:

$$C(t)p(x, t) = \frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial x^2}. \quad (7.3)$$

En el caso de simple coagulación (sin “input” ni reacción invertida) la ecuación de movimiento para la probabilidad de intervalo vacío es

$$\frac{\partial E}{\partial t} = 2D \frac{\partial^2 E}{\partial x^2}, \quad (7.4)$$

con condiciones de borde

$$E(0, t) = 1 \quad \text{y} \quad E(\infty, t) = 0. \quad (7.5)$$

Para condiciones iniciales genéricas (excluyendo distribuciones fractales, cuyo efecto se estudiará en las próximas secciones) el sistema alcanza a tiempos largos un régimen asintótico universal:

$$C(t) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}}, \quad \text{para } t \rightarrow \infty, \quad (7.6)$$

y

$$p(x, t) \rightarrow \frac{x}{4Dt} \exp\left(-\frac{x^2}{8Dt}\right), \quad \text{para } t \rightarrow \infty. \quad (7.7)$$

Se puede escribir la IPDF en una forma de escalo en términos de la distancia adimensional

$$\xi \equiv C(t)x \quad (7.8)$$

en la forma:

$$p(\xi, t) \equiv C(t)p(x, t) \rightarrow \frac{\pi}{2}\xi \exp\left(-\frac{\pi\xi^2}{2}\right), \quad \text{para } t \rightarrow \infty. \quad (7.9)$$

Note que en el asintótico de tiempos largos esta forma se vuelve estacionaria.

A pesar de que coagulación y aniquilación son modelos muy similares, no se puede aplicar este método al proceso de aniquilación. En particular interesa la IPDF para aniquilación, para la cual no se conocen todavía resultados del tipo aquí mencionados para coagulación.

7.1.2 IPDF de coagulación mediante CTRW

En esta sección obtendremos exactamente la IPDF, mediante técnicas CTRW, para coagulación cuando las partículas inicialmente están distribuidas regularmente a una distancia r_0 , a lo largo de la red unidimensional de espaciamiento $a = 1$ (constante de red). Aplicaremos el método de Doering y ben-

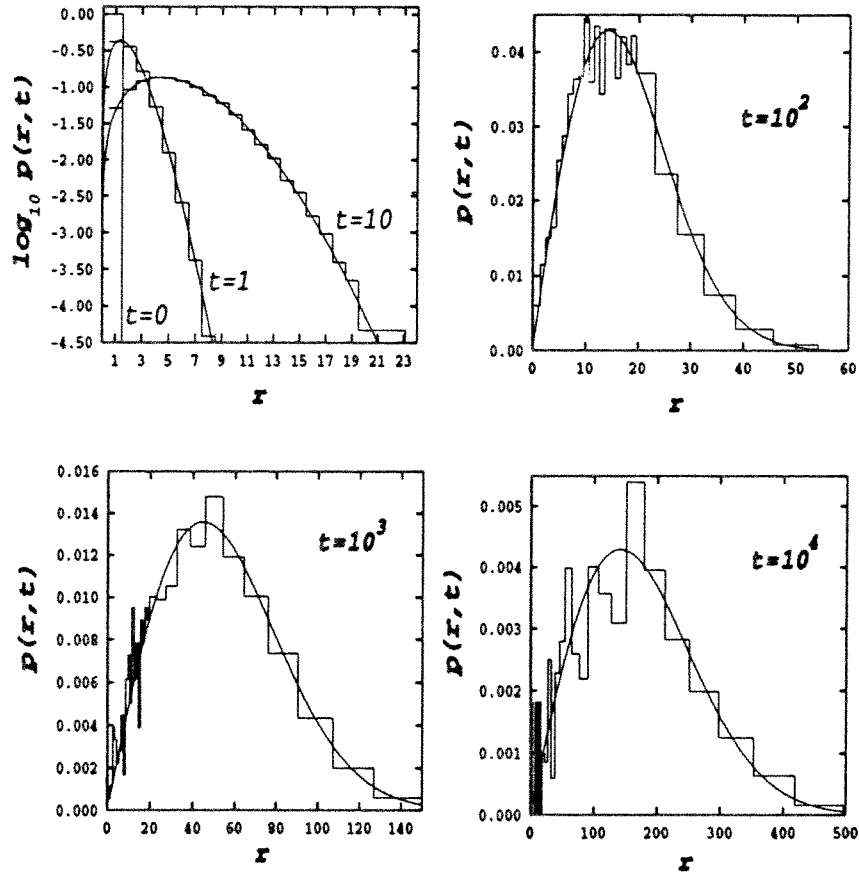


Figura 7.1: Evolución de la densidad de probabilidad de la distancia r entre partículas vecinas durante la reacción $A + A \rightarrow A$. Los histogramas corresponden a una simulación con inicialmente una partícula por sitio, con $N(0) = 25000$ partículas (4 realizaciones). Las líneas continuas es el resultado teórico (7.15). Para $t = 1, 10, 10^2$ fueron calculadas con la expresión exacta para $I_n(\tau)$, mientras que para $t = 10^3, 10^4$ la función de Bessel hiperbólica fue aproximada mediante ecuación (16.10).

Avraham [43]: Se puede mostrar que la IPDF en coagulación es igual a la distribución de la distancia entre (solamente) dos partículas, promediando sobre la distancia inicial que las separa.

Para calcular la IPDF de esta manera definimos $Q(r, t|r_0)$ como la probabilidad de encontrar a una partícula que realiza un RW en presencia de una pared absorbente en $r = 0$, habiendo partido de $r_0(> 0)$. Ésta se obtiene mediante una partícula imagen: superponiendo las probabilidades $P(r, t)$ presentadas en ecuación (2.33) para las condiciones $(-r_0, t = 0)$ y $(r_0, t = 0)$:

$$Q(r, t|r_0) = P(r, t|r_0, 0) - P(r, t|-r_0, 0) \quad (7.10)$$

$$= e^{-\lambda t} [I_{r-r_0}(\lambda t) - I_{r+r_0}(\lambda t)] \quad (7.11)$$

Luego, de acuerdo a ref. [43], la IPDF es

$$p(r, t) = \frac{Q(r, t|r_0)}{U(t|r_0)} \quad (7.12)$$

donde $U(t|r_0)$ es la probabilidad de supervivencia (de no haber sido absorbida) al tiempo t : $U(t|r_0) = \sum_{r=1}^{\infty} Q(r, t|r_0)$. Usando las propiedades (16.7, 16.8) de la función hiperbólica de Bessel, resulta

$$U(t|r_0) = e^{-\lambda t} \left[I_0(\lambda t) + I_{r_0}(\lambda t) + 2 \sum_{n=1}^{r_0-1} I_n(\lambda t) \right]. \quad (7.13)$$

Reemplazando λ por 2λ en las ecuaciones (7.11, 7.13), para tener en cuenta el movimiento relativo de las dos partículas, y llevando estas expresiones a (7.12), obtenemos

$$p(r, t) = \frac{I_{r-r_0}(2\lambda t) - I_{r+r_0}(2\lambda t)}{I_0(2\lambda t) + I_{r_0}(2\lambda t) + 2 \sum_{n=1}^{r_0-1} I_n(2\lambda t)} \quad (7.14)$$

7.1.2.1 Distribución inicial de una partícula por sitio: $r_0 = 1$

Para el caso particular de inicialmente una partícula por sitio ($r_0 = 1$) la ecuación 7.14 se reduce a

$$p(r, t) = \frac{I_{r-1}(2\lambda t) - I_{r+1}(2\lambda t)}{I_0(2\lambda t) + I_1(2\lambda t)} \quad (7.15)$$

Para tiempos y distancias grandes, usando la expresión asintótica (16.10) obtenemos la forma límite

$$p(r, t) \cong \left(1 - \frac{1}{4\lambda t}\right) e^{-(r^2+1)/(4\lambda t)} \sinh\left(\frac{r}{2\lambda t}\right) \sim \frac{r}{2\lambda t} \exp\left[-\frac{r^2}{4\lambda t}\right] \quad (7.16)$$

en coincidencia con la ecuación (7.9), recordando que $D = a^2\lambda/2$. Las expresiones (7.14) y (7.15) son exactas, siendo ésta la primera vez que se obtiene la expresión exacta a todo tiempo de la IPDF para coagulación en una red. Aunque el procedimiento usado para calcularla ya era conocido [43], aquí lo aplicamos con técnicas de CTRW.

En la fig. (7.1) mostramos los histogramas para esta distribución obtenidos mediante simulaciones, comparados con la expresión (7.15).

7.2 La distribución de la distancia entre partículas durante la reacción de aniquilación

Para la reacción de aniquilación no se conoce analíticamente la distribución espacial de partículas. Este problema ha sido motivo de intensas investigaciones [35, 43, 79, 71].

Consideramos que las partículas difunden en una red unidimensional. Sea $p(r, t)$ la IPDF, es decir la densidad de probabilidad de la distancia r entre partículas próximas vecinas al tiempo t . En forma equivalente, en el caso del espacio discreto, sea $p(x, t)$ la IPDF cuando la distancia x entre partículas sea una variable continua.

En esta sección introducimos un método para obtener una expresión exacta y cerrada para $p(x, t)$, en la representación de Laplace para el espacio: $p(v, t)$, como función explícita de la distribución inicial $p(r, t = 0)$.

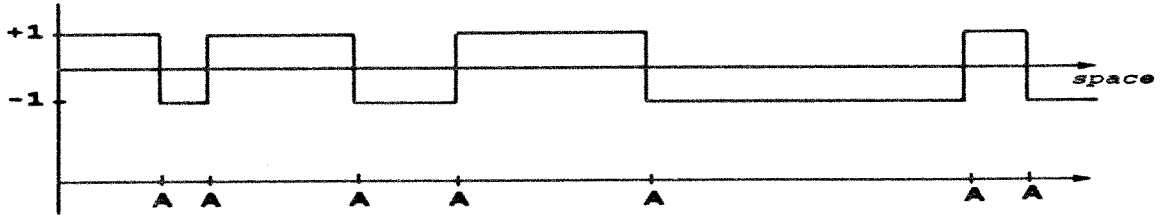


Figura 7.2: La posición de las partículas a un dado tiempo t en el transcurso de la reacción y el proceso estocástico dicotómico asociado.

Nuestra idea consiste en interpretar la posición de las partículas como la realización de un proceso estocástico dicotómico, en el espacio, que alterna entre sus dos valores posibles, $\alpha(r) = \pm 1$, justo en las posiciones de las partículas (ver fig. 7.2).

7.2.1 El proceso dicotómico asociado a la posición de las partículas

A cada instante t , se tiene una realización del proceso dicotómico. Esta realización queda determinada por el conjunto de valores de las variables:

$$\{\dots, \alpha_{r-1}, \alpha_r, \alpha_{r+1}, \dots\} \equiv \{\alpha_r\}. \quad (7.17)$$

Sea $p(\alpha_1, \alpha_2, \dots; t)$ la probabilidad de esta configuración. Sea $w(\alpha_r)$ la probabilidad por unidad de tiempo de cambio de signo de la variable α_r . Este ritmo de cambio toma los siguientes valores, de acuerdo a la configuración *local* (interacción limitada a sitios primeros vecinos):

$$w(\alpha_r) = \begin{cases} 0 & \text{si } \alpha_{r-1} = \alpha_r = \alpha_{r+1} \\ \frac{1}{2}\lambda & \text{si } \alpha_{r-1} = \alpha_r \neq \alpha_{r+1} \text{ o } \alpha_{r-1} \neq \alpha_r = \alpha_{r+1} \\ \lambda & \text{si } \alpha_{r-1} \neq \alpha_r \neq \alpha_{r+1}, \end{cases} \quad (7.18)$$

donde λ es el ritmo de salto de las partículas, definido mediante el WTD exponencial (1.20) o equivalentemente, en términos del coeficiente de difusión: $\lambda = 2D$ (con $a = 1$). La expresión (7.18) puede resumirse en la forma:

$$w(\alpha_r) = \frac{1}{2} \lambda \left[1 - \frac{1}{2} \alpha_r (\alpha_{r-1} + \alpha_{r+1}) \right] \quad (7.19)$$

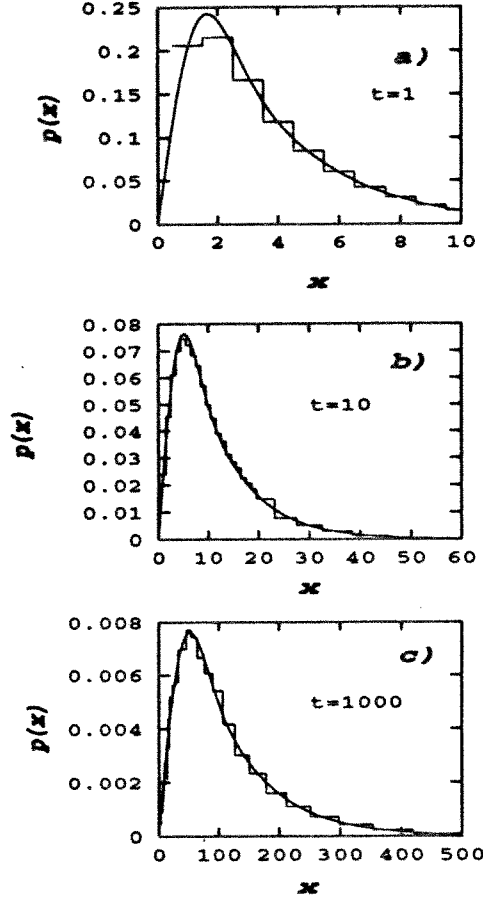


Figura 7.3: Comparación de la IPDF simulada (histogramas) con la derivación analítica, ecuación (7.49) para el proceso de aniquilación, $A + A \rightarrow 0$, para (a) $t=1$, (b) $t=10$, y (c) $t=1000$. Todas las simulaciones empezaron con una densidad homogénea de partículas igual a $C_0 = 1/2$.

Entonces, la probabilidad de una dada configuración evoluciona de acuerdo a:

$$\frac{d}{dt} p(\alpha_1, \alpha_2, \dots; t) = \sum_r w(-\alpha_r) p(\alpha_1, \alpha_2, \dots, -\alpha_r, \dots; t) - p(\alpha_1, \alpha_2, \dots; t) \sum_r w(\alpha_r) \quad (7.20)$$

Las ecuaciones (7.19, 7.20) definen el proceso dicotómico asociado a las partículas. Este esquema es el mismo que introdujo Glauber para modelar la relajación al equilibrio del modelo de Ising [34].

7.2.2 Función de correlación $\langle \alpha(x) \alpha(x') \rangle = G(x - x', t)$

Dada la función de correlación

$$\langle \alpha(x) \alpha(x') \rangle = G(x - x', t) \quad (7.21)$$

de este proceso estocástico (o ruido) dicotómico, usando los resultados del capítulo 5.1, podemos obtener la IPDF $p(x, t)$, como la distribución de la distancia x entre cambios sucesivos del ruido. La relación entre estas dos funciones está dada por la ecuación (5.14). Note que ahora en esta ecuación $p(x, t)$ juega el rol del WTD $\psi(x)$, con t como parámetro, además hay que considerar el caso correspondiente

a proceso de renovación de equilibrio, ecuación (5.15), debido a la invariancia traslacional del modelo:

$$G(x, t) = 1 - \frac{2}{\langle x(t) \rangle} \mathcal{L}_v^{-1} \left\{ \frac{1 - p(v, t)}{v^2 [1 + p(v, t)]}; x \right\} \quad (7.22)$$

donde

$$p(v, t) = \int_0^\infty dx e^{-vx} p(x, t) \quad (7.23)$$

despejando para $p(v, t)$ resulta:

$$p(v, t) = \frac{1 - h(v, t)}{1 + h(v, t)} \quad (7.24)$$

con

$$h(v, t) \equiv \frac{1}{2} \langle x(t) \rangle v [1 - v G(v, t)] \quad (7.25)$$

El problema ahora se reduce a calcular la función de correlación (en Laplace) de este proceso dicotómico asociado, caracterizado por la Ecuación Maestra (7.20). El resultado a obtenerse será la expresión (7.44). Con este propósito, a continuación y hasta la ecuación (7.38), nuestro tratamiento es paralelo al procedimiento usado por Glauber en ref. [34]:

El valor medio de la variable $\alpha_r(t)$ es:

$$\langle \alpha_r(t) \rangle = \sum_{\{\alpha_r\}} \alpha_r(t) P(\{\alpha_r\}; t), \quad (7.26)$$

donde la suma se efectúa sobre todas las configuraciones (7.17) posibles. En forma similar se calcula la función de correlación *espacial*:

$$G(r, r'; t) = \langle \alpha_r(t) \alpha_{r'}(t) \rangle = \begin{cases} \sum_{\{\alpha_r\}} \alpha_r(t) \alpha_{r'}(t) P(\{\alpha_r\}; t) & ; \quad r \neq r' \\ 1 & ; \quad r = r' \end{cases} \quad (7.27)$$

Multiplicando ambos miembros de la ecuación (7.20) por el producto $\alpha_r \alpha_{r'}$ ($r \neq r'$) resulta

$$\frac{\partial}{\partial t} G(r, r'; t) = -2 \sum_{\{\alpha\}} \alpha_r \alpha_{r'} [w(\alpha_r) + w(\alpha_{r'})] p(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r, \dots, \alpha_{r'}, \dots; t) \quad (7.28)$$

Sustituyendo la forma (7.19) para los ritmos de transición, esta ecuación se convierte en:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G(r, r'; t) = & -2\lambda G(r, r'; t) + \frac{\lambda}{2} [G(r, r' - 1; t) \\ & + G(r, r' + 1; t) + G(r - 1, r'; t) + G(r + 1, r'; t)] ; \quad r \neq r'. \end{aligned} \quad (7.29)$$

Según (7.27) esta ecuación tiene que resolverse con la condición de borde: $G(r, r; t) = 1$. Considerando el caso de un ruido dicotómico estacionario, la invariancia traslacional hace que la función de correlación sólo dependa de la distancia $r - r'$. Usando la notación: $G(r, t) = G(r' + r, r'; t)$, la ecuación (7.29) es

$$\frac{\partial}{\partial t} G(r, t) = -2\lambda G(r, t) + \lambda [G(r - 1, t) + G(r + 1, t)] ; \quad r \neq 0, \quad (7.30)$$

a ser resuelta con la condición

$$G(0, t) = 1 \quad (7.31)$$

Nótese que esta condición es compatible con la ecuación (5.15). La manera de resolver esta ecuación consiste en buscar una solución particular que satisfaga (7.31) y una solución $G^{(h)}(r, t)$ que satisfaga la ecuación homogénea $G^{(h)}(0, t) = 0$. Luego la solución completa será la suma de estas dos (por tratarse de una ecuación lineal).

La solución *particular* que satisface $G^{(p)}(0, t) = 1$ a todo tiempo se puede obtener inmediatamente considerando el límite de tiempos largos, para el cual se anula la derivada:

$$0 = -2\lambda G^{(p)}(r, t) + \lambda[G^{(p)}(r-1, t) + G^{(p)}(r+1, t)] \quad ; \quad r \neq 0; \quad (7.32)$$

de donde sigue que la solución particular es $G^{(p)}(r, t) = 1$. Esta es la solución a la ecuación inhomogénea.

La solución homogénea, $G^{(h)}$ se puede construir por medio del método de las imágenes: superponiendo una solución con condición inicial $G^{(h)}(r_0, 0) = \delta_{r, r_0}$ menos otra con condición inicial $G^{(h)}(r_0, 0) = \delta_{r, -r_0}$. Cada una de estas soluciones a su vez se puede obtener introduciendo la función generatriz:

$$G^{(h)}(z, t) = \sum_{r=-\infty}^{\infty} z^r G^{(h)}(r, t). \quad (7.33)$$

De la ecuación (7.30) y usando (16.8) resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} G^{(h)}(z, t) = -2\lambda G^{(h)}(z, t) + \lambda (z + 1/z) G^{(h)}(z, t) \quad (7.34)$$

con la solución

$$G^{(h)}(z, t) = G^{(h)}(z, t=0) \exp\{-[1 - (z + 1/z)]\lambda t\}. \quad (7.35)$$

Considerando la función generatriz de la función de Bessel, ecuación (16.8), vemos que esta solución es:

$$G^{(h)}(z, t) = G^{(h)}(z, t=0) e^{-2\lambda t} \sum_{r=-\infty}^{\infty} z^r I_r(2\lambda t) \quad (7.36)$$

Observe que acá se tiene el producto de dos funciones generatrices, el cual corresponde a una convolución:

$$G^{(h)}(r, t) = e^{-2\lambda t} \sum_{r'=-\infty}^{\infty} G^{(h)}(r', t=0) I_{r-r'}(2\lambda t) \quad (7.37)$$

Finalmente, la solución es la suma de la solución particular, $G^{(p)}(r, t=0) = 1$, más la solución homogénea correspondiente a la condición inicial $G(r, t=0) - G^{(p)}(r, t=0) = G(r, t=0) - 1$:

$$G(r, t) = 1 + e^{-2\lambda t} \sum_{r'=1}^{\infty} [G(r', t=0) - 1] I_{r-r'}(2\lambda t) \quad (7.38)$$

Hasta acá hemos seguido el tratamiento de Glauber para obtener la función de correlación, $G(r, t)$.

En el límite continuo, tomando $x = ra$, siendo a la distancia entre sitios, la ecuación (7.30) se convierte en una ecuación de difusión unidimensional:

$$\partial G(x, t) / \partial t = \lambda \partial^2 G(x, t) / \partial x^2 \quad (7.39)$$

Esta ecuación tiene que satisfacer a todo tiempo la condición $G(x=0, t) = 1$. En forma similar al caso discreto, se puede ver fácilmente que la solución es

$$G(x, t) = \int_0^{\infty} dx' G^{(h)}(x, x'; t) G(x', t=0) + 1 - \int_0^{\infty} dx' G^{(h)}(x, x'; t) \quad (7.40)$$

donde 1 es la solución particular, que satisface $G^{(p)}(x=0, t) = 1$ y $G^{(h)}(x, x'; t)$ es la función de Green correspondiente a $G^{(h)}(x=0, t) = \delta(x)$:

$$G^{(h)}(x, x'; t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda t}} \left\{ \exp[-(x-x')^2/(4\lambda t)] - \exp[-(x+x')^2/(4\lambda t)] \right\} \quad (7.41)$$

7.2.3 Distribución inicial aleatoria en el espacio continuo

En el caso de una distribución de Poisson es

$$p(x, t=0) = C_0 e^{-C_0 x} \quad \Rightarrow \quad p(v, t=0) = \frac{C_0}{C_0 + v} \quad (7.42)$$

y por lo tanto, según ecuación (5.13)

$$G(x, t=0) = e^{-2C_0 x} \quad \Rightarrow \quad G(v, t=0) = \frac{2C_0}{2C_0 + v} \quad (7.43)$$

La solución a la ecuación (7.40), en Laplace, resulta

$$G(v, t) = \frac{1}{v} [1 - e^\nu \operatorname{erfc}(\sqrt{\nu})] - \frac{1}{(2C_0)^2 - v^2} [v e^\nu \operatorname{erfc}(\sqrt{\nu}) - 2C_0 e^\mu \operatorname{erfc}(\sqrt{\mu})] \quad (7.44)$$

donde

$$\mu = (2aC_0)^2 \lambda t = 8C_0^2 Dt \quad \text{y} \quad \nu = (av)^2 \lambda t = 2v^2 Dt. \quad (7.45)$$

Finalmente, la función $h(v, t)$ (7.25) resulta:

$$h(v, t) = \frac{\langle x(t) \rangle}{2} \frac{(2C_0)}{(2C_0)^2 - v^2} v [(2C_0) e^\nu \operatorname{erfc}(\sqrt{\nu}) - v e^\mu \operatorname{erfc}(\sqrt{\mu})] \quad (7.46)$$

Puesto que $\langle x(t) \rangle = 1/C(t) = 1/[C_0 \mathcal{N}(t)]$, entonces, de ecuaciones (6.6 y 6.47) es exactamente

$$\langle x(t) \rangle C_0 e^\mu \operatorname{erfc}(\sqrt{\mu}) = 1$$

con lo cual

$$h(v, t) = \frac{(2C_0)v}{(2C_0)^2 - v^2} \frac{e^\nu \operatorname{erfc}(\sqrt{\nu})}{e^\mu \operatorname{erfc}(\sqrt{\mu})} - \frac{v^2}{(2C_0)^2 - v^2} \quad (7.47)$$

El análisis asintótico debe realizarse con cuidado, puesto que ν mezcla dos variables en una forma un poco conflictiva: el análisis a tiempos largos requiere considerar ν grandes mientras que para distancias grandes se requiere el comportamiento para v (y por lo tanto para ν) pequeño. Teniendo en cuenta que la función $e^z \operatorname{erfc}(\sqrt{z})$ está siempre acotada entre 1 (para $z=0$) y cero (para $z=\infty$), con los desarrollos

$$e^z \operatorname{erfc}(\sqrt{z}) \sim \begin{cases} 1 - 2\sqrt{z/\pi} & \text{para } z \rightarrow 0 \\ 1/\sqrt{\pi z} & \text{para } z \rightarrow \infty \end{cases} \quad (7.48)$$

a tiempos largos y distancias grandes: $x \gg \operatorname{Max}\{(2C_0)^{-1}, (2\pi Dt)^{-1/2}\}$ tal que se puede considerar $x \ll 2C_0$, obtenemos:

$$p(v, t) = \frac{1 - \sqrt{\pi} s v e^{s^2 v^2} \operatorname{erfc}(s v)}{1 + \sqrt{\pi} s v e^{s^2 v^2} \operatorname{erfc}(s v)}, \quad (7.49)$$

donde $s = \sqrt{2Dt}$. Esta expresión puede ser invertida numéricamente o mediante un desarrollo en serie. Para x pequeñas, con la forma escaleada (7.8), encontramos

$$\frac{1}{C(t)}p(x, t) = \pi\xi - \frac{5}{6}\pi^2\xi^3 + \frac{49}{120}\pi^3\xi^5 + \dots \quad (\xi \ll 1).$$

El término lineal había sido derivado exactamente por Amar y Family [35]. Para x grandes obtenemos la forma asintótica (mediante integración en el plano complejo)

$$\frac{1}{C(t)}p(x, t) \sim \frac{4\sqrt{\pi}\alpha}{4\alpha^2 + 1}e^{-2\sqrt{\pi}\alpha\xi}, \quad (\xi \gg 1),$$

donde $\alpha = -z_0 \approx 0.357835$ es el valor absoluto de la raíz negativa más pequeña de $1 + \sqrt{\pi}z \exp(z^2)\text{erfc}(z) = 0$. De esta manera confirmamos el decaimiento exponencial a distancias grandes de la IPDF. Hemos realizado un análisis similar para el régimen transitorio. En este régimen una formulación discreta es más apropiada, pero ésta se obtiene inmediatamente en forma análoga al caso continuo, pero usando la expresión exacta, ecuación (7.38), en vez de la aproximación de las funciones de Bessel que allí intervienen.

En las Figs. 7.3 mostramos en (a) y (b) resultados de simulaciones a tiempos iniciales. En (c) comparamos con la teoría a un tiempo largo, en el cual el asintótico está bien establecido. Hay un acuerdo perfecto entre teoría y simulaciones hasta el nivel del ruido estadístico. Mientras el coeficiente teórico en el exponente es $-2\sqrt{\pi}\alpha = -1.27$, del histograma para $t = 1000$ resulta $\cong -1.29$. Sin embargo, nótese que es dificultoso obtener una buena estadística en el límite de tiempos largos, debido al pequeño número de partículas que sobreviven. Ésto motiva el análisis, en el capítulo siguiente, de la reacción de aniquilación con "input" de partículas, ya que en este caso se alcanza un régimen estacionario, siendo posible obtener una estadística excepcionalmente buena.

7.3 Conclusiones

Respecto a la distribución espacial de partículas durante la reacción, hemos obtenido por primera vez expresiones cerradas para la reacción de coagulación, ecuaciones (7.14,7.15), incorporando la técnica CTRW en métodos conocido para calcular la IPDF. La IPDF exhibe a distancias grandes un decaimiento $\sim \exp(-x^2)$, en acuerdo con simulaciones.

Por otra parte, para la reacción de aniquilación el cálculo de la IPDF era un problema abierto, aquí resuelto por primera vez. Su expresión exacta, dada por la ecuación (7.24), (o aproximada en ecuación (7.49)) resulta de la idea de relacionar las posiciones de las partículas con la realización de proceso estocástico dicotómico, motivo por el cual se dedicó el capítulo 5 a la introducción del ruido dicotómico (fractal) como proceso estocástico de renovación. A diferencia de coagulación, ahora el decaimiento es $p(x) \sim \exp(-x)$, lo cual estaba previsto por resultados previos de simulaciones [43].

Las expresiones generales de la IPDF se pueden particularizar para el caso de una distribución inicial fractal, o con fluctuaciones infinitas en torno al valor medio de la concentración inicial. Sin embargo, por limitación de espacio no incluiremos el estudio de estos casos en este capítulo.

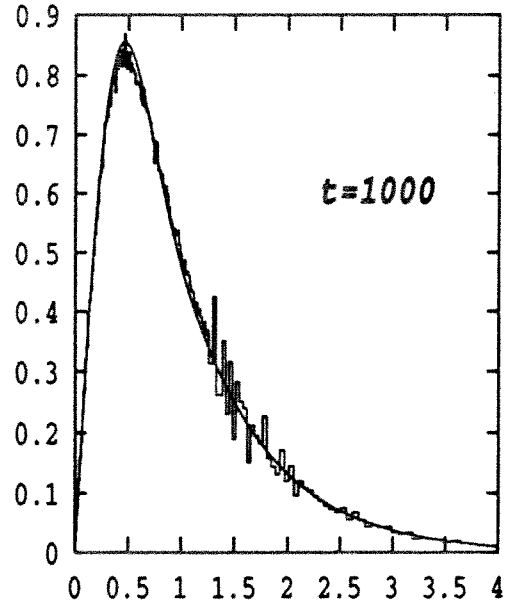
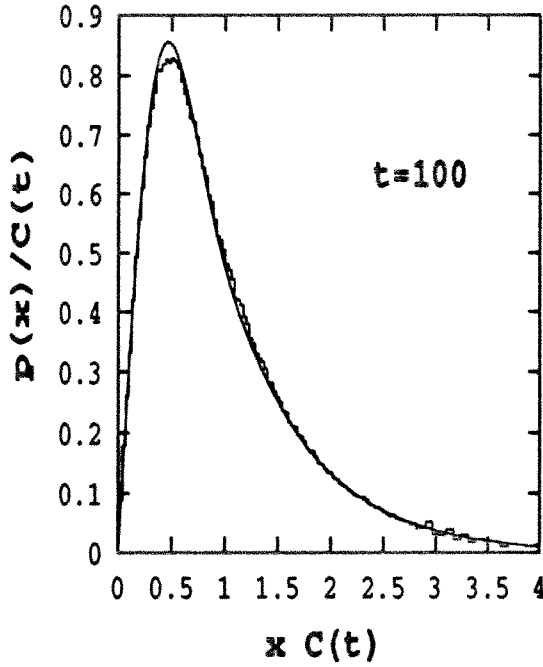
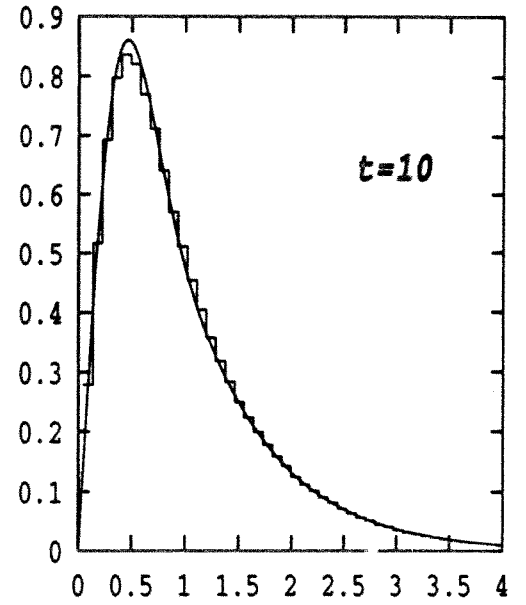
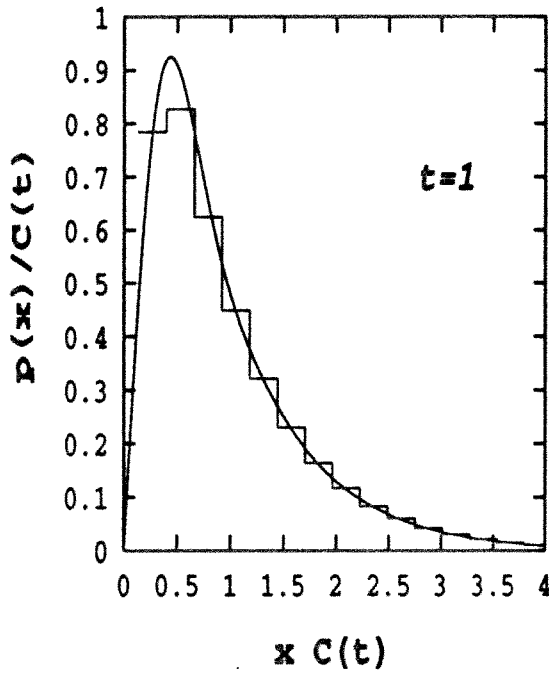


Figura 7.4: Histogramas para la IPDF, $p(x)$, a tiempos $\lambda t = 2Dt = 1, 10, 100, 1000$ obtenidos mediante simulación de la reacción $A + A \rightarrow 0$. La distribución inicial corresponde a una probabilidad de ocupación $C_0 = 1/2$ de cada sitio, con $N(0) = 11000$; 1000 realizaciones. Las líneas continuas es el resultado teórico, ecuaciones (7.49). Observe que, a diferencia de la Fig. anterior, (7.3), los ejes están reescalados por la concentración $C(t)$.

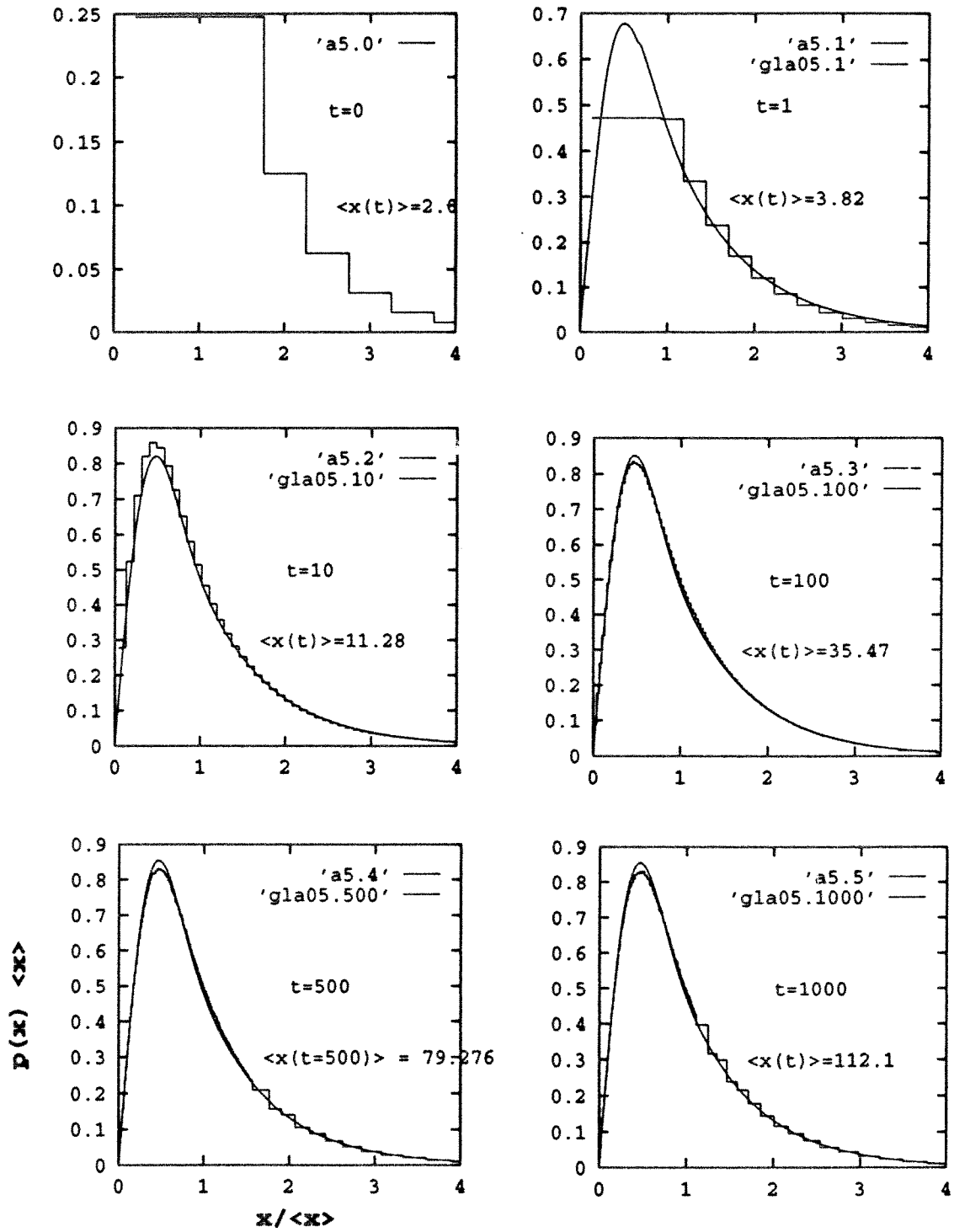


Figura 7.5: Idem Fig. (7.4) en una estadística mejorada ($N(0) = 11000$; 24650 realizaciones). Los histogramas corresponden a los tiempos $\lambda t = 2Dt = 0, 1, 10, 100, 500, 1000$.

Capítulo 8

La reacción $A + A \rightarrow 0$ con ingreso de partículas (“with input”).

8.1 Motivación

En el capítulo anterior se obtuvo por primera vez para la reacción de aniquilación la densidad de probabilidad de la distancia entre partículas¹, $p(x, t)$, ecuación (7.24), relacionándola con la función de correlación, $G(x)$. Pero este resultado está basado en la suposición de que la distribución de partículas forma un proceso de renovación a lo largo del espacio.

Sin embargo, se sabe que para la reacción de coagulación esta distribución *no* es un proceso de renovación, sino que *tiende* a un proceso de renovación en el límite de tiempos grandes (ver ref. [233], sección 3.6). Aún no se conoce un resultado similar para aniquilación.

De la comparación del resultado teórico de la sección anterior con simulaciones parece haber una coincidencia exacta. Pero nótese que no podemos afirmar que esta sea una solución exacta, puesto que está basada en la suposición de que las partículas forman un proceso de renovación a todo tiempo, lo que no podemos demostrar, y lo cual en el caso de coagulación no sería cierto.

A los fines de probar este método con resultados de simulaciones más precisas, en esta sección consideraremos la reacción de aniquilación con una generación de partículas a un ritmo constante ($A + A \rightarrow 0$ with “input”) [227].

Para aniquilación con “input” la evolución del número de partículas fue obtenida por Racz, [228]. Al igual que para coagulación con “input” [229] se encuentra que, independientemente de la concentración inicial, la concentración alcanza un valor estacionario C_s . Entonces, es posible, una vez alcanzado el régimen estacionario, adquirir los datos para construir los histogramas varias veces durante el transcurso de cada realización, es decir, no se requiere una realización para cada lectura de posiciones como en el caso sin “input”, sino que cada realización puede suministrar varias lecturas. Esto hace posible adquirir una muestra mucho más grande y mejorar así la estadística de los histogramas a los fines de comparar con el resultado teórico basado en el mismo método.

¹ conocida como “interparticle distribution function” o IPDF.

8.2 Resultados conocidos

Sea R el ritmo de generación de partículas por sitio. La función de correlación en el estado estacionario, $G(x)$ satisface la ecuación [228]:

$$DG''(x) - RxG(x) = 0 \quad (8.1)$$

(donde las primas denotan derivadas respecto a x), con la condición de borde $G(x=0) = 1$. La solución es

$$G(x) = \frac{\rho}{|Ai'(0)|} Ai(\rho x) \quad (8.2)$$

donde $\rho = (R/D)^{1/3}$ y Ai es la función de Airy (como es definida en [72]). La concentración en el estado estacionario es [228]

$$C_s = \frac{|Ai'(0)|}{2Ai(0)} \rho \cong 0.36451\rho \quad (8.3)$$

8.3 IPDF para aniquilación con “input”, en el estado estacionario.

Aplicando la teoría del capítulo anterior obtenemos:

$$p(v) = \frac{1 - h(v)}{1 + h(v)} \quad , \quad h(v) \equiv \frac{v}{2C_s} [1 - vG(v)]. \quad (8.4)$$

El problema que se presenta aquí es que no se conoce la transformada de Laplace de la función de Airy. En la Fig. 8.2 mostramos la IPDF obtenida mediante simulaciones. En esta Fig. la línea llena (teoría) corresponde al resultado (8.4), evaluación numérica la transformada $h(v)$ y efectuando numéricamente la antitransformada de Laplace de $p(v)^2$.

8.4 Procedimiento de simulación

Las simulaciones fueron realizadas en tiempo continuo, considerando condiciones de borde periódicas.

No fijamos el tamaño del sistema sino el número inicial de partículas, $N(0)$. Entonces, distintas realizaciones corresponderán a redes de distinto tamaño $L = S_{max} \Delta x$, pero cada tamaño es generado distribuyendo las partículas con la misma concentración media (prefijada) $C_0 = N(0)/\langle L \rangle$. Aquí S_{max} es el número de sitios de la red y Δx es la distancia entre sitios vecinos ($\Delta x = 1$ en las simulaciones).

Hemos usado solamente distribuciones iniciales completamente al azar con una probabilidad C_0 de ocupación de cada sitio.

²Nota: Luego de terminar esta tesis, el Prof. M. L. Glasser [91] me comunica haber obtenido la transformada de Laplace $h(v)$, exactamente:

$$h(v) = \frac{v\Gamma(1/3)}{(3\rho)^{1/3}\Gamma(2/3)} \left[1 - \frac{3^{2/3}v}{\rho^{1/3}} e^{-b} \left(\frac{1}{3}\Gamma(2/3) + \frac{1}{2}b^{2/3}M(2/3, 5/3, b) - b^{1/3}\frac{\Gamma(2/3)}{\Gamma(1/3)}M(1/3, 4/3, b) \right) \right] \quad (8.5)$$

donde $b = \frac{v^3}{3\rho}$ y $M(a, b, z)$ es la función “confluent hypergeometric” de Kummer (Abramowitz y Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Chapter 13). La utilización de (8.5) podría revelar un mejor acuerdo entre las simulaciones y la teoría usando de (8.5), pues la implementación numérica de (8.4) con (8.2) representa un cálculo de transformadas iteradas, en el que no es posible estimar fácilmente el error cometido.

A cada partícula j se le asigna una posición en la red, $s^{(j)}$ y también un tiempo $t^{(j)}$, que es el tiempo al cual va a efectuar su próximo salto. El conjunto de tiempos a los cuales una dada partícula salta: $\{t_1^{(j)}, t_2^{(j)}, \dots, t_n^{(j)}\}$, donde n es el número del paso, forman un proceso de renovación temporal, con una WTD $\psi(t)$:

$$\psi(t = t_n^{(j)} - t_{n-1}^{(j)}) = \lambda \exp[-\lambda t] \quad (8.6)$$

con un ritmo de salto λ , tal que $D = (\Delta x)^2 \lambda / 2$ ($\lambda = 1$ en las simulaciones, es decir $D = 1/2$).

En forma equivalente, las partículas generadas ingresan a tiempos que siguen un proceso de renovación con WTD $\psi_{Input}(t)$. Llamaremos a éste el proceso de renovación "I": $\{t_1^{(I)}, t_2^{(I)}, \dots, t_n^{(I)}\}$. Aquí n se refiere al número de partículas generadas. El tiempo de pausa entre la generación de dos partículas tiene una densidad de probabilidad

$$\psi_{Input}(t = t_n^{(I)} - t_{n-1}^{(I)}) = \lambda_I \exp[-\lambda_I t] \quad (8.7)$$

donde

$$\lambda_I = S_{max} R. \quad (8.8)$$

La posición en la que ingresa la partícula generada se elige al azar, con igual probabilidad, entre los S_{max} sitios posibles.

A los fines de construir los histogramas correspondientes a la distribución espacial de partículas, se fijan los tiempos a los cuales se desea observar la posición. Las partículas están numeradas (mediante el índice j), de izquierda a derecha, es decir, en el sentido horario sobre la circunferencia de perímetro L (condiciones de borde periódicas). De esta manera, escogiendo una partícula cualquiera, j , ($1 \leq j \leq N(t)$), a los fines de encontrar sus próximas vecinas (a ambos lados) no es necesario indagar la posición de todas las restantes, sino que se sabe que son las partículas $j - 1$ y $j + 1$ (respectivamente).

Cuando se aniquilan dos partículas $[N(t) \rightarrow N(t) - 2]$, se desplaza el nombre (número asignado) de todas las demás, de manera tal de que se conserve el ordenamiento mediante el cual, por ejemplo, la partícula $j' = j + m$ es la m -ésima vecina hacia la derecha de la partícula j .

8.4.1 Algoritmo:

Siendo $N = N(t)$ el número de partículas al tiempo t , el programa sigue la superposición de $N + 1$ procesos de renovación: los primeros N corresponden a las partículas ya existentes, y el restante a la generación de partículas. Note que la cantidad de procesos de renovación involucrados cambia durante el transcurso del tiempo.

La simulación comienza generando los tiempos para el primer salto de cada partícula. Cada tiempo es una variable aleatoria, generada con la misma densidad de probabilidad, el WTD (8.6). Estos corresponden a $N(0)$ procesos de renovación. A su vez, se genera el tiempo al cual ingresa la primera partícula. Este tiempo es generado con la densidad de probabilidad, ecuación (8.7).

De estos $N + 1$ tiempos iniciales, con $N = N(0)$, se busca el mínimo, digamos t_1 :

$$t_1 = \text{Min} \{t_1^{(I)}; t_1^{(1)}, t_1^{(2)}, \dots, t_1^{(N)}\} \quad (8.9)$$

Pueden ocurrir dos cosas; según que este tiempo corresponda a alguna de las partículas, o al proceso (I):

- a) Si este tiempo corresponde al proceso de renovación (I), es decir, si $t_1 = t_1^{(I)}$, se ingresa una nueva partícula, asignándole como posición alguno de las S_{max} sitios, elegido al azar. A su vez, existen las siguientes dos posibilidades:

a₁) Si el sitio elegido estaba ocupado por una partícula, se eliminan las dos partículas. Esto significa que si la partícula que estaba y ahora es eliminada era la j -ésima, se desplazan todos los tiempos y posiciones³:

$$t^{(j')} \Leftarrow t^{(j'+1)} \quad ; \quad s^{(j')} \Leftarrow s^{(j'+1)} \quad \forall j' = j, j+1, \dots, N-1 \quad (8.10)$$

y se sigue la superposición de los $N(t) = [N(0) + 1] - 1 = N(0)$ procesos de renovación restantes.

a₂) Si el sitio elegido no estaba ocupado, se incorpora la partícula asignándole un índice j . Para asignarle un índice j , se indaga por el índice de su próxima vecina a la izquierda, sea i ; entonces se toma $j = i + 1$ y se desplazan los tiempos y posiciones de las partículas que quedan a la derecha:

$$t^{(j')} \Rightarrow t^{(j'+1)} \quad ; \quad s^{(j')} \Rightarrow s^{(j'+1)} \quad \forall j' = N, N-1, \dots, j \quad (8.11)$$

luego se genera su posición $s^{(j)} = \{ \text{sitio elegido con igual probabilidad entre los } S_{max} \text{ de la red} \}$ y su tiempo $t^{(j)}$. Este tiempo asignado corresponde a su próximo salto: $t^{(j)} = t_1^{(I)} + \Delta$, donde Δ tiene distribución $\psi(\Delta)$. A continuación se sigue la superposición de los $N(t) = [N(0) + 1] + 1 = N(0) + 2$ procesos de renovación existentes.

- b) Si este tiempo corresponde a alguna partícula ya existente, es decir, si $t_1 = t_1^{(j)}$, con $j \in [1, N]$, se elige con igual probabilidad alguno de los sitios vecinos de esa partícula, y se reubica la j -ésima partícula en ese sitio: $s^{(j)} = s^{(j)} \pm 1$.

b₁) Si ese sitio no estaba ocupado se le asigna el tiempo de su próximo salto: $t_2^{(j)} = t_1 + \Delta$, donde Δ tiene distribución (8.6). El programa sigue la superposición de los $N(t) = N(0) + 1$ procesos de renovación.

b₂) Si ese sitio estaba ocupado, se eliminan las dos partículas y sus procesos de renovación asociados. Se desplazan los tiempos y posiciones teniendo en cuenta que eran partículas próximas vecinas (con la correspondiente modificación en el caso en que $j = 1$ o $j = N$):

$$t^{(j')} \Leftarrow t^{(j'+2)} \quad ; \quad s^{(j')} \Leftarrow s^{(j'+2)}$$

$$\forall j' = \begin{cases} j, j+1, \dots, N & \text{si } s^{(j)} = s^{(j)} + 1 \text{ (desplazamiento hacia la derecha)} \\ j-1, j, \dots, N & \text{si } s^{(j)} = s^{(j)} - 1 \text{ (desplazamiento hacia la izquierda)} \end{cases}$$

El programa sigue la superposición de los $N(t) = [N(0) + 1] - 2 = N(0) - 1$ procesos de renovación restantes.

Al final de cada una de estas posibles alternativas se repite esta serie de pasos tomando $N(t)$ en lugar de $N(0)$.

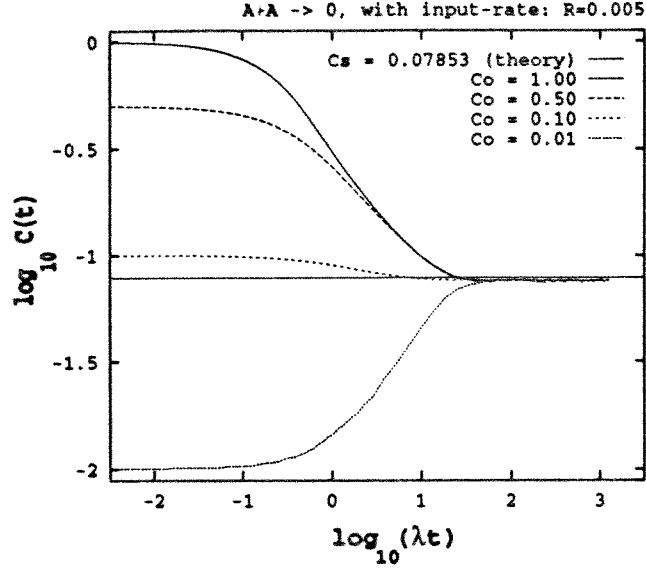


Figura 8.1: La reacción $A + A \rightarrow A$ con un “input” de partículas a un ritmo $R = 0.005$: Evolución de la concentración de partículas hacia su valor estacionario, C_s . El valor teórico está dado por la línea horizontal.

8.4.2 Resultados de simulaciones

a) Evolución de la Población de partículas

En la Fig. (8.1) mostramos los resultados de simulaciones de la reacción de aniquilación para un ritmo de ingreso de partículas $R = 0.005$. De acuerdo a (8.3), la concentración estacionaria es $C_s = 0.07853 = 10^{-1.10496}$. Esta concentración se alcanza partiendo de cualquier concentración inicial, C_0 . Mostramos los casos en que $C_0 = 1, 0.5, 0.1, 0.01$ (curvas de arriba a abajo, respectivamente).

b) Distancia entre partículas próximas vecinas.

Hemos escogido la simulación correspondiente a un ritmo $R = 0.0001$ para mostrar la distribución de la distancia entre partículas próximas vecinas, una vez alcanzada la concentración estacionaria. Las Figs. (8.2) muestran el histograma, en escala lineal y logarítmica, obtenidos sobre 10200549 mediciones de distancias entre partículas próximas vecinas. El decaimiento exponencial resulta

$$p(x) = 0.132C_s \exp[-0.522xC_s] \quad (8.12)$$

La correspondiente evolución del número de partículas se muestra en la Fig. (8.3): curva con $C_0 = 0.02$.

8.5 Conclusiones

El método usado en el capítulo anterior y en este, está basado en la suposición de que las posiciones de las partículas pueden describirse como un proceso de renovación, en otras palabras, en la *conjetura* de que la distancia entre pares distintos de partículas son variables aleatorias independientes e

³Con la debida modificación en el caso en que $j = N$: entonces $(j + 1) = 1$

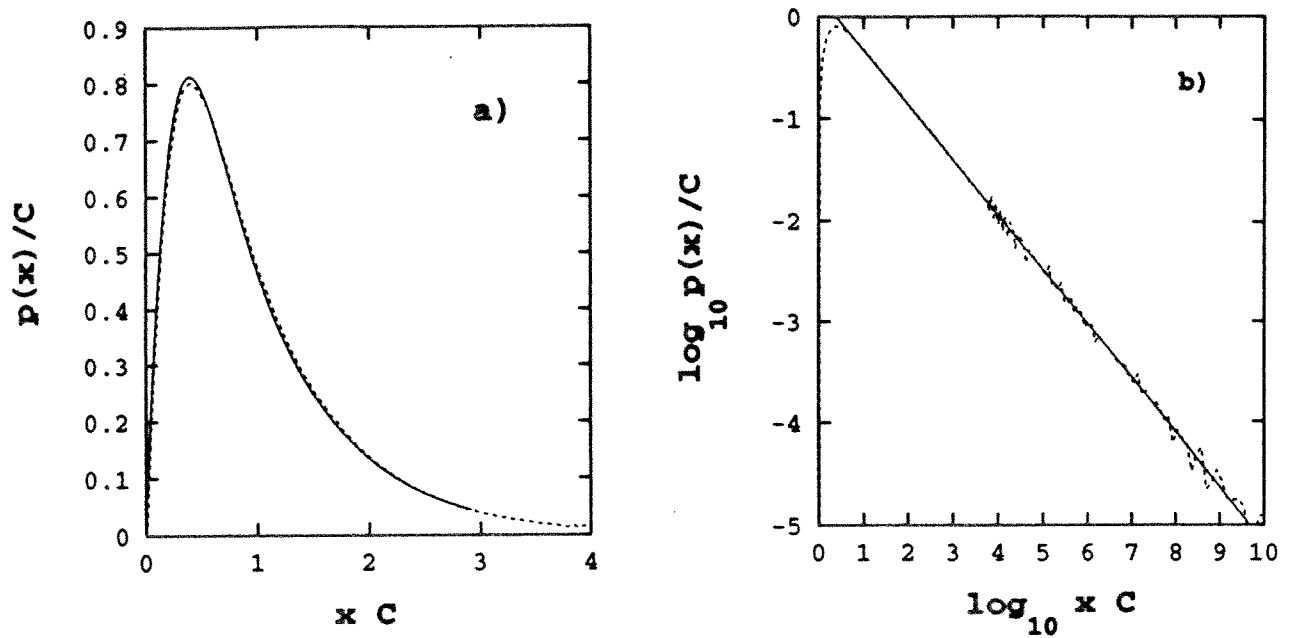


Figura 8.2: Histogramas (simulaciones) de la IPDF con un ritmo de ingreso $R = 0.0001$, suficientemente bajo como para que valga la aproximación de espacio continuo ($C = C_s \cong 0.0213$). a) Escala lineal. La curva llena corresponde a la implementación numérica del resultado (8.4). b) Escala logarítmica, aquí la recta es el ajuste lineal, que suministra los coeficientes en la ecuación (8.12).

igualmente distribuidas. Como no se puede probar esta hipótesis, hemos realizado extensas simulaciones a los fines de comparar detalladamente con los resultados en base a ella derivados. Para obtener una estadística todavía mejor, se aplicó este método a la reacción de aniquilación con un ingreso de partículas (“input”) a un ritmo constante. Puesto que en este caso se alcanza un régimen estacionario, se pudo construir histogramas con gran precisión que muestran que si la solución encontrada para la IPDF no es exacta, entonces es por lo menos una muy buena aproximación, prácticamente indistinguible de resultados de simulaciones. Una observación muy interesante que se deriva de este resultado puede formularse en la forma de un acertijo: Considere la reacción de polimerización de n -meros, A_n , limitada por difusión: Los polímeros difunden sobre la línea con un coeficiente de difusión que depende de sus tamaños y polimerizan a cada encuentro: $A_i + A_j \rightarrow A_{i+j}$. Inicialmente, todas las partículas son monómeros, A_1 . Este proceso codifica coalescencia y aniquilación simultáneamente [39]: Si no tenemos en cuenta el tamaño y consideramos a todos los polímeros como equivalentes, el proceso es análogo a coagulación, $A + A \rightarrow A$. Por otra parte, si observamos solamente polímeros con un número *impar* de monómeros, el proceso es equivalente a aniquilación, $A + A \rightarrow 0$. Imagine ahora que comenzamos este “proceso maestro” y observamos una foto del sistema a algún tiempo posterior. Hay polímeros de tamaño par e impar, aproximadamente en igual cantidad y aparentemente bien mezclados (no hay segregación en clusters de polímeros de tamaño par e impar). De nuestros resultados y discusiones en el capítulo 7 concluimos que las distancias entre pares de polímeros próximos vecinos son estadísticamente dependientes (estamos observando coalescencia). Pero si nuestra conjetura es cierta, la distancia entre polímeros próximos vecinos de tamaño impar (aniquilación) –un subconjunto finito de

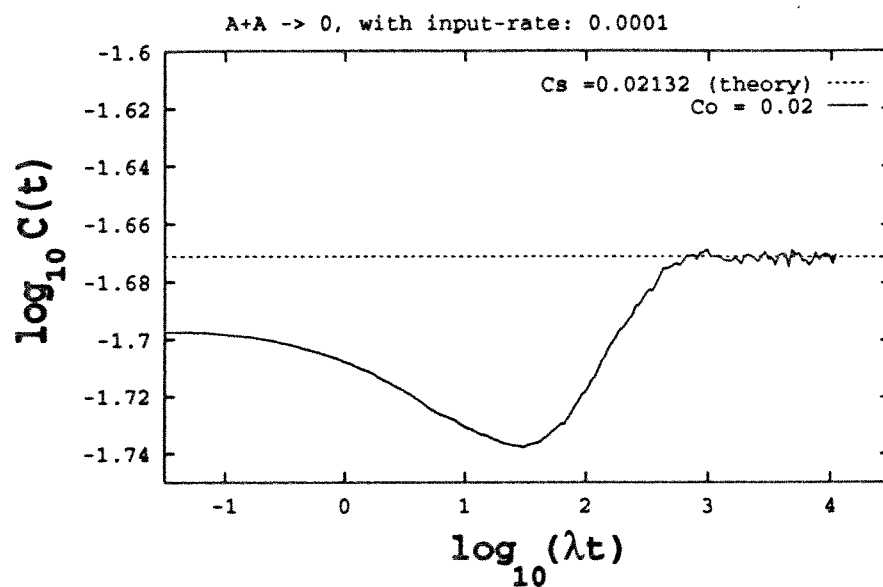


Figura 8.3: Idem Fig. (8.1), con $R = 0.0001$. $N(0) = 400$, $C_0 = 0.02$, 128 realizaciones: Acercamiento al valor estacionario de la concentración de partículas. Los datos corresponden a la misma simulación del histograma de la Fig. (8.2).

todos los polímeros— son estadísticamente independientes! Esto muestra que la distribución espacial de partículas, en estas reacciones, los ejemplos más simples de reacción difusión, es muy peculiar.

Capítulo 9

Cinética del modelo de Ising unidimensional: dinámica de Glauber.

El modelo cinético unidimensional de Ising consiste en una red de espines $s_i = \pm 1$, que interactúan ferromagnéticamente con sus próximos vecinos. El Hamiltoniano de este modelo es

$$H = -J \sum_i s_i s_{i+1} \quad (9.1)$$

En 1963 Glauber propuso un método para estudiar la cinética del modelo de Ising y su relajación al equilibrio [34]. En la dinámica de Glauber la evolución temporal está descrita por la siguiente Ecuación Maestra:

$$\frac{d}{dt} p(s_1, s_2, \dots; t) = \sum_i w(-s_i) p(s_1, s_2, \dots, -s_i, \dots; t) - p(s_1, s_2, \dots; t) \sum_i w(s_i) \quad (9.2)$$

donde $p(s_1, s_2, \dots; t)$ es la probabilidad de la configuración $\{s_1, s_2, \dots\}$ al tiempo t y $w(s_i)$ la probabilidad por unidad de tiempo de cambio de signo del espin s_i . Se incorpora la tendencia de cada espin de alinearse paralelo a sus próximos vecinos, a los fines de minimizar la energía modelando estos rates como una función que toma tres valores posibles:

$$w(s_i) = \begin{cases} \frac{1}{2}\lambda(1 - \alpha) & \text{si } \uparrow\uparrow\uparrow \text{ o } \downarrow\downarrow\downarrow \\ \frac{1}{2}\lambda & \text{si } \uparrow\uparrow\downarrow \text{ o } \downarrow\downarrow\uparrow \text{ o } \uparrow\downarrow\downarrow \text{ o } \downarrow\uparrow\uparrow \\ \frac{1}{2}\lambda(1 + \alpha) & \text{si } \downarrow\uparrow\downarrow \text{ o } \uparrow\downarrow\uparrow \end{cases} \quad (9.3)$$

lo cual se puede resumir en la forma:

$$w(s_i) = \frac{1}{2} \lambda \left[1 - \frac{1}{2} \alpha s_i (s_{i-1} + s_{i+1}) \right] \quad (9.4)$$

En palabras: el valor $\frac{1}{2}\lambda$ corresponde al caso en que los espines vecinos están antiparalelos, $s_{i-1} = -s_{i+1}$; por otra parte, cuando los dos espines vecinos están paralelos el uno al otro, el rate de transición toma el valor $\frac{1}{2}\lambda(1 - \alpha)$ para s_i paralelo a ellos o $\frac{1}{2}\lambda(1 + \alpha)$ para s_i antiparalelo a sus vecinos. Para favorecer la orientación paralela (antiparalela) debe ser α positivo, dando lugar a un modelo con tendencias ferromagnéticas (antiferromagnéticas). Se debe notar que en todo caso debe ser $|\alpha| < 1$.

El parámetro λ simplemente fija la escala de tiempo en la cual ocurren las transiciones, y no tiene análogo con el modelo de Ising en equilibrio. Al parámetro α por el contrario, habrá que determinarlo a partir del estado de equilibrio, en el cual se cumple:

$$\frac{p_i(-s_i)}{p_i(s_i)} = \frac{w(s_i)}{w(-s_i)} \quad (9.5)$$

$$= \frac{1 - \frac{1}{2}\alpha s_i(s_{i-1} + s_{i+1})}{1 + \frac{1}{2}\alpha s_i(s_{i-1} + s_{i+1})} \quad (9.6)$$

Por otra parte, cuando el modelo de Ising a alcanzado el equilibrio a temperatura T , la estadística de Maxwell-Boltzmann fija la relación entre dichas probabilidades:

$$\frac{p_i(-s_i)}{p_i(s_i)} = \frac{\exp[-(J/K_B T)s_i(s_{i-1} + s_{i+1})]}{\exp[(J/K_B T)s_i(s_{i-1} + s_{i+1})]} \quad (9.7)$$

Comparando la ecuación (9.6) con la (9.7), se obtiene

$$\alpha = \tanh(2J/k_B T) \quad (9.8)$$

9.0.1 Función de correlación:

Procediendo como en el tratamiento de la sección 7.2.2, Glauber mostró que la función de correlación:

$$G(r, t) = \langle s_0(t) s_r(t) \rangle \quad (9.9)$$

satisface la ecuación (para $r > 0$) (compare con ecuación (7.30)):

$$\frac{d}{dt}G(r, t) = -2\lambda G(r, t) + \lambda\alpha[G(r-1, t) + G(r+1, t)] \quad (9.10)$$

cuya solución exacta es

$$G(r, t) = \mu^r + e^{-2\lambda t} \sum_{n=1}^{\infty} [G(n, 0) - \mu^n][I_{r-n}(2\alpha\lambda t) - I_{r+n}(2\alpha\lambda t)] \quad (9.11)$$

donde $\mu = \tanh(J/k_B T)$. Obsérvese que para temperaturas $T > 0$, α es menor que 1, por lo tanto $G(r, t)$ decae exponencialmente a su valor de equilibrio μ^r .

9.1 La relación entre la cinética del modelo de Ising unidimensional y difusión-aniquilación

En esta sección estudiaremos el modelo de Ising unidimensional para distintas distribuciones iniciales de los espines. Hay dos tipos de dominios, aquellos con espines “up”, seguidos por dominios con espines “down”. En particular, para arreglos ferromagnéticos en los que inicialmente hay dominios cuyo tamaño tienen una distribución fractal $p(r) \sim r^{-1-\gamma}$, puede considerarse al arreglo de paredes entre dominios como un proceso de renovación fractal en el espacio. Por otra parte, considerando que la variable en cuestión es el tiempo, vemos que se puede traducir este arreglo en un proceso estocástico (o “ruido”) dicotómico: asociando el nivel ε del ruido con los espines “up” y el nivel $-\varepsilon$ con los espines “down”, tenemos la equivalencia mostrada en la fig. 9.1

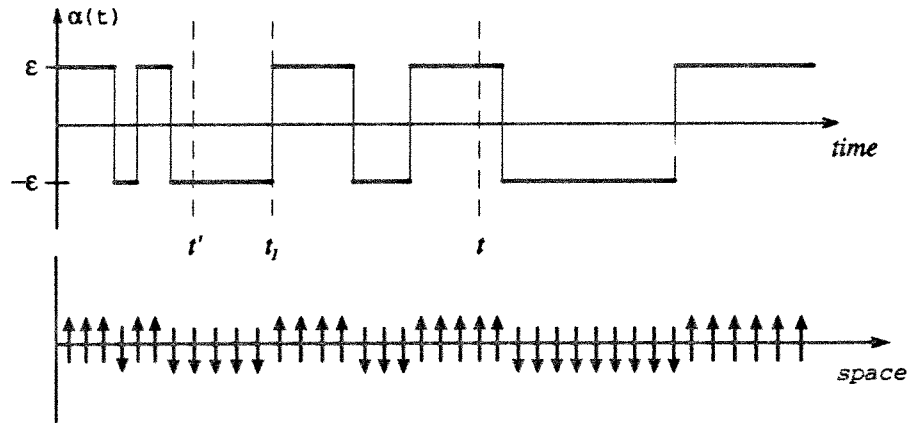


Figura 9.1: Realización de un proceso estocástico dicotómico: en su versión de ruido y en su versión de dominios de espines.

Observemos nuevamente el esquema de los ritmos de transición en la ecuación (9.3), focalizando ahora en la cinética de las *paredes* de los dominios. Consideremos además que los espines son los “bonds” entre los sitios de la red, pudiendo estar estos sitios libres u ocupados con a lo sumo una pared (considerada como una partícula A). Desde este punto de vista, la interpretación ahora es que con un ritmo igual a ...

$$w(s_i) = \begin{cases} \frac{1}{2}\lambda(1 - \alpha) & \text{se crean dos paredes contiguas: } 0 \rightarrow A + A, \text{ alrededor del bond (espin) } i, \\ \frac{1}{2}\lambda & \text{salta una pared (A) con igual prob. a uno de los sitios vecinos (difusión),} \\ \frac{1}{2}\lambda(1 + \alpha) & \text{desaparecen dos paredes próximas vecinas: (aniquilación: } A + A \rightarrow 0). \end{cases} \quad (9.12)$$

O sea, la dinámica de Glauber es isomorfa a la de aniquilación-difusión con un “input” de partículas: $A + A \rightarrow 0$, $0 \rightarrow A + A$, y con una WTD exponencial: $\psi(t) = \lambda \exp\{-\lambda t\}$.

En particular, a $T = 0$ es $\alpha = \mu = 1$, y la ecuación (9.4) o (9.12) toma la forma

$$w(s_i) = \lambda \left\{ 1 - \frac{1}{2} [\delta(s_i, s_{i-1}) + \delta(s_i, s_{i+1})] \right\} \quad (9.13)$$

Esta ecuación expresa que un espin que tiene uno de sus próximos vecinos del mismo signo y el otro de signo opuesto (es decir, una pared de dominio) tiene una probabilidad $1/2$ de cambiar su signo (difusión de la pared), mientras que un espin que tiene ambos vecinos del signo opuesto (dos paredes) cambiará su signo con probabilidad uno, eliminando las paredes (aniquilación de las dos paredes). De esta manera a temperatura cero el problema de Ising parece ser isomorfo al de aniquilación y difusión de paredes de dominios, sin "input".

A su vez, la ecuación (9.11) a $T = 0$ se reduce a

$$G(r, t) = 1 + e^{-2t} \sum_{n=1}^{\infty} [G(n, 0) - 1][I_{r-n}(2t) - I_{r+n}(2t)] \quad (9.14)$$

Para un estado inicial aleatorio con magnetización media por espin $\langle s \rangle = m_0$ y $G(r, 0) = m_0^2$ para $r \neq 0$, esta ecuación se reduce a

$$G(r, t) = 1 - e^{-2t} \sum_{n=1}^{\infty} [1 - m_0^2][I_{r-n}(2t) - I_{r+n}(2t)] \quad (9.15)$$

la cual se puede reescribir como

$$G(1, t) = 1 + e^{-2t}(1 - m_0^2)[I_0(2t) + I_1(2t)] \quad (9.16)$$

$$G(r, t) = 1 + e^{-2t}(1 - m_0^2)[I_0(2t) + I_1(2t) + 2 \sum_{n=1}^{r-1} I_n(2t)] \quad (9.17)$$

9.1.1 Decaimiento de la población de dominios a $T = 0$

La densidad promedio de paredes de dominios se puede obtener como [35]:

$$C(t) = [1 - G(1, t)]/2 \quad (9.18)$$

la cual es equivalente a la densidad de partículas en el problema $A + A \rightarrow 0$, ecuación (6.3) con $\lambda = 1$:

$$C(t) = C_0 e^{-2t}[I_0(2t) + I_1(2t)], \quad (9.19)$$

cuando $m_0 = 0$ tal que $C_0 = (1 - m_0^2)/2 = 1/2$.

Obsérvese que $m_0 = 0$ corresponde a una configuración inicial aleatoria en la cual cada espin independientemente de los demás, toma con igual probabilidad uno de sus dos estados "up" o "down", y por lo tanto corresponde a una concentración inicial $C_0 = 1/2$ de paredes de dominios. A tiempos largos resulta:

$$C(t) = \frac{1 - m_0^2}{2} (\pi t)^{-1/2} + \mathcal{O}(t^{-3/2}) \quad (9.20)$$

y el tamaño promedio de los dominios $\langle x(t) \rangle = 1/C(t)$ crece asintóticamente como

$$\langle x(t) \rangle = \frac{2}{1 - m_0^2} (\pi t)^{1/2} \quad (9.21)$$

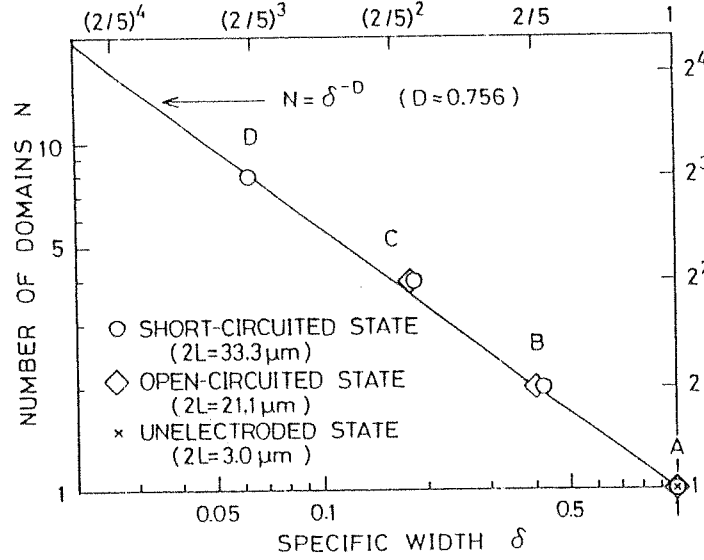


Figura 9.2: Medición de la distribución (acumulativa) del tamaño de dominios ferroeléctricos en el cristal KDP. Figura reproducida de ref.[69].

9.2 Evolución de la distribución del tamaño de dominios.

Con la interpretación de que a cada instante t la estructura de dominios constituye una la realización de un proceso estocástico dicotómico y disponiendo de su función de correlación $G(r, t)$, en esta sección estudiaremos la evolución temporal de la distribución del tamaño de dominios.

Este proceso estocástico dicotómico está caracterizado por una densidad de probabilidad para el tamaño x de los dominios $p(x, t)$, que juega el rol de la WTD $\psi(t)$ de la sección 5.1.

Consideremos, por simplicidad, el límite de espacio continuo.

Sea $p(x, t)$ la densidad de probabilidad del tamaño x de los dominios al tiempo t . Usando la ecuación (5.14) podemos relacionar estas dos funciones. Ahora $p(x, t)$ juega el rol del WTD $\psi(x)$, con t como parámetro, además hay que considerar el caso correspondiente a proceso de renovación de equilibrio, debido a la invariancia traslacional del modelo de Ising:

$$G(x, t) = 1 - \frac{2}{\langle x(t) \rangle} \mathcal{L}_v^{-1} \left\{ \frac{1 - p(v, t)}{v^2 [1 + p(v, t)]}; x \right\} \quad (9.22)$$

donde

$$p(v, t) = \int_0^\infty dx e^{-vx} p(x, t) \quad (9.23)$$

con

$$G(v, t) = \int_0^\infty dx e^{-vx} G(x, t) \quad (9.24)$$

y resolviendo para $p(v, t)$ resulta:

$$p(v, t) = \frac{1 - \frac{1}{2}\langle x(t) \rangle v[1 - vG(v, t)]}{1 + \frac{1}{2}\langle x(t) \rangle v[1 - vG(v, t)]} \quad (9.25)$$

9.2.1 Configuración inicial aleatoria:

Observando que a $T = 0$ la ecuación de evolución (9.10) es la versión discretizada de una ecuación de difusión unidimensional: $\partial G(x, t)/\partial t = (\lambda/2) \partial^2 G(x, t)/\partial x^2$, con condiciones de borde $G(0, t) = 1$ y $G(x, 0) = m_0^2$ para $x \neq 0$, la solución es:

$$G(x, t) = 1 - (1 - m_0^2) \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2} \frac{x}{\sqrt{t}}\right) \quad (9.26)$$

donde $\operatorname{erf}(z) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^z dy e^{-y^2}$. Su transformada de Laplace es

$$G(v, t) = \frac{1}{v} \left[1 - (1 - m_0^2) e^{v^2 t} \operatorname{erfc}(v\sqrt{t}) \right] \quad (9.27)$$

con lo cual resulta

$$p(v, t) = \frac{1 - \frac{1}{2}(1 - m_0^2)\langle x \rangle v e^{v^2 t} \operatorname{erfc}(v\sqrt{t})}{1 + \frac{1}{2}(1 - m_0^2)\langle x \rangle v e^{v^2 t} \operatorname{erfc}(v\sqrt{t})} \quad (9.28)$$

Observar que $p(v = 0, t) = 1$, garantizando la normalización a todo tiempo. Por otra parte, note que el tamaño medio de los dominios es una función del tiempo

$$\langle x \rangle = \langle x(t) \rangle = \int_0^\infty dx x p(x, t) \quad (9.29)$$

y por lo tanto debe cumplirse que $-\partial_v p(v, t)|_{v=0} = \langle x(t) \rangle$, lo cual genera la relación

$$\langle x(t) \rangle = (1 - m_0^2)\langle x(t) \rangle \quad (9.30)$$

de la cual sigue que esta interpretación sólo vale para $m_0 = 0$, lo cual es en efecto una condición necesaria para que la posición de las paredes de los dominios constituya un proceso de renovación en el espacio: un exceso de magnetización en una dirección significaría una densidad de probabilidad distinta para dominios con espines "up" que la correspondiente para dominios "down"¹. A partir de ahora consideraremos $m_0 = 0$.

Esta función es simplemente la inversa de la concentración al tiempo t :

$$\langle x(t) \rangle = 1/C(t) \quad (9.31)$$

la cual, para el caso particular acá considerado está dada por (9.19) con $D = 1/2$:

$$\langle x(t) \rangle = \frac{2 e^{2t}}{I_0(2t) + I_1(2t)} \quad (9.32)$$

¹El caso $m_0 \neq 0$ daría lugar a lo que se llama un "alternating renewal process" (ver Cox [10], pag.80), pero no será considerado en este trabajo.

Finalmente, de ecuaciones (9.28) y (9.32) obtenemos:

$$p(v, t) = \left[\frac{2e^{-2t}[I_0(2t) + I_1(2t)]}{ve^{v^2t}\text{erfc}(v\sqrt{t})} - 1 \right]^{-1} \quad (9.33)$$

En la fig. 9.3 mostramos los resultados de simulaciones para la densidad de probabilidad de la distancia entre partículas de la reacción $A + A \rightarrow 0$, comparado con nuestra teoría, ecuación (9.33), obteniendo la transformada de Laplace inversa en forma numérica.

9.2.2 Configuración inicial tipo “ferro”

Una situación “ferro” (es decir, ferromagnética o ferroeléctrica) puede ser modelada con una distribución de tamaños de dominios proporcional a una ley estable, ecuación (11.3). En particular, para que esta estructura “ferro” se manifieste se requiere $0 < \gamma < 2$, tal que el segundo momento de esta distribución diverja (todos sus momentos superiores también). Como ejemplo del caso $1 < \gamma < 2$, en la fig. (9.4) mostramos resultados de simulaciones en forma de histogramas para esta distribución obtenidos mediante simulaciones usando una distribución inicial $p(x, t = 0) = \gamma(1 + x)^{-1-\gamma}$, con $\gamma = 1.2$, comparados con los correspondientes a una distribución inicial aleatoria. Este es un caso con fluctuaciones infinitas para esta distancia alrededor de su valor medio $\langle x(t = 0) \rangle = 1/C_0$. A los fines de comparación se reproducen también los histogramas correspondientes a una distribución aleatoria, con $p(x, t = 0) = C_0 \exp(-C_0 x)$. Obsérvese que durante el transcurso de la reacción las distribuciones de tamaño de dominios son esencialmente distintas.

Mientras que en el caso de una distribución de máxima entropía de Boltzmann-Gibbs es $p(x, t = 0)$ exponencial y $p(x, t)$ conserva un decaimiento exponencial a todo tiempo, Fig.(11.4), para una distribución inicial tipo “ferro”, modelada como una distribución estable (de máxima entropía de Tsallis), ésta se conserva estable durante varias décadas de tiempo. Esto se aprecia mejor en el gráfico logarítmico, Fig. 9.5: recién en el límite asintótico, que surge más allá del tiempo alcanzado por las simulaciones, aparece una cola exponencial en esta distribución.

Nótese que la evolución del número de paredes de dominios por unidad de longitud, $C(t)$, es equivalente a la evolución de la concentración de partículas mostrada en la Fig.(11.4) del próximo capítulo.

En el caso en que $0 < \gamma < 1$ la distribución es fractal. Recientemente Ozaki² et. el. han descubierto que los dominios ferroeléctricos del cristal de fosfato de potasio bihidrogenado (KH_2PO_4) tienen una estructura fractal del tipo del conjunto de Cantor pentagonal [69]. La medición de la distribución (acumulativa) del tamaño de dominios, a lo largo de un eje del cristal, revela una dimensión fractal $\gamma = 0.756$, ver Fig.(9.2).

²Agradezco al Prof. Ozaki por suministrarme sus resultados experimentales

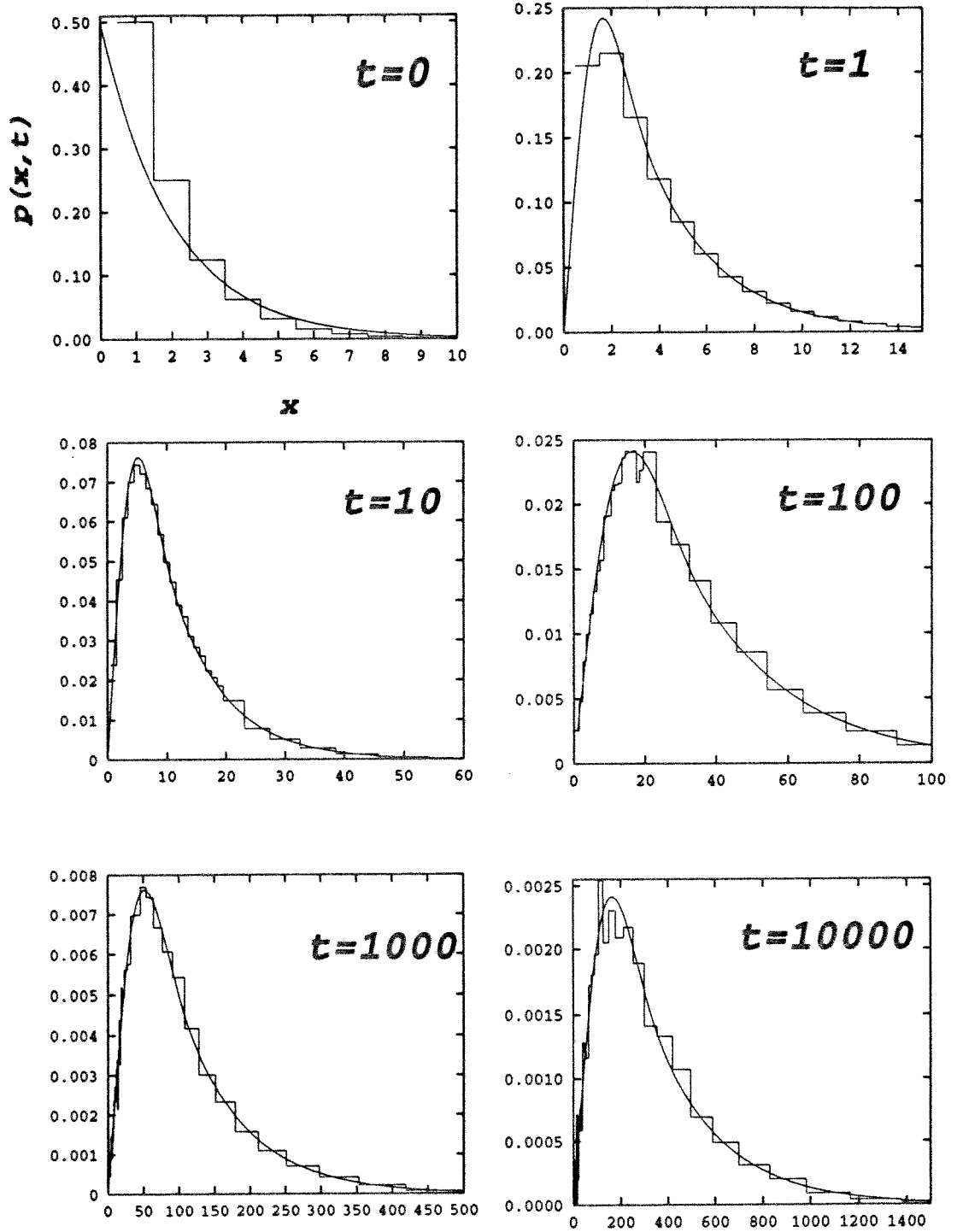


Figura 9.3: Simulación de la evolución de la densidad de probabilidad del tamaño x de dominios en el modelo de Ising. Inicialmente hay una densidad media $C_0 = N(0)/L = 1/2$ de paredes de dominio distribuidas al azar, es decir, el tamaño tiene distribución exponencial. Se tomaron condiciones de borde periódicas y $N(0) = 25000$ dominios (20 realizaciones). Las líneas continuas es el resultado teórico, (9.33).

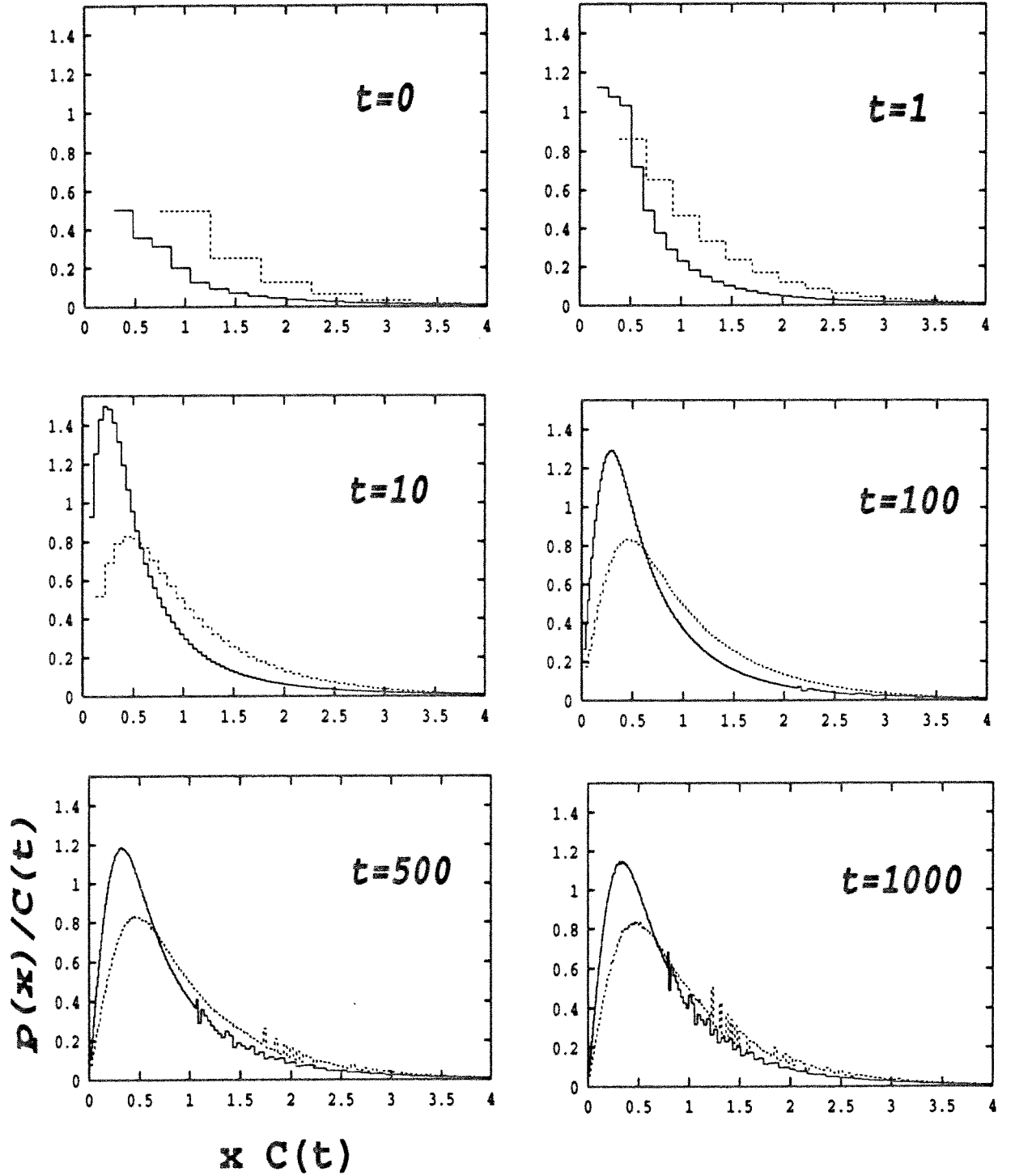


Figura 9.4: Histogramas obtenidos mediante simulación para el tamaño de los dominios: Comparación de una distribución inicial tipo “ferro” caracterizada por una $p(x, t=0) \sim x^{-1-\gamma}$, con $\gamma = 1.2$; Las líneas de trazos, a modo de comparación, corresponde a una distribución aleatoria: los mismos histogramas de la Fig. (9.3). Observe que a diferencia de esa última figura acá los ejes están reescalados.

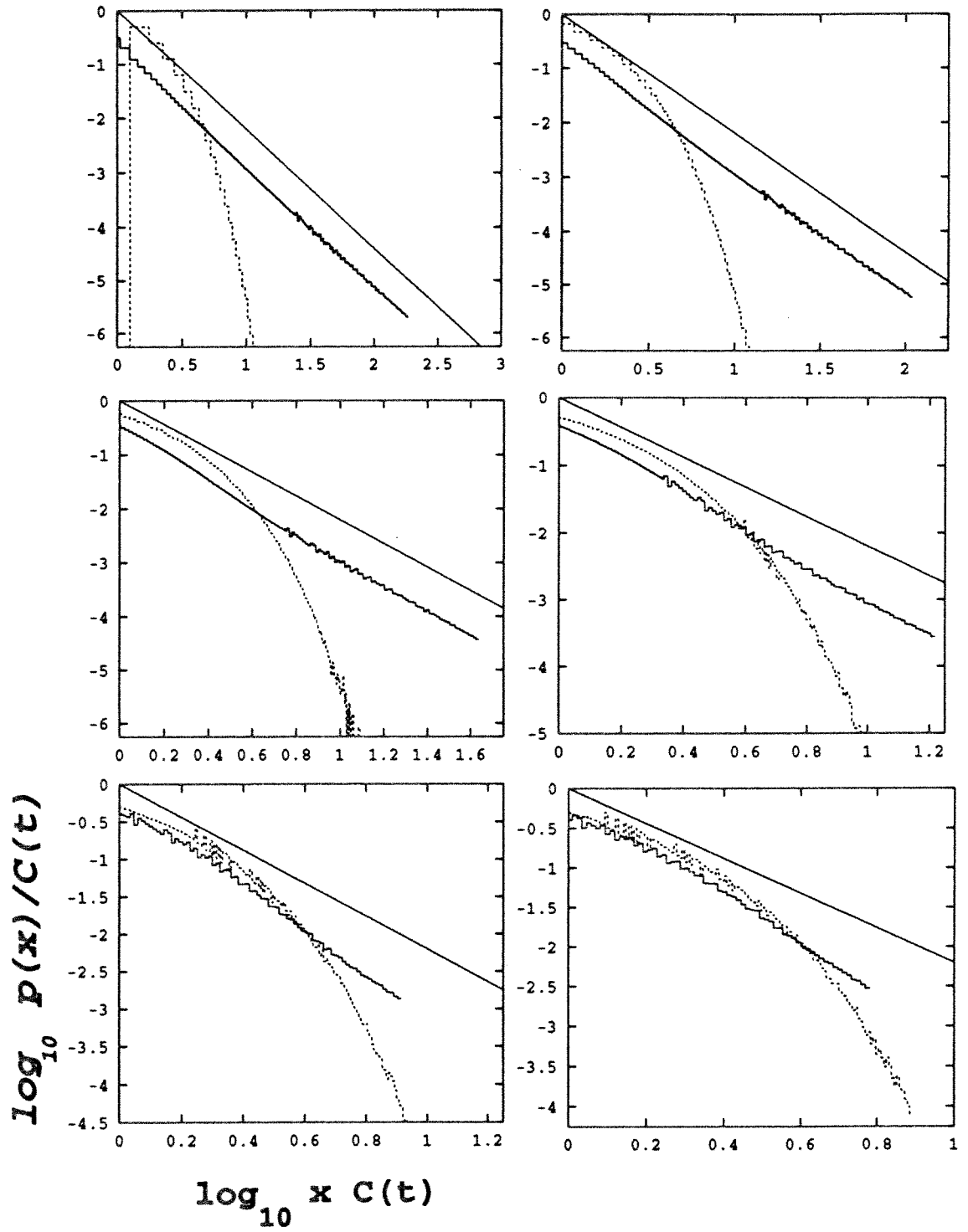


Figura 9.5: Los mismos histogramas de la Fig. 9.4, pero a escala logarítmica. La línea recta, a modo de referencia, tiene pendiente $-2.2 = -(1 + \gamma)$.

Capítulo 10

Estudio de coagulación y aniquilación en redes d -dimensionales

En este capítulo estudiaremos las reacciones de coagulación y aniquilación en redes de mayor dimensión, $d \geq 2$ (entero). Notablemente, a pesar de ser estos los ejemplos más sencillos de reacción-difusión, a diferencia de $d = 1$ no se conocen soluciones exactas. Aunque las leyes asintóticas son aproximadamente conocidas (ver ecuación (0.4)), no hay acuerdo acerca de las expresiones exactas de los factores que ellas involucran. En este capítulo obtendremos estas expresiones exactamente mediante un método, que llamamos de las “partículas fantasmas”.

10.1 El Método analítico.

Consideraremos un sistema de partículas que difunden en una red d dimensional, con un parámetro de red a . Como en el caso unidimensional estudiado en el capítulo anterior, las partículas realizan un RW de tiempo continuo (CTRW), con igual probabilidad de salto a sitios próximos vecinos (es decir, sin deriva), y con tiempo de espera entre saltos con distribución exponencial. De esta manera, el movimiento de cada partícula es puramente difusivo:

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 2dDt, \quad (10.1)$$

donde D es el coeficiente de difusión: $D = a^2\lambda/2d$. En lo sucesivo tomaremos $a = 1$.

La idea para resolver este problema en mayores dimensiones consiste en mapear estas reacciones en un proceso en el que el número inicial de partículas se conserva a lo largo del tiempo.

Sustituiremos este problema por otro, en el que el número de partículas permanece constante e igual al inicial, $N(0)$. En el nuevo problema, a cada encuentro de dos partículas se produce el siguiente cambio de *identidad* [94, 38]:

$$A + A \rightarrow \begin{cases} G + A & \text{para coagulación;} \\ G + G & \text{para aniquilación;} \end{cases} \quad (10.2)$$

$$G + A \rightarrow G + A; \quad (10.3)$$

$$G + G \rightarrow G + G. \quad (10.4)$$

De esta manera, después de un encuentro ambas partículas se transforman en “fantasmas” (G) o una de ellas se transforma en “fantasma” y la otra conserva su identidad, respectivamente. En este esquema cada partícula se comporta como si estuviera sola en la red: su movimiento no está afectado por las demás partículas. A cada encuentro de dos partículas A , la interacción se reduce a un cambio irreversible de identidad, como se indica en las ecuaciones (10.2)-(10.4).

Concentrémonos en un par típico de partículas (i, j) , situadas inicialmente en $\mathbf{r}_i$ y $\mathbf{r}_j$, con $\mathbf{r}_i \neq \mathbf{r}_j$ ¹. La probabilidad de que ellas se encuentren por primera vez en el intervalo de tiempo $(t, t + dt)$ está dado por $F_2(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i, t) dt$, donde $F_2(\mathbf{r}, t)$ está dado por la densidad de probabilidad del tiempo para alcanzar por primera vez el sitio $\mathbf{r}$ para un “random walker” que inicialmente estaba situado en el origen, y cuya evolución reproduce el *movimiento relativo* de las dos partículas (i, j) . Esta función es la extensión a mayores dimensiones de la densidad de probabilidad $F_2(\mathbf{r}, t)$ introducida en la sección 6.2.

Si el WTD de cada partícula es exponencial, entonces al CTRW correspondiente al movimiento relativo de dos partículas tendrá también un WTD exponencial, con un tiempo de pausa mitad:

$$\text{WTD del movimiento relativo} = 2\lambda e^{-2\lambda t} = \mathcal{L}^{-1}\{\psi(u/2)\}. \quad (10.5)$$

Para el sistema de muchas partículas, tenemos que considerar el movimiento de cada partícula i respecto a toda otra, j . La probabilidad de que cualesquiera dos partículas del sistema completo se encuentren por primera vez en el instante $(t, t + dt)$ es

$$\mathcal{F}(t) dt = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} F_2(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i, t) dt, \quad (10.6)$$

donde $\mathbf{r}_k$ es la posición de la partícula k a $t = 0$. Cuando un par se encuentra por primera vez, el número de partículas cambia *si el encuentro es del tipo* (10.2). La probabilidad de que un encuentro sea de ese tipo será una complicada función del tiempo, digamos $\Lambda(t)$, que luego calcularemos en forma aproximada. En términos de estas funciones, es posible escribir la siguiente ecuación de evolución para el número de partículas

$$N(t) - N(t + dt) = \epsilon \Lambda(t) \mathcal{F}(t) dt, \quad (10.7)$$

donde $N(t)$ es el número de partículas A al tiempo t . Estamos suponiendo que el intervalo de tiempo $dt \rightarrow 0$, y es suficientemente pequeño como para despreciar la probabilidad de encuentro de más de un par de partículas en el intervalo $(t, t + dt)$.

Esta ecuación se puede reescribir en la forma

$$\frac{d}{dt} \mathcal{N}(t) = -\Lambda(t) \kappa(t), \quad (10.8)$$

donde hemos definido la concentración al tiempo t relativa a la concentración inicial C_0 , como $\mathcal{N}(t) = N(t)/N(0)$, y

$$\kappa(t) \equiv \epsilon \frac{1}{N(0)} \mathcal{F}(t) = \frac{\epsilon}{2N(0)} \sum_i \sum_{j \neq i} F_2(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i, t), \quad (10.9)$$

es el ritmo total de primeros encuentros, es decir, para el sistema completo.

¹No admitimos más que una partícula por sitio al comienzo de la reacción, pues se supone que la reacción tiene lugar instantáneamente

Calcular exactamente la probabilidad $\Lambda(t)$ puede ser tan complicado como obtener exactamente la solución del problema original. Sin embargo, con este esquema hemos simplificado un poco el problema, por cuanto identificamos, por un lado, un ritmo $\kappa(t)$ que sí se podrá calcular exactamente, y por el otro, una probabilidad $\Lambda(t)$ que se podrá aproximar en términos de funciones de correlación espacial.

En el caso en que las partículas estén ubicadas inicialmente al azar, con una probabilidad de ocupación C_0 en cada sitio, es conocido que la evolución de $N(t)$, en este sistema de una sola especie, no se ve muy afectada por las fluctuaciones locales en la concentración de partículas [61]. Entonces, en la aproximación más baja, es

$$\Lambda(t) \approx \left[\frac{N(t)}{N(0)} \right] \left[\frac{N(t) - 1}{N(0)} \right] \cong \left[\frac{N(t)}{N(0)} \right]^2 = \mathcal{N}^2(t). \quad (10.10)$$

Se puede demostrar [240], introduciendo funciones de correlación de las posiciones de las partículas, que el próximo término en este desarrollo de $\Lambda(t)$ como función de $\mathcal{N}(t)$ es de orden $\mathcal{N}^4(t)$. Entonces, puesto que $\mathcal{N}(t) < 1$ y es una función monótonamente decreciente, a tiempos largos esta aproximación, (10.10), tiende a ser la expresión exacta para $\Lambda(t)$. La ecuación de evolución, en esta primer aproximación, se convierte en

$$\frac{d}{dt} \mathcal{N}(t) \cong -\kappa(t) \mathcal{N}^2(t), \quad (10.11)$$

cuya solución es

$$\mathcal{N}(t) = \frac{1}{1 + \Xi(t)}, \quad (10.12)$$

con

$$\Xi(t) \equiv \int_0^t \kappa(t') dt'. \quad (10.13)$$

10.1.1 Solución analítica para una distribución inicial homogénea de partículas.

De acuerdo a la discusión anterior, $\kappa(t)$ tiene que ser calculado en base al movimiento relativo de dos partículas, promediado sobre las distancias iniciales de todos los pares. En vez de sumar sobre partículas es conveniente sumar sobre todos los sitios de la red $\mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_d)$, introduciendo una función "indicador":

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{si hay una partícula en el sitio } \mathbf{r} \text{ a } t=0, \\ 0 & \text{si hay una partícula en el sitio } \mathbf{r} \text{ a } t=0. \end{cases} \quad (10.14)$$

Notar que $\sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) = N(0)$, y $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = C_0$. De esta manera, la ecuación (10.6) es

$$\mathcal{F}(t) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}') F_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t), \quad (10.15)$$

donde la suma ahora es sobre todos los *sitios* de la red. Así,

$$\kappa(t) = \frac{\epsilon}{2} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} \rho(\mathbf{r}) F_2(\mathbf{r}, t). \quad (10.16)$$

Para una distribución inicial homogénea de partículas, cada sitio está inicialmente ocupado con probabilidad C_0 . En este caso, la suma se simplifica en la forma:

$$\kappa(t) = \frac{\epsilon}{2} C_0 \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} F_2(\mathbf{r}, t). \quad (10.17)$$

Sea $R(\mathbf{r}, t)dt$ la probabilidad, para una partícula inicialmente situada en el origen, de alcanzar el sitio $\mathbf{r} = (r_1, \dots, r_d)$ —no necesariamente por primera vez— dentro del intervalo de tiempo $(t, t + dt)$. En la representación de Laplace, para un RW sin arrastre en una red d -dimensional, está dada por (2.37):

$$R(\mathbf{r}, u) = \mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z = \psi(u)) \quad (10.18)$$

donde $\mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z)$ es la función de Green correspondiente a la red que se use. Para fijar ideas y para facilitar la comparación con simulaciones consideraremos sólo redes (hiper)cúbicas simples, para las cuales $\mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z)$ está dada por la ecuación (2.19).

Para el caso unidimensional la expresión de $R(\mathbf{r}, u)$ se reduce a la forma ya derivada en sección 6.2, ecuación (6.16).

Sea $F(\mathbf{r}, t)$ la función de densidad de probabilidad para el tiempo t en el cual el sitio $\mathbf{r}$ es alcanzado por primera vez. Usando los resultados de la sección 2.4.3, en la representación de Laplace se puede obtener como

$$F(\mathbf{r}, u) = \frac{R(\mathbf{r}, u)}{R(\mathbf{0}, u)} \quad ; \quad \text{si } \mathbf{r} \neq \mathbf{0}. \quad (10.19)$$

Consideremos ahora el movimiento relativo de dos partículas. La función de densidad de probabilidad $F_2(\mathbf{r}, t)$, para el tiempo del primer encuentro, está dado por ecuaciones (10.19) y (10.18), reemplazando $\psi(t)$ por $2\lambda e^{-2\lambda t}$. En la representación de Laplace esto corresponde a reemplazar u por $u/2$, es decir $F_2(\mathbf{r}, u) = F(\mathbf{r}, u/2)$.

La expresión (10.17) se puede calcular en la siguiente forma:

$$\kappa(t) = \frac{\epsilon}{2} C_0 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\sum_{\mathbf{r}} R(\mathbf{r}, u/2) - R(\mathbf{0}, u/2)}{R(\mathbf{0}, u/2)} \right\}. \quad (10.20)$$

Teniendo en cuenta la representación en Fourier (2.38), la suma se reduce a particularizar esta representación en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$:

$$\sum_{\mathbf{r}} R(\mathbf{r}, u/2) = R(\mathbf{k} = \mathbf{0}, u/2) = \frac{1}{1 - \psi(u/2)}, \quad (10.21)$$

resultando

$$\kappa(u) = \frac{\epsilon C_0}{2} \left[\frac{1}{[1 - \psi(u/2)]R(\mathbf{0}, u/2)} - 1 \right]. \quad (10.22)$$

Llevado a (10.13) y (10.12), obtenemos finalmente

$$\mathcal{N}(t) = \left[1 - \frac{\epsilon C_0}{2} + \frac{\epsilon C_0}{2} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u[1 - \psi(u/2)]R(\mathbf{0}, u/2)} \right\} \right]^{-1}, \quad (10.23)$$

para todo tipo de red y en cualquier dimensión $d \geq 2$.

10.1.2 El rol de la función $S(t)$: Número medio de sitios distintos visitados hasta el tiempo t .

El comportamiento asintótico dado por la ecuación (0.4) puede ser obtenido a partir del número medio de sitios distintos visitados por un “random-walker”, $S(t)$. En efecto, en el marco del método de Smoluchowsky [56], considerando la sobrevivencia de “random-walkers” independientes en presencia de una única trampa, se puede mostrar que [49, 57, 58, 59]

$$C(t) \sim 1/S(t) \quad (10.24)$$

debe ser una aproximación para cualquier dimensión espacial. Resultados de simulaciones de Monte Carlo [168] están de acuerdo con esta conjetura, pero no existe una demostración analítica. Note que $S(t)$ contiene información sobre la dinámica de una *única* partícula, mientras que de la solución exacta para $d = 1$ hemos aprendido que la información relevante para la cinética de la reacción involucra el movimiento relativo de *dos* partículas. En efecto, en la ecuación (6.21) se ve que la concentración de partículas a lo largo de la reacción está dada por el valor medio de la probabilidad de sobrevivencia de un único *par* de partículas.

En esta sección vamos a reescribir el resultado anterior en términos del número medio de sitios distintos visitados por una partícula, $S(t)$. Sea S_n la misma función para argumento discreto, o sea como función del número de pasos n , y sea $P_n(\mathbf{r})$ la probabilidad de encontrar el “random walker” —inicialmente situado en el origen— en el sitio $\mathbf{r}$ al n -ésimo paso. Como es bien conocido [64], las funciones generatrices $S(z) = \sum_0^\infty z^n S_n$ y $\mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z) = \sum_0^\infty z^n P_n(\mathbf{r})$ están relacionadas en la forma

$$S(z) = \frac{1}{(1-z)^2 \mathcal{P}_d(\mathbf{0}, z)}. \quad (10.25)$$

En la representación de Laplace de tiempo continuo, ésto corresponde a [85]

$$S(u) = \frac{1 - \psi(u)}{u} S(z = \psi(u)) = \frac{1}{u [1 - \psi(u)] R(\mathbf{0}, u)}. \quad (10.26)$$

Teniendo en cuenta (2.37) obtenemos

$$R(\mathbf{0}, u) = \frac{1}{u [1 - \psi(u)] S(u)}.$$

Reemplazando esta expresión en el resultado (10.23), obtenemos finalmente

$$\mathcal{N}(t) = \frac{1}{1 + \mathcal{L}^{-1}\{\kappa(u)/u\}} = \frac{1}{1 - \frac{\epsilon}{2} C_0 + \frac{\epsilon}{2} C_0 S(2t)}. \quad (10.27)$$

Al igual que en el caso unidimensional, aquí insistimos en hacer notar que el factor 2 en el argumento de S surge del hecho de que, como en el caso unidimensional [39, 40, 53], esta solución involucra el movimiento relativo de un *par* de partículas.

De esta manera hemos conseguido demostrar la relación (10.24), y a su vez la hemos corregido al determinar el coeficiente en el argumento de $S(t)$ y los prefactores. De (10.27) la expresión exacta a tiempos largos es

$$C(t) \sim \frac{2}{\epsilon C_0} \frac{1}{S(2t)} \quad (10.28)$$

El número medio de sitios distintos visitados por un “random walker” hasta el tiempo t , $S(t)$, a merecido el estudio de muchos autores [1, 23, 84, 85, 59, 24, 65, 66, 67, 68, 106]. Para redes de dimensión entera, el comportamiento asintótico es conocido *exactamente*:

$$S(t) \sim \begin{cases} \sigma(8\lambda t/\pi)^{1/2} & \text{para } d = 1 \\ \pi\sigma^2(\lambda t)/\ln(\lambda t) & \text{para } d = 2 \\ (\lambda t)/\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, z = 1) & \text{para } d = 3 \end{cases} \quad (10.29)$$

donde $\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, z = 1)$ es la integral de la red, ecuación (2.23), la cual es un número característico de la red y su dimensión.

10.2 Reacciones en $d = 2$ con distribución inicial homogénea de partículas

10.2.1 Introduction

Dedicaremos esta sección a la dimensión crítica $d = 2$, donde el efecto de la discretización del espacio todavía no está bien entendido. Algunos métodos analíticos [32, 98, 99] para el decaimiento asintótico de partículas dan:

$$C(t) \sim \frac{\ln t}{t}, \quad (10.30)$$

aunque con otros esquemas en la red se obtiene [53, 54, 55]

$$C(t) \sim t^{-1}. \quad (10.31)$$

Mientras algunos resultados de simulaciones numéricas [49, 50, 51] parecen coincidir con la ecuación (10.30), en otros experimentos de Monte Carlo [52] los autores ajustan los resultados con una ley en forma de potencia $C(t) \sim t^{-\alpha}$, y encuentran que a medida que el tiempo se incrementa α parece acercarse a un valor límite $\alpha_\infty \leq 1$.

10.2.2 Evolución del número de partículas

En vez de usar $S(t)$ procederemos directamente implementando la ecuación (10.23). Usando el resultado (2.17), esta ecuación toma la forma

$$\mathcal{N}(t) = \left[1 - \frac{\epsilon}{2}C_0 + \frac{\epsilon}{2}C_0 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u^2} \frac{2\lambda + u}{2/\pi K[\frac{2\lambda}{2\lambda+u}]} \right\} \right]^{-1}, \quad (10.32)$$

donde $K(z)$ es la integral elíptica completa de *primer* tipo [72] y C_0 es la concentración inicial. La transformada inversa indicada no puede calcularse exactamente. Sin embargo, la función a antitransformar satisface las hipótesis del teorema Tauberiano en la versión de la ref. [73], tanto para $u \rightarrow 0$ como para $u \rightarrow \infty$. Por lo tanto se puede obtener la forma exacta de la antitransformada para $t \rightarrow \infty$ y $t \rightarrow 0$ respectivamente. En ambos casos resulta la siguiente expresión para $\mathcal{N}(t)$:

$$\mathcal{N}(t) \cong \left[1 - \frac{\epsilon}{2}C_0 + \frac{\epsilon}{2}C_0 \frac{(1 + 2\lambda t)}{\frac{2}{\pi} K(\frac{2\lambda t}{1+2\lambda t})} \right]^{-1} \quad (10.33)$$

Hemos verificado que esta expresión coincide exactamente con la transformada de Laplace inversa a tiempos cortos y tiempos largos. Además se puede inferir que es una muy buena aproximación de interpolación para tiempos intermedios. Esto también se verifica por comparación con el cálculo numérico.

En particular, para tiempos grandes, resulta

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(t) &\cong \left[1 - \frac{\epsilon}{2}C_0 + \frac{\epsilon}{2}C_0 \frac{1 + \tau}{\frac{2}{\pi} \ln[4(1 + \tau)/\sqrt{1 + 2\tau}]} \right]^{-1} \\ &\sim \frac{2}{\pi \epsilon C_0} \frac{\ln(8\tau)}{\tau}; \tau = 1 + 2\lambda t = 1 + 8Dt. \end{aligned} \quad (10.34)$$

en coincidencia con las ecuaciones (10.27,10.38).

Una comparación detallada del resultado (10.34) con los resultados de simulación requiere la consideración de los factores de la variable temporal. En efecto, la función $\ln(ct) = \ln c + \ln t$ hace que los valores de c y t sean igualmente relevantes aunque difieran en algunos órdenes de magnitud.

10.2.3 El ritmo de reacción, $\kappa(t)$, para una red cuadrada.

De las ecuaciones (10.22) y (2.17) obtenemos

$$\kappa(t) = \frac{\epsilon}{2} C_0 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{2\lambda + u}{u \frac{2}{\pi} K(\frac{2\lambda}{2\lambda+u})} - 1 \right\}, \quad (10.35)$$

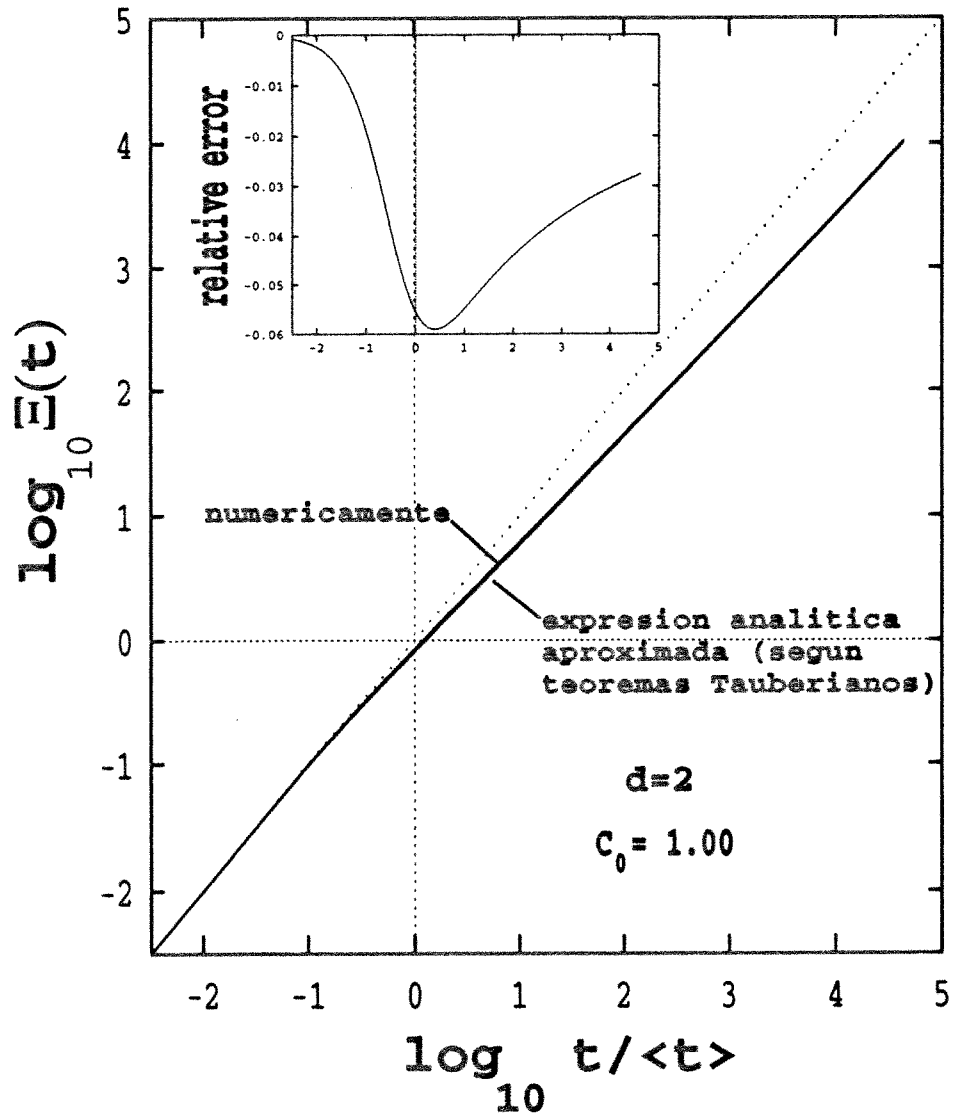


Figura 10.1: Comparación de la ecuación (10.36) con la transformada inversa de Laplace de $\Xi(u)$, ecuación (10.36). Las dos curvas caen tan próximas, que son difíciles de distinguir. El gráfico interno muestra la diferencia relativa. La línea de punto, a modo de referencia, es una recta de pendiente igual a uno.

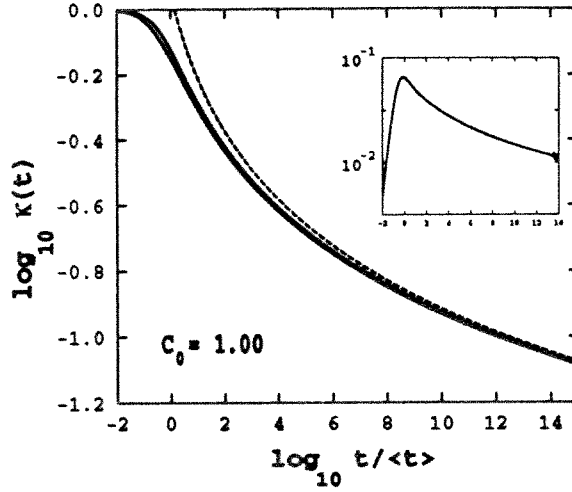


Figura 10.2: La reactividad dependiente del tiempo, $\kappa(t)$, para una red cuadrada. La línea de trazos muestra la forma asintótica, (10.37). El gráfico interno, que muestra la diferencia relativa, está también en escala logarítmica a los fines de poner de manifiesto la coincidencia a tiempos largos.

No es posible obtener exactamente la transformada inversa de Laplace de $\kappa(u)$. Sin embargo, a partir de teoremas Tauberianos podemos inferir el comportamiento a tiempos largos y cortos de su integral, ecuación (10.13),

$$\Xi(t) \approx \frac{\epsilon}{2} C_0 \left[\frac{(1 + 2\lambda t)}{\frac{2}{\pi} K(\frac{2\lambda t}{1+2\lambda t})} - 1 \right] \quad \text{exactamente para } t \rightarrow \infty \text{ y } t \rightarrow 0. \quad (10.36)$$

Notablemente, esta expresión coincide satisfactoriamente con la transformada inversa de Laplace numérica a lo largo de todo el dominio temporal, con un error máximo inferior al 6% cerca de $t \sim \langle t \rangle$ (ver Fig. 10.1).

Además, de la definición de $\kappa(t)$, ecuación (10.9) o (10.17), es fácil ver que $\kappa(t \rightarrow 0) = \epsilon \lambda C_0$; $\lambda = 2dD = 4D$. Para tiempos intermedios hemos verificado que la derivada de la expresión para $\Xi(t)$ en ecuación (10.36) es una buena aproximación, la cual a tiempos largos coincide con la forma predicha por la versión de Karamata del teorema tauberiano [75]),

$$\kappa(t) \cong \frac{\epsilon}{2} \frac{C_0}{\frac{2}{\pi} K(x)} \left[8D - x \frac{K'(x)}{K(x)} \right] \cong \begin{cases} \frac{\epsilon}{2} 8DC_0 [1 - 32Dt] & \text{para } t \rightarrow 0 \\ \frac{\epsilon}{2} 8\pi DC_0 / \ln(64Dt) & \text{para } t \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (10.37)$$

donde $x = 4Dt/(1 + 4Dt)$, ver Fig. 10.2.

10.2.4 Comparación con simulaciones en la red cuadrada.

Hemos realizado simulaciones para la reacción $A + A \rightarrow A$ en la red cuadrada. La unidad de longitud está dada por la distancia entre sitios, tomada igual a uno a lo largo de todo este trabajo. La simulación comienza generando los tiempos de espera para el primer paso de cada partícula, según la WTD exponencial $\psi(t) = \lambda \exp(-\lambda t)$. Luego se escoge el mínimo de estos $N(0)$ tiempos, digamos t , y

se mueve la partícula a la que corresponde este tiempo a alguno de sus cuatro vecinos, elegidos al azar con igual probabilidad. Si el sitio elegido tenía una partícula, la partícula que llega se saca del sistema, quedando $N(t) = N(0) - 1$ partículas restantes. El proceso se repite buscando el mínimo de estos $N(t)$ tiempos. Si no había ninguna partícula en la nueva posición, se genera un nuevo tiempo de espera para la partícula que salta, con la misma distribución $\psi(t)$, y el proceso se repite buscando el mínimo de los $N(0)$ tiempos. Observe que la simulación sigue la *superposición* de $N(t)$ procesos de renovación. En la Fig. 10.3 mostramos simulaciones comparadas con la teoría. A la izquierda, promedio sobre 114

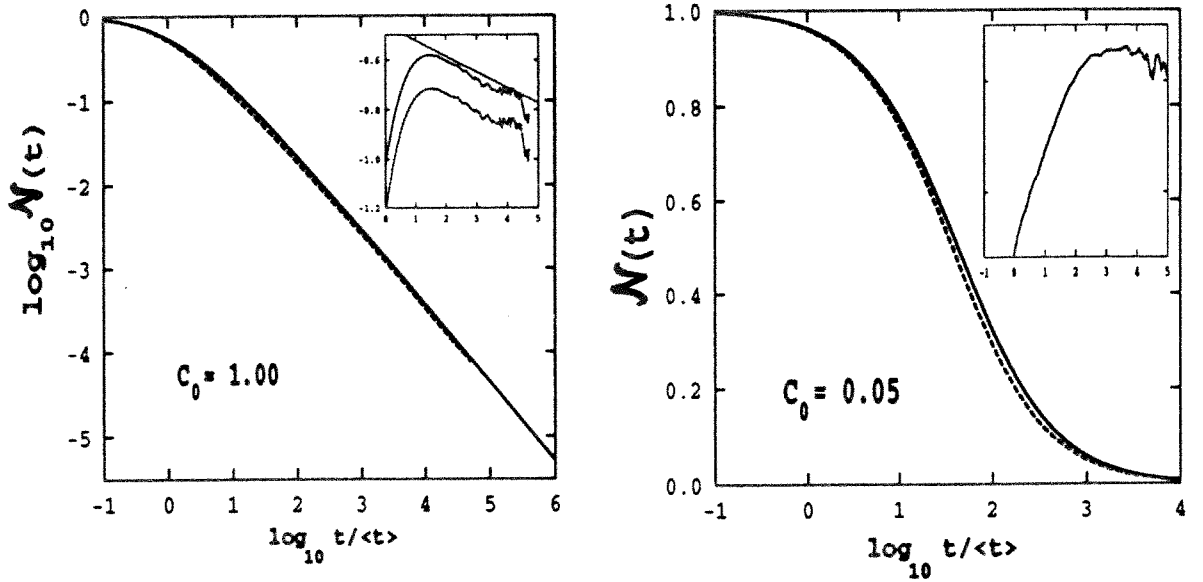


Figura 10.3: Izquierda:Decaimiento del número relativo de partículas, $N(t) = N(t)/N(0)$ para coagulación, con una distribución inicial de una partícula por sitio. Las líneas llenas corresponden a nuestro resultado analítico. Para $t < 10^4 \langle t \rangle$ obtenido como anti-transformada de Laplace de (10.32), mientras para $t > 10^4 \langle t \rangle$ de las ecuaciones (10.27,10.38). Las líneas de trazos son los resultados de simulaciones en una red cuadrada de 300×300 sitios. Cuadro interno: evolución de la diferencia relativa entre teoría y simulaciones. Las líneas llenas corresponden a usar la expresión (10.32) y la línea de trazos a usar (10.33). La línea recta de puntos (a los fines de referencia) tiene pendiente -0.059 . Derecha: Para la misma reacción con $C_0 = 0.05$ en una red de 1120×1120 sitios, $N(t)$ a escala lineal.

realizaciones para una concentración inicial $C_0 = 1$). A la derecha, con una distribución inicial aleatoria con una probabilidad de ocupación de cada sitio $C_0 = 0.05$. El cuadro interior muestra en un gráfico $\log_{10} - \log_{10}$, la diferencia relativa entre simulaciones, $C^{MC}(t)$, y teoría, ecuación (10.32), calculada como $|C(t) - C^{MC}(t)|/C^{MC}(t)$. Vemos que la aproximación al decaimiento predicho a tiempos largos es muy lenta.

En la Fig. 10.4 mostramos, como curvas superpuestas, la evolución de $C(t)$ para tres concentraciones iniciales. Por último, para verificar estos resultados también para aniquilación, en la Fig. 10.5 presentamos comparación con la teoría para dos valores de C_0 .

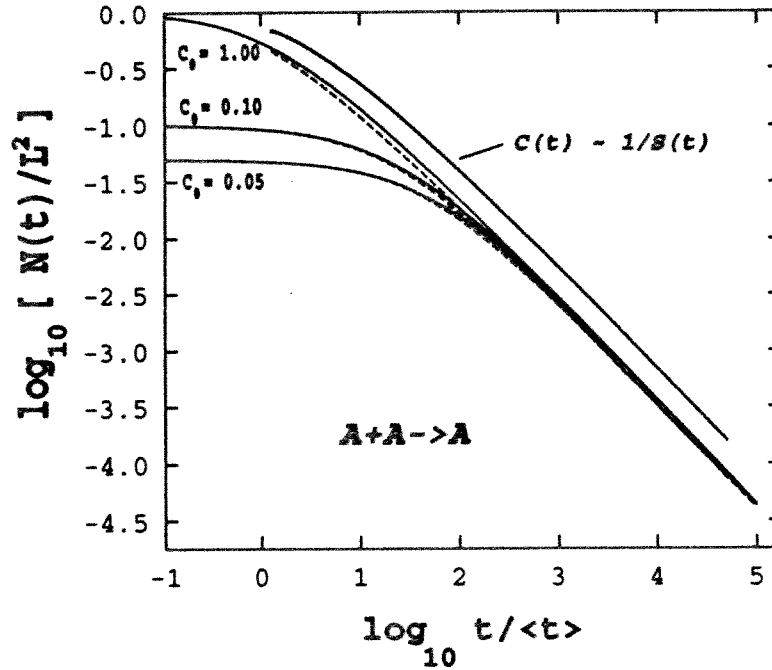


Figura 10.4: A los fines de comparación, las mismas curvas de la Fig. 10.3 en un mismo gráfico para la concentración de partículas, $C(t)$. La curva superior muestra la función $C(t) = 1/[1 + C_0 S(t)]$, propuesta como solución para esta reacción en ref. [59].

10.2.5 La función $S(t)$ en $d = 2$.

Obsérvese que nuestro tratamiento analítico ofrece expresiones exactas a tiempos cortos y largos. Sin embargo, la aproximación al asintótico de tiempos largos es tan lenta que resulta difícil verificarla mediante comparación con simulaciones. Esta aproximación “lenta” al asintótico (típicamente gobernada por una función logaritmo) es una característica del espacio de dos dimensiones. Para ilustrar esto, en esta subsección estudiaremos con mayor detalle la función $S(t)$ para una red cuadrada, puesto que, como se demostró en la sección anterior, el número de partículas está gobernado a tiempos largos por esta función.

Para $d = 2$ Henyey y Seshadri realizaron un estudio detallado del número medio de sitios distintos visitados por un “random walker” [65]; derivando el siguiente comportamiento a tiempos largos:

$$S(2t) \approx h(b\tau) \left[\frac{\ln(b\tau)}{a\tau} \right] \left[1 + \mathcal{O}(\tau^{-1}) \right], \quad (10.38)$$

con $\tau = 8Dt = 2\lambda t = 2t/\langle t \rangle$, donde $\langle t \rangle = 1/\lambda$ es el $\langle t \rangle$ entre pasos consecutivos de una única partícula, $(a, b) = (\pi, 8)$, $(\frac{2\pi}{\sqrt{3}}, 12)$ y $(\frac{4\pi}{3\sqrt{3}}, 12)$ para redes cuadradas, triangulares y hexagonales respectivamente

$$h(b\tau) = \sum_{j=0}^{\infty} \left(-\frac{1}{\ln(b\tau)} \right)^j \frac{\partial^j}{\partial \beta^j} \frac{1}{\Gamma(\beta)} \Big|_{\beta=1} \quad (10.39)$$

es una función tal que $h(b\tau \rightarrow \infty) = 1$. Sin embargo, este valor asintótico se alcanza muy lentamente. Por ejemplo, para $t = 10^5 \langle t \rangle$ aún representa una corrección del 3%, mientras a $t = 10^{16} \langle t \rangle$ todavía

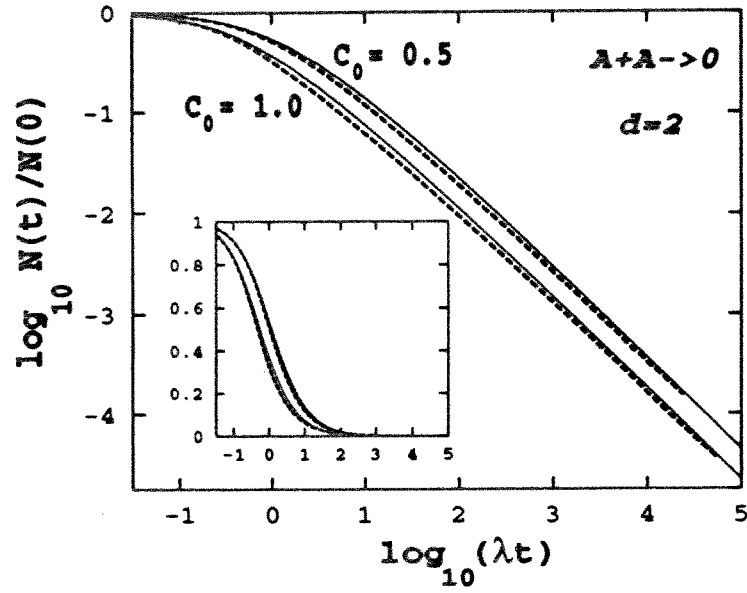


Figura 10.5: Idem. 10.3, para la reacción de aniquilación. $C_0 = 0.05$ en una red de 1120×1120 sitios, $N(t)$ a escala lineal.

difiere de 1 en un 1% (ver Fig.(10.6)). Por lo tanto, de (10.28) sigue que el acercamiento al asintótico (10.34) involucra también varias décadas de tiempo.

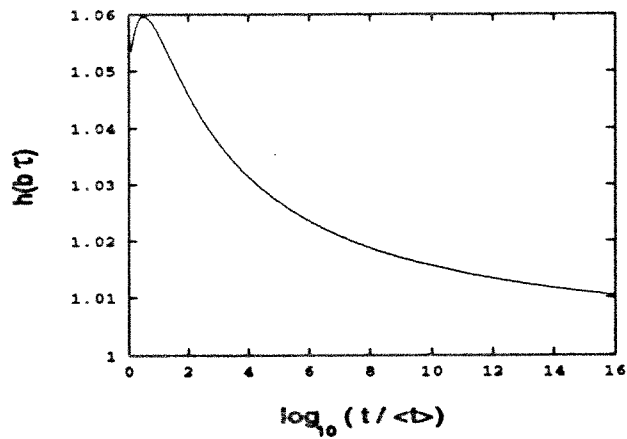


Figura 10.6: Función $h(b\tau)$, ecuación (10.39).

10.3 Reacciones en redes hipercúbicas ($d \geq 3$)

En esta sección analizaremos el caso $d \geq 3$ (d entero).

A diferencia de lo que ocurre para $d \leq 2$, en dimensiones $d > 2$ la función $R(0, u)$ tiene un límite finito para $u \rightarrow 0$:

$$\lim_{u \rightarrow 0} R(0, u) = P_3(0, 1) \quad (10.40)$$

Con la integral de red $P_3(0, z)$ discutida en la sección 2.2. Este cambio cualitativo en el comportamiento de la función de Green de la red explica el hecho de que $d = 2$ sea la dimensión crítica de las reacciones bimoleculares limitadas por difusión.

Para la red sc es

$$P_3(0, 1) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n! 3^{2n}} \left(\frac{1}{2}\right)_n \sigma_n^{(3)} \quad (10.41)$$

$$= \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi dk_1 \int_0^\pi dk_2 \int_0^\pi dk_3 \frac{1}{1 - \frac{1}{3} [\cos(k_1) + \cos(k_2) + \cos(k_3)]} \quad (10.42)$$

$$= \int_0^\infty dx e^{-x} [I_0(x/3)]^3 \quad (10.43)$$

$$= \frac{\sqrt{6}}{32\pi^3} \Gamma(1/24) \Gamma(5/24) \Gamma(7/24) \Gamma(11/24) \\ = 1.516386059151978 \quad (10.44)$$

Esta expresión², en términos de funciones Gamma, fue obtenida por Glasser y Zucker [89].

Particularizando la ecuación (10.18) para la WTD exponencial, la ecuación (10.5) puede ponerse en la forma (2.40). Por otra parte, para distribuciones iniciales homogéneas en $d \geq 3$, según (10.22), basta obtener la función $R(0, u)$. Esta función es (2.41):

$$R(0, u) = (\lambda + u) \int_0^\infty dt e^{-(u+\lambda)t} [I_0(\lambda t/d)]^d \quad (10.45)$$

El desarrollo para $u \sim 0$, fue estudiado primero por Montroll y Weiss [169] y luego reconsiderado con más detalle por Blumen y Zumofen [106]. En este trabajo hemos verificado la exactitud de este desarrollo asintótico. Encontramos que para tiempos cortos ($t < 10^2/\lambda$) la siguiente representación, basada en la fórmula (2.20) se comporta mejor en el cálculo numérico de $R(0, u)$:

$$R(0, u) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n! 9^n} \left(\frac{1}{2}\right)_n \sigma_n^{(3)} \left(\frac{\lambda}{\lambda + u}\right)^{2n} \quad (10.46)$$

donde

$$\sigma_n^{(3)} = \sum_{m_1=0}^n \sum_{m_2=0}^{m_1} \binom{n}{m_1}^2 \binom{m_1}{m_2}^2 \quad (10.47)$$

Mientras que para pequeños u el desarrollo para $d = 3$, usando resultados de Joyce [86]:

$$R(0, u/2) = P_3(0, 1) + a_1 w(u)^{1/2} + a_2 w(u) + a_3 w(u)^{3/2} + a_4 w(u)^2 + a_5 w(u)^{5/2} \quad (10.48)$$

²Agradezco la amabilidad del Prof. Glasser al suministrarme copias corregidas de sus trabajos, durante mi visita a la Univ. de Clarkson, Potsdam, NY. En particular, esta expresión ha sido reproducida en [111] y otros artículos transportando un error de imprenta del trabajo original [88].

donde $w(u) = \frac{\sqrt{u(4\lambda+u)}}{2\lambda+u}$; y las constantes son:

$$\begin{aligned} a_1 &= -\frac{3\sqrt{3}}{2\pi} ; & a_2 &= \frac{9}{32} \left(R(0,1;3) + \frac{6}{\pi^2 R(0,1;3)} \right) \\ a_3 &= -\frac{3\sqrt{3}}{4\pi} ; & a_4 &= \frac{1}{1024} \left(175R(0,1;3) + \frac{1242}{\pi^2 R(0,1;3)} \right) ; & a_5 &= -\frac{21\sqrt{3}}{40\pi} \end{aligned} \quad (10.49)$$

10.3.1 El ritmo de reacción

Particularizando el resultado (10.22) para WTD exponencial, obtenemos

$$\kappa(u) = \frac{\epsilon C_0}{2} \left[\frac{2\lambda + u}{uR(0,u/2)} - 1 \right]. \quad (10.50)$$

A tiempos pequeños y grandes es

$$\kappa(t \rightarrow 0) = \epsilon C_0 \lambda \quad ; \quad \kappa(t \rightarrow \infty) = \epsilon C_0 \frac{\lambda}{P_3(0,1)} \quad (10.51)$$

Obsérvese que a diferencia de $d = 1$ y $d = 2$, donde $\kappa(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, ahora el rate de reacción tiende a un valor constante, no nulo, a tiempos grandes. Es decir, a tiempos grandes en dimensiones $d \geq 3$ se reobtiene la solución tipo campo medio, verificándose la ecuación de la cinética química (0.1).

Nótese además que esta solución campo medio se establece antes cuanto mayor sea la dimensionalidad de la red. Cuando $d \rightarrow \infty$, $P_d(0,1) \rightarrow 1_+$, y $\kappa(t) = \kappa(t=0) = cte.$, y la ecuación de la cinética química se cumple exactamente a todo tiempo.

10.3.1.1 Evolución del número de partículas

De las ecuaciones (10.50,10.13,10.12) obtenemos el decaimiento de la concentración de partículas a todo tiempo.

$$\mathcal{N}(t) = \left[1 - \frac{\epsilon}{2} C_0 + \frac{\epsilon}{2} C_0 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{2\lambda + u}{u^2 R(0,u)} \right\} \right]^{-1} \quad (10.52)$$

A tiempos grandes, es

$$\mathcal{N}(t) \cong \frac{1}{\epsilon C_0} \frac{R(0,0)}{\lambda t} = \frac{P_d(0,1)}{\epsilon C_0} \frac{1}{\lambda t} \quad (10.53)$$

10.3.2 Comparación con simulaciones en redes hipercúbicas.

En la figs. 10.7 y 10.8 mostramos resultados de simulaciones en una red sc, para coagulación y para aniquilación, respectivamente. Se tomaron condiciones de borde periódicas y en todos los casos se tiene inicialmente una partícula por sitio.

Las líneas continuas corresponden al resultado analítico obtenido en esta sección, ecuación (10.52), calculado mediante transformada numérica inversa de Laplace. Para $d = 3$ programamos la función $R(0,u/2)$ mediante ecuación (10.46) para $t < 10^2/\lambda$ y usando el resultado asintótico (10.48) para tiempos mayores.

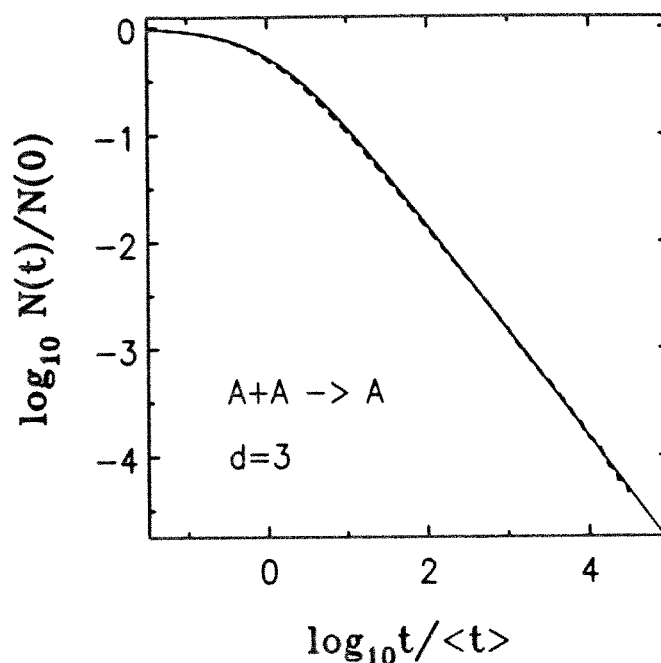


Figura 10.7: Reacción de coagulación para una distribución inicial de una partícula por sitio en un cubo ($d=3$) de 55^3 sitios, 3 realizaciones. La línea continua corresponde a (10.52), con $D = 1/6$ ($\lambda = 1/\langle t \rangle = 1$), $a = 1$.

A los fines de evidenciar que la teoría tiende a ser exacta a todo tiempo, en la fig. 10.8 (derecha) mostramos la misma reacción en una red simple tetracúbica. La teoría ha sido calculada usando (2.20) y el desarrollo asintótico del apéndice B, sección 16.3.

En los gráficos internos comparamos las mismas simulaciones con el resultado asintótico (línea continua) correspondiente a ecuación (10.53).

Vemos que en general la teoría se acerca más a los resultados de simulaciones para sistemas diluidos ($C_0 \ll 1$), mientras que en todos los casos es exacta para $t \rightarrow 0$. Durante el régimen transitorio tiene un error sistemático por exceso. Para $t \rightarrow \infty$ la teoría es nuevamente exacta. Sin embargo, para $d = 2$ el asintótico predicho aparece a tiempos tan largos que cae afuera del alcance de las simulaciones, aproximadamente para $\lambda t > 10^5$, lo cual probablemente cae fuera de los rangos experimentales de interés [95].

Por el contrario, para $d \geq 3$ el asintótico (10.53) se establece rápidamente: a partir de $\lambda t > 10^2$ en $d = 3$ y a partir de $\lambda t > 10$ en $d = 4$. Recuérdese que λt es el número medio de pasos, $\langle n(t) \rangle$, que una dada partícula realizó hasta el tiempo t (ver sección 1.1.2 y ecuación (1.22)).

10.4 Reactividad dependiente del tiempo: comparación con el método de Smoluchowsky.

En esta sección reseñamos las expresiones que este método da para el ritmo de reacción (“time-dependent reactivity, $\kappa(t)$ ”), en comparación con la aproximación de Smoluchowsky.

Por completitud empecemos considerando el caso unidimensional. Tomando el caso de una dis-

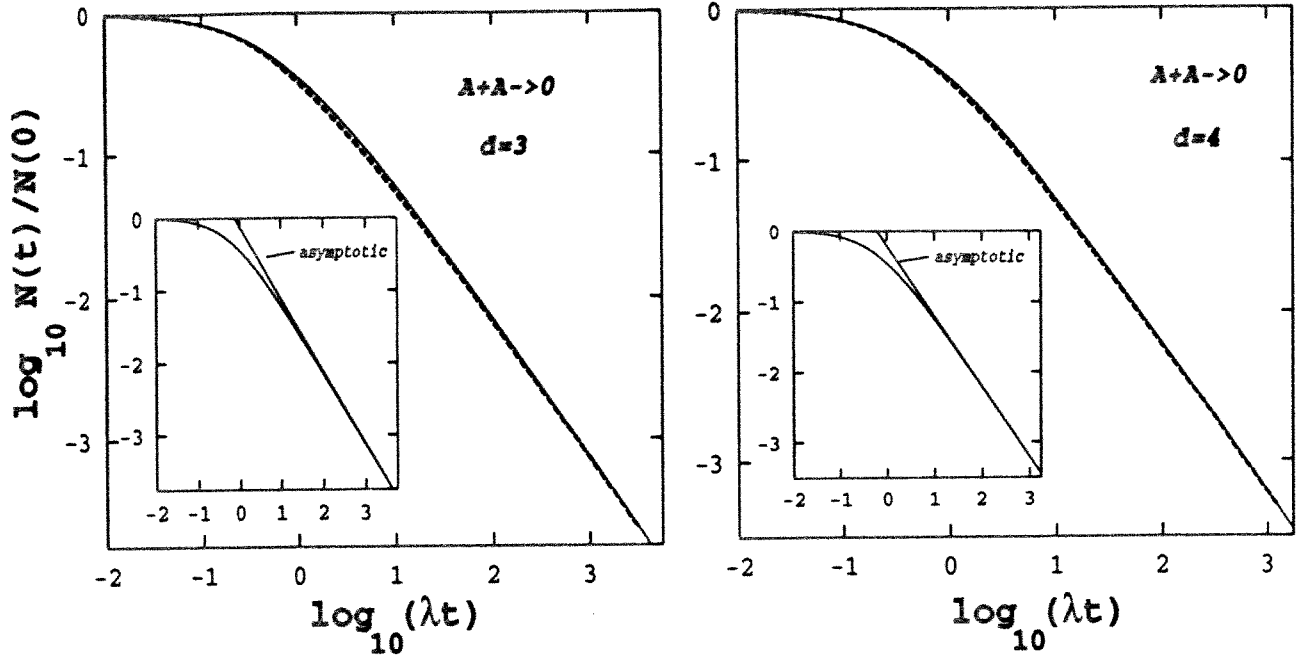


Figura 10.8: Reacción de aniquilación para una distribución inicial de una partícula por sitio. Izquierda: En un cubo ($d=3$) de 60^3 sitios. Las líneas continuas corresponden a los resultados: ecuaciones (10.52). $\lambda = 1/\langle t \rangle = 1$ ($D = 1/6$). Derecha: Idem Fig. para $d = 4$.

tribución inicial de una partícula por sitio, de las expresiones obtenidas en la sección 6.4.1 calculamos el ritmo de reacción, resultando:

- para coagulación:

$$\kappa(t) = \frac{e^{4Dt} I_1(4Dt)}{t[I_0(4Dt) + I_1(4Dt)]^2} \quad (10.54)$$

$$\cong \begin{cases} 2D [1 - (2Dt)^2 + \dots] & \text{para } t \rightarrow 0 \\ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi D}{t}} \left[1 - \frac{1}{16}(2Dt)^{-1} - \frac{27}{512}(2Dt)^{-2} + \dots \right] & \text{para } t \rightarrow \infty, \end{cases}$$

- y para aniquilación:

$$\kappa(t) = \frac{4D}{e^{-4Dt} I_0(4Dt)} \left[1 - \frac{I_1(4Dt)}{I_0(4Dt)} \right] \quad (10.55)$$

$$\cong \begin{cases} 4D [1 + 2Dt - (2Dt)^2 + \dots] & \text{para } t \rightarrow 0 \\ \sqrt{\frac{2\pi D}{t}} \left[1 - \frac{1}{16}(2Dt)^{-1} - \frac{39}{512}(2Dt)^{-2} + \dots \right] & \text{para } t \rightarrow \infty. \end{cases}$$

Es interesante considerar estas expresiones a la luz del hecho conocido de que a tiempos largos, para $d = 1$, la reacción de coagulación satisface la ecuación $dC(t)/dt = -\pi D C(t)^3$ [43].

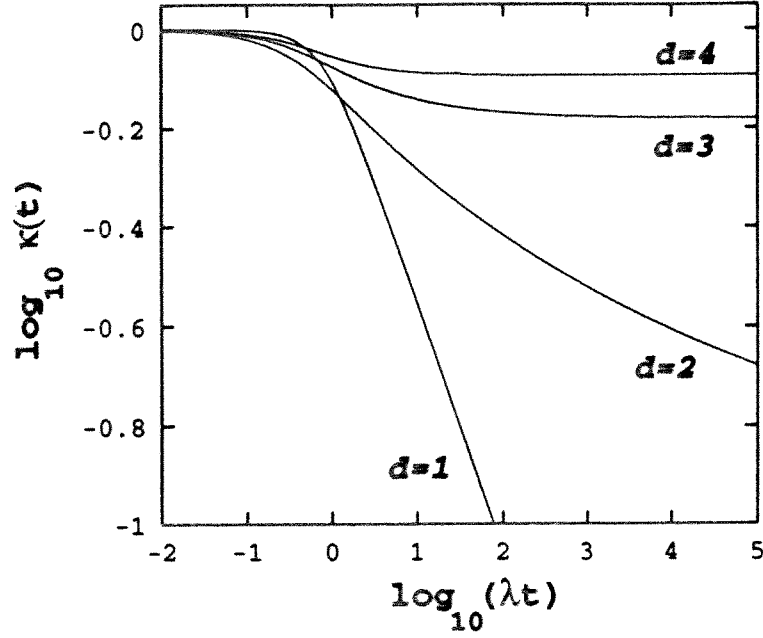


Figura 10.9: El ritmo de reacción (teórico) para *coagulación* en redes (hiper)cúbicas de dimensiones $d = 1, 2, 3, 4$, desde abajo hacia arriba, respectivamente. Corresponden a las expresiones (10.54,10.35,10.56).

Para $d = 2$ hemos dedicado la sección 10.2.3. Para dimensiones mayores, $d \geq 3$, resulta:

$$\kappa(t) = \frac{\epsilon C_0}{2} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{2\lambda + u}{uR(0, u/2)} - 1 \right\} \cong \begin{cases} \epsilon C_0 \lambda = 2dD\epsilon C_0 & \text{para } t \rightarrow 0 \\ \frac{\epsilon C_0 \lambda}{R(0,0)} = 2dD\epsilon C_0 / \mathcal{P}_d(0,1) & \text{para } t \rightarrow \infty \end{cases} \quad (10.56)$$

Nótese que para $d \geq 3$ a tiempos largos el ritmo de reacción alcanza un valor constante y por lo tanto el sistema satisface la ecuación de la cinética química (0.1). La reactividad a tiempos largos es igual a la inicial dividida por el número $R(0,0) = \mathcal{P}_d(0, z=1) > 1$, que es la integral de la red (o función de Green de la red, ver (2.18)). Este número tiende a uno para dimensionalidad creciente, y para un dado valor de d , para número de coordinación de la red crecientes. De esta manera demostramos que sólo en estos límites la ecuación usual de la cinética química rige exactamente durante todo el transcurso de la reacción. En la Fig. 10.9 mostramos la evolución que nuestra teoría ofrece para la reactividad en redes *sc* en $d = 1, 2, 3, 4$.

Es muy instructivo comparar estas expresiones con las obtenidas por Torney and McConnell (para la reacción de aniquilación) usando la teoría de Noyes y Smoluchowsky [93]:

$$\kappa(t) \sim \frac{8\pi D}{\ln(8Dt/\mathcal{R}^2) - 2\gamma^*} \quad \text{para } d = 2 \quad (10.57)$$

$$\kappa(t) = 8\pi D\mathcal{R}[1 + \mathcal{R}(2\pi Dt)^{-1/2}] \quad \text{para } d = 3, \quad (10.58)$$

donde $\mathcal{R}$ es el radio de reacción y γ^* la constante de Euler. Observamos que hay un acuerdo cualitativo a pesar de que resultan de métodos muy diferentes. Recordemos que el método de Smoluchowsky considera el flujo de partículas hacia una superficie esférica de radio $\mathcal{R}$. Las partículas difunden independientemente, e inicialmente están distribuidas uniformemente en el espacio *continuo* que rodea

a la esfera. Técnicamente el problema consiste en resolver la ecuación de difusión con condiciones de borde apropiadas, sobre la superficie esférica de radio $\mathcal{R}$. Por el contrario, nuestra teoría considera la interacción de cada partícula con todas las demás en un espacio discreto, lo cual obvia la introducción de un radio de reacción —a cambio de la introducción del parámetro de red a . La información completa sobre la topología de la red está dada por la integral de red (función de Green de la red (2.18)).

Observemos que las expresiones mediante el método de Smoluchowsky, ecuaciones (10.57,10.58) coincidirían exactamente con nuestras expresiones exactas para tiempos largos tomando

$$\mathcal{R} = \begin{cases} 1/\sqrt{8 \exp(2\gamma^*)} \cong 0.20 & \text{para } d = 2, \\ \frac{3}{2\pi P_3(0,1)} \cong 0.32 & \text{para } d = 3. \end{cases}$$

en unidades de parámetro de red, a .

10.5 Conclusiones

En este capítulo hemos presentado un método analítico para estudiar las reacciones de coagulación y aniquilación en dimensiones mayores que uno. La idea básica del tratamiento consiste en considerar a las partículas que reaccionaron (y que en la reacción dejan de existir) como si todavía existieran en el sistema pero con un cambio de identidad (se transforman en partículas fantasmas, G). En este nuevo problema se puede efectuar una aproximación sistemática, consistente en desarrollar la probabilidad, $\Lambda(t)$, de que el primer encuentro de un dado par de partículas sea del tipo $A + A$. El primer término del desarrollo de esta función es $\Lambda(t) = \mathcal{N}(t)^2$. Términos superiores pueden ser incluidos [240], pero a los fines de explicar los comportamientos relevantes de estas reacciones no son necesarios: en ésta primera aproximación, la versión más simple del método de las partículas fantasmas, se obtiene exactamente el asintótico de tiempos cortos y largos y permite explicar todos los efectos fractales a ser discutidos en la tercera parte de este trabajo.

En este capítulo hemos aplicado este método al caso de distribuciones iniciales no-fractales (llamadas aquí distribuciones *homogéneas*). Obtuvimos expresiones cerradas para el número de partículas como función del tiempo, en satisfactorio acuerdo con resultados de simulaciones en redes simple-cúbicas en $d = 2, 3, 4$.

El caso $d = 2$ reveló ser especial, con una ley de decaimiento potencial corregida por un término logarítmico, mientras que para todo otro valor de d el decaimiento a tiempos largos es del tipo ley de potencia pura.

Hemos demostrado que $d = 2$ es la dimensión crítica superior para estas reacciones debido a que la función de Green de la red (o integral de red) $\mathcal{P}_d(0, z)$ diverge cuando $d = 2$ en el límite $z \rightarrow 1$, mientras que converge a un número finito en este límite en dimensiones superiores (ver sección 2.2).

También hemos demostrado la conocida relación de escalo (5.29,10.24), corrigiéndola en la forma (10.28).

Las expresiones para el número relativo de partículas, $\mathcal{N}(t) = N(t)/N(0)$ resultan:

- En general, para todo tipo de red y en cualquier dimensión $d \geq 2$:

$$\mathcal{N}(t) = \left[1 - \frac{\epsilon C_0}{2} + \frac{\epsilon C_0}{2} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u[1 - \psi(u/2)] \mathcal{P}_d(\mathbf{0}, z = \psi(u/2))} \right\} \right]^{-1}. \quad (10.59)$$

- Para $d = 2$ y una red cuadrada es:

$$\mathcal{N}(t) = \left[1 - \frac{\epsilon}{2} C_0 + \frac{\epsilon}{2} C_0 \frac{(1 + 2\lambda t)}{\frac{2}{\pi} K\left(\frac{2\lambda t}{1 + 2\lambda t}\right)} \right]^{-1}, \quad (10.60)$$

donde $K(z)$ es la integral elíptica del primer tipo. A tiempos grandes, es

$$\mathcal{N}(t) \approx \frac{2}{\pi \epsilon C_0} \frac{\ln(16\lambda t)}{2\lambda t} \quad (10.61)$$

- Para $d \geq 3$ y redes *sc* es:

$$\mathcal{N}(t) = \left[1 - \frac{\epsilon}{2} C_0 + \frac{\epsilon}{2} C_0 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{2\lambda + u}{u^2 R(\mathbf{0}, u)} \right\} \right]^{-1}, \quad (10.62)$$

lo cual a tiempos grandes es

$$\mathcal{N}(t) \cong \frac{1}{\epsilon C_0} \frac{\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, 1)}{\lambda t} \quad (10.63)$$

Parte III

Aspectos fractales en las reacciones de coagulación y aniquilación.

Capítulo 11

El efecto de distribuciones iniciales fractales.

En la parte anterior hemos estudiado las reacciones cuando la distribución inicial de partículas en la red es “homogénea”. En este caso la concentración inicial es independiente del tamaño del sistema, L , y las fluctuaciones en torno de su valor medio: $C_0 = N(0)/L^d$ son finitas.

En este capítulo estudiaremos el caso en que la distribución inicial de partículas en un espacio de dimensión entera d tiene una dimensión fractal $0 < \gamma < d$. En particular para $d = 1$ consideraremos también la situación $1 < \gamma < 2$, correspondiente al caso en que las fluctuaciones de la concentración alrededor de su valor medio, C_0 , divergen.

Motivación.

Hasta ahora todos los trabajos y estudios analíticos en problemas de reacción-difusión consideraron una concentración inicial bien definida, es decir no nula o con fluctuaciones finitas en torno a su valor medio: $C_0 = N(0)/L^d$, donde L es el tamaño típico del sistema y $N(t)$ es el número de partículas al tiempo t .

En efecto, para obtener estos resultados se hace uso de la suposición (en la mayoría de las veces implícita) de que la distancia media entre dos partículas, $\langle x(t=0) \rangle$, es finita; en términos de la cual es $C_0 = 1/\langle x(t=0) \rangle^d$

Sin embargo ¿qué ocurre si la distribución inicial de partículas en un espacio de dimensión entera d tiene una dimensión fractal $0 < \gamma < d$? Esta situación en $d = 1$ es de interés en la formación de dominios del modelo cinético de Ising [34], [35] [71]. Existen también mediciones sobre muestras de fosfato de potasio bihidrogenado (KH_2PO_4) que evidencian una estructura fractal de dominios ferroeléctricos [69]. En dimensiones mayores es de interés en el estudio de “percolation clusters” [44], donde las partículas pueden depositarse sobre una superficie, formando clusteres en el umbral de percolación, y luego difundir y reaccionar. Recientemente, como método para conocer la estructura energética de una superficie adsorbente, se propuso calcular o deducir la distribución inicial de partículas a partir de mediciones de la evolución detallada de la población de partículas durante la reacción [46, 47, 48].

En este trabajo, haciendo uso de técnicas CTRW, estudiamos esta situación por primer vez: el

caso de distribuciones iniciales fractales, de dimensión (de Hausdorff) γ :

$$N(0) \sim L^\gamma \quad (11.1)$$

Observe que (11.1) implica

$$C_0 \sim L^{\gamma-d} \quad (11.2)$$

de manera que C_0 sería nula si la red o el sistema fuese infinito. Sin embargo, en todos los casos prácticos uno trata con sistemas de tamaño finito, para los cuales el problema está bien formulado considerando que ahora C_0 depende paramétricamente de L , con $L < \infty$.

La primera sección de este capítulo está dedicada al caso unidimensional y la segunda sección al caso de dimensiones mayores.

11.1 Distribuciones iniciales estables en $d = 1$.

Consideremos una distribución inicial descrita por una función de densidad de probabilidad proporcional a una ley estable a distancias grandes:

$$p(x, t = 0) \sim c x^{-1-\gamma} \quad (11.3)$$

Entonces el momento m -ésimo es proporcional a

$$\langle x^m(t = 0) \rangle \propto \frac{1}{(\gamma - 1)(\gamma - 2) \dots (\gamma - (m - 1))}, \quad (11.4)$$

y diverge si $\gamma < m$. En particular, para que el valor medio y las fluctuaciones alrededor de este valor medio sean finitas, debemos considerar $2 < \gamma$. En este caso, las expresiones (6.34, 6.35) conducen al decaimiento conocido a tiempos largos. Esto puede verse mediante un desarrollo para v pequeño (correspondiente a distancias grandes) de $p(v, t = 0)$ es de la forma

$$p(v, t = 0) \sim 1 - \langle x(t = 0) \rangle v + \frac{1}{2} \langle x^2(t = 0) \rangle v^2 + \dots \quad (11.5)$$

Desarrollando además para u pequeños (tiempos largos):

$$\ln \eta(u/2) \cong \ln[1 + (u/\lambda)^{1/2}] \cong (u/\lambda)^{1/2} \quad (11.6)$$

resulta $\mathcal{N}(u) \sim u^{-1/2}$, es decir $\mathcal{N}(t) \sim t^{-1/2}$.

11.1.1 Distribuciones iniciales fractales en $d = 1$.

Cuando todos los momentos de esta distribución divergen, se tiene una distribución inicial fractal. Esto ocurre para valores de γ en el rango $(0, 1)$.

A los fines de comparar con resultados de simulaciones consideremos la forma:

$$p(x, t = 0) = \theta(x - r_0) \gamma r_0^\gamma x^{-1-\gamma} \quad (11.7)$$

donde θ es la “función escalón de Heaviside” y r_0 es la distancia mínima entre partículas próximas vecinas (considerada igual a uno en los experimentos de simulaciones). Además es

$$\langle x(0) \rangle = \frac{r_0}{(\gamma - 1)} \quad ; \quad \langle x^2(0) \rangle = \frac{r_0^2}{(\gamma - 1)(\gamma - 2)} \quad (11.8)$$

La representación de Laplace resulta

$$p(v, t = 0) = e^{-(r_0 v)} - (r_0 v)^\gamma \Gamma(1 - \gamma; r_0 v) \quad (11.9)$$

Un desarrollo cuidadoso, haciendo uso de teoremas tauberianos, para u y v , pequeños, permite obtener exactamente los términos más importantes y sus coeficientes.

Para $1 < \gamma < 2$ (fluctuaciones infinitas en torno a la concentración media inicial $C_0 = 1/\langle x(0) \rangle$) obtenemos:

$$\mathcal{N}(t) \cong \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\gamma \tau^{-1/2}}{(\gamma - 1)\sqrt{\pi}} - \frac{\Gamma(2 - \gamma)\tau^{-\gamma/2}}{(\gamma - 1)\Gamma(1 - \gamma/2)} - \frac{5}{8} \frac{\gamma\Gamma(2 - \gamma)}{\Gamma(1 - \gamma/2)r_0} \tau^{-1/2-\gamma/2} + \mathcal{O}(1) \right] \quad (11.10)$$

con

$$\tau = a^2 \lambda t / r_0^2 = 2Dt \quad (11.11)$$

mientras que para $0 < \gamma < 1$ (distribución fractal) resulta:

$$\mathcal{N}(t) \cong \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\Gamma(1 - \gamma) \tau^{-\gamma/2}}{\Gamma(1 - \gamma/2)} - \frac{\gamma \tau^{-1/2}}{(1 - \gamma)\sqrt{\pi}} + \frac{5}{8} \frac{\gamma\Gamma(1 - \gamma)}{\Gamma[(1 - \gamma)/2]} \tau^{-1/2-\gamma/2} + \mathcal{O}(1) \right] \quad (11.12)$$

Observe que haciendo uso de las propiedades de la función $\Gamma(x)$, ambas expresiones tienen la misma forma, pero los términos más importantes ($\sim t^{-1/2}$ y $t^{-\gamma/2}$) resultan intercambiados. Estas se pueden resumir en:

$$\mathcal{N}(t) \cong \frac{1}{\epsilon} \left[c_1 \tau^{-1/2} + c_2 \tau^{-\gamma/2} - c_3 \tau^{-1/2-\gamma/2} + \mathcal{O}(1) \right] \quad (11.13)$$

donde

$$c_1 = \frac{\gamma}{(\gamma - 1)\sqrt{\pi}} \quad ; \quad c_2 = \frac{\Gamma(2 - \gamma)}{(1 - \gamma)\Gamma(1 - \gamma/2)} \quad y \quad c_3 = \frac{5}{8} \frac{\gamma\Gamma(2 - \gamma)}{\Gamma(1 - \gamma/2)} \quad (11.14)$$

mostrando una transición continua alrededor de $\gamma = 1$.

11.1.2 Comparación con simulaciones en $d = 1$.

Cuando se trata de simular estas reacciones con una distribución inicial fractal se presenta una nueva situación en la técnica de Monte Carlo: normalmente se fija el tamaño del sistema y se distribuyen las partículas con la distribución asignada, que deja para la concentración inicial un valor medio finito, como así también para las *fluctuaciones* alrededor de ese valor medio. Este valor, C_0 , no depende del tamaño del sistema elegido.

Para distribuciones fractales, por el contrario, esta concentración inicial dependerá de L , según (11.2), en la forma:

$$C_0 = N(0)/L \sim L^{(\gamma-1)} \quad (11.15)$$

fijando el tamaño L del sistema, distintas realizaciones dejarán un número muy distinto de partículas. Si la dimensión fractal es $0 < \gamma < 1$, promediado sobre sucesivas realizaciones se encontrará un número

inicial promedio de partículas $\langle N(0) \rangle$ que tiende a cero a medida que se efectúen más realizaciones. Surge entonces la pregunta acerca del sentido de promediar sobre realizaciones. Encontramos que la manera apropiada de estudiar estos sistemas es dejando libre el tamaño de los mismos y promediar sobre realizaciones que dejan el mismo número $N(0)$ (prefijado) de partículas. Por supuesto, cuanto más realizaciones se efectúen, más probable es encontrar alguna que imponga un tamaño L fuera de los límites numéricos.

11.1.2.1 Resultados de simulaciones para coagulación.

Las simulaciones numéricas mediante Monte Carlo fueron realizadas siguiendo exactamente la dinámica de las partículas supuesta en el esquema CTRW. Debido al uso de distribuciones iniciales con primeros momentos divergentes, no fijamos inicialmente el tamaño del sistema, sino que, a los fines de promediar sobre realizaciones que dejan un número similar de partículas a $t = 0$, distribuimos una cantidad fija $N(0)$ de partículas a lo largo de una red unidimensional con espaciamiento $a = 1$, con condiciones de borde periódicas. La distancia entre partículas próximas vecinas se va generando de acuerdo a la función de densidad de probabilidad $p(x, t = 0)$.

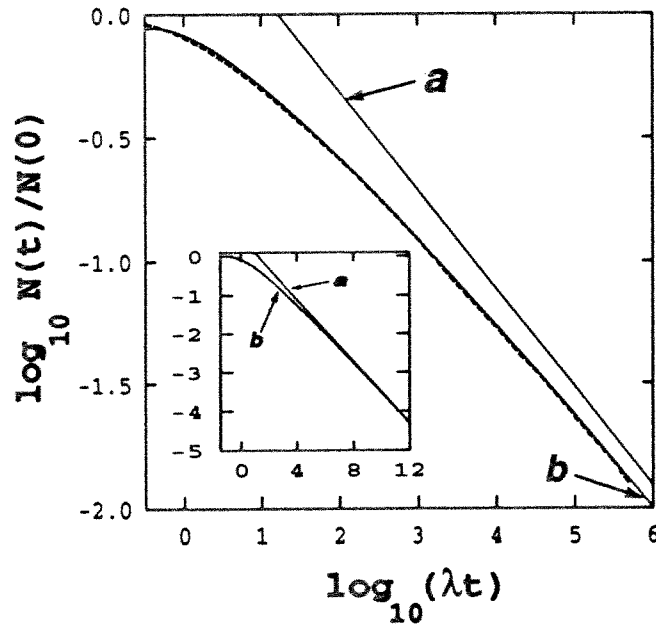


Figura 11.1: Evolución de la población relativa de partículas para la reacción $A + A \rightarrow A$ sobre una red $d = 1, a = 1, \lambda = 1$ con una distribución inicial fractal generada con (11.7), $\gamma = 0.8$. Las líneas de trazos es el resultado de simulaciones (con $N(0) = 10000$, 4 realizaciones), mientras que las líneas continuas corresponden a la teoría, usando sólo el *primer* término (dominante) en la expresión asintótica (11.12), curva *a*, y usando los *dos primeros* términos, curva *b*.

En la Fig. 11.1 mostramos resultados de simulaciones (línea de trazos) para la reacción de coagulación en $d = 1$, con $\gamma = 0.8$. El asintótico “puro”, $c_2 t^{-\gamma/2}$ es la curva *a*, mientras que el asintótico

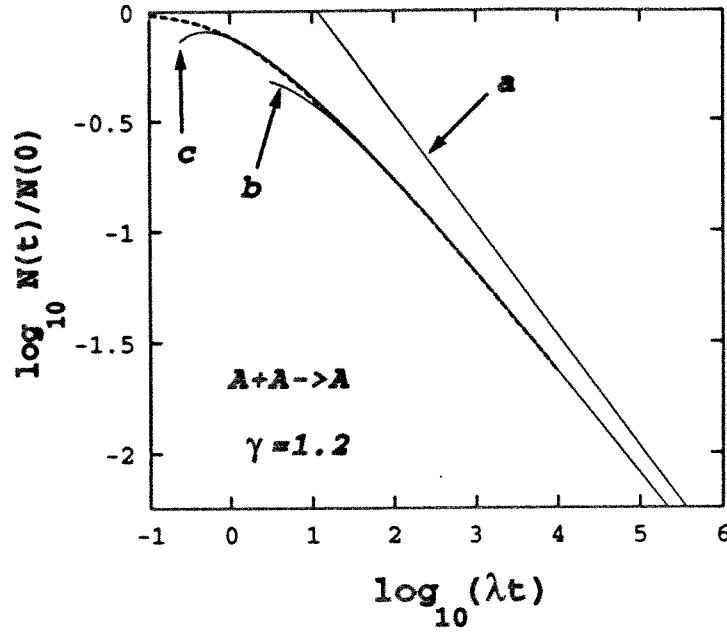


Figura 11.2: Idem fig. 11.1: reacción de coagulación con $\gamma = 1.2$. La línea de trazos es el resultado de simulaciones (con $N(0) = 50000$, 3 realizaciones), mientras que las líneas continuas corresponden a la teoría, ecuación (11.10), usando sólo el *primer* término (dominante) en la expresión asintótica, curva *a*, y usando los *dos* primeros términos, curva *b*, y los tres primeros términos, curva *c*.

“completo”, considerando los dos primeros términos en el desarrollo a tiempos largos: $c_1 \tau^{-1/2} + c_2 \tau^{-\gamma/2}$ es la curva *b*. En el gráfico interior mostramos la misma comparación a otra escala, para evidenciar la convergencia al asintótico puro recién al cabo de 8 décadas de tiempo.

Nótese que todas las curvas de trazo lleno mostradas corresponden a nuestros resultados teóricos, y no tienen parámetros libres, es decir no corresponden a ningún ajuste de parámetros. La coincidencia con resultados de simulaciones (siempre en líneas de trazos) son entonces una prueba de no sólo la dependencia funcional con el tiempo encontrada en cada caso, sino también de los prefactores, (es decir, de los coeficientes c_j en esta sección).

Vemos que para coagulación los primeros términos pueden considerarse la expresión exacta para $N(t)$. La diferencia entre las curvas *b* y la de trazos para un tiempo del orden en que cada partícula a dado un único paso: $\langle n(t) \rangle = 1 \Rightarrow t = \langle t \rangle = 1/\lambda$, es debido al hecho de que las simulaciones se han realizado en un espacio discreto, generando las posiciones de las partículas con la distribución continua (11.7), y asignando el sitio de la red más próximo al valor continuo generado. La teoría, por su parte, mezcla la expresión de F_2 derivada para un espacio discreto, ecuación (6.20), con el uso de la distribución continua (6.25), (ver también ecuación (6.23)). Nótese que el asintótico puro (predicho ya en el apéndice de ref. [80], en un contexto muy diferente), se establece recién a tiempos mucho mayores que los alcanzados por las simulaciones. El régimen transitorio, correctamente descrito por sólo los dos primeros términos principales (asintótico completo), se extiende a lo largo de 8 décadas, debido a lo

cual probablemente es más importante que el asintótico puro (ver el cuadro interior de la fig. (11.1)).

En la Fig.11.2 mostramos resultados de simulaciones (línea de trazos) para la reacción de coagulación en $d = 1$, con $\gamma = 1.2$. El asintótico “puro”, $c_2 t^{-\gamma/2}$ es la curva *a*, mientras que el asintótico “completo”, considerando los dos primeros términos en el desarrollo a tiempos largos: $c_1 \tau^{-1/2} + c_2 \tau^{-\gamma/2}$ es la curva *b*. En el gráfico interior mostramos la misma comparación a otra escala, para evidenciar la convergencia al asintótico puro recién al cabo de 8 décadas de tiempo.

Vemos que para este valor de γ los tres primeros términos pueden considerarse la expresión exacta para $\mathcal{N}(t)$. Nótese que al igual que para $\gamma < 1$ el asintótico puro predicho ya en ref. [80] se establece recién a tiempos mucho mayores que los alcanzados por las simulaciones.

11.1.2.2 Resultados de simulaciones para aniquilación.

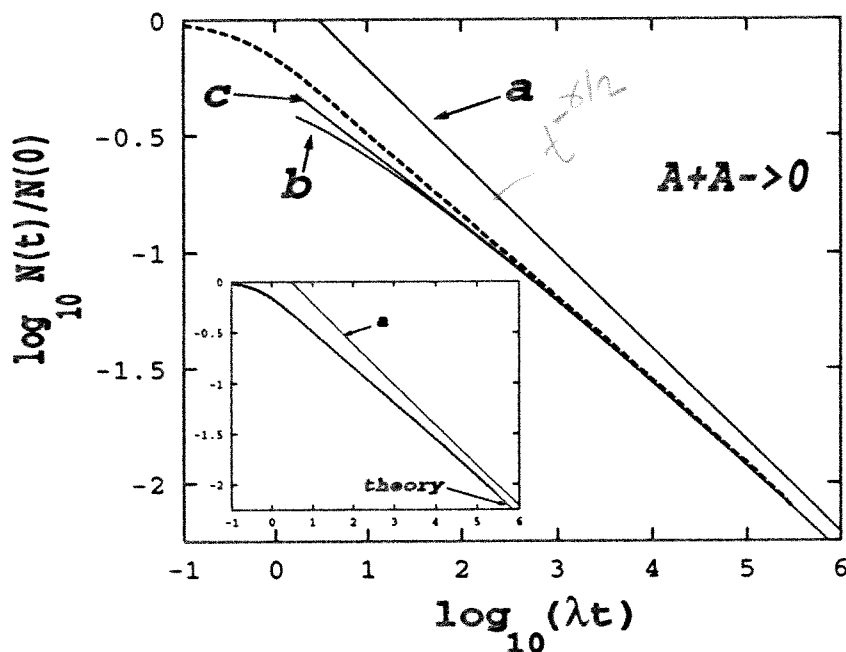


Figura 11.3: Idem Fig. 11.1 para la reacción de aniquilación y $\gamma = 0.8$; con $N(0) = 80000$, 4 realizaciones. Las líneas continuas corresponden a la teoría, usando sólo el *primer* término (dominante) en la expresión asintótica (11.12), curva *a*, y usando los *dos primeros* términos, curva *b* y los *tres primeros* términos, curva *c*. En el cuadro interior, la curva “theory” es la expresión exacta, obtenida mediante transformada (numérica) inversa de Laplace de (6.35).

Para la reacción de aniquilación y los mismos valores de parámetros presentamos los resultados en la fig. 11.3. En esta fig., además de las curvas *a*) y *b*) correspondientes, se muestra la curva *c*), gráfica de los tres primeros términos en el desarrollo (11.12). La curva continua del cuadro interior es la expresión teórica exacta, obtenida como transformada (numérica) inversa de la expresión (6.35). En la Fig. 11.4 mostramos resultados de simulaciones (línea de trazos) para la reacción de coagulación en $d = 1$, con $\gamma = 1.2$. El asintótico *puro*, $c_2 t^{-\gamma/2}$ es la curva *a*, mientras que el asintótico “completo”, considerando los dos primeros términos en el desarrollo a tiempos largos: $c_1 \tau^{-1/2} + c_2 \tau^{-\gamma/2}$ es la curva

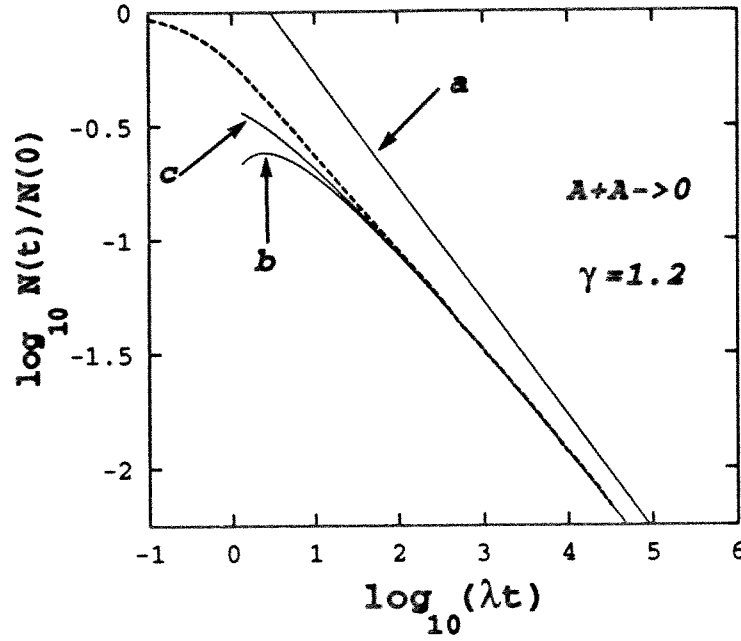


Figura 11.4: Idem Fig.11.3 con $\gamma = 1.2$. $N(0) = 50000$, 3 realizaciones.

b. En el gráfico interior mostramos la misma comparación a otra escala, para evidenciar la convergencia al asintótico puro recién al cabo de 8 décadas de tiempo.

Vemos que para este valor de γ los tres primeros términos pueden considerarse la expresión exacta para $\mathcal{N}(t)$. Nótese que al igual que para $\gamma < 1$ el asintótico puro predicho ya en ref. [80] se establece recién a tiempos mucho mayores que los alcanzados por las simulaciones.

11.1.3 Decaimiento anómalo, no originado por distribuciones fractales.

Es importante advertir que el surgimiento de estas nuevas leyes de evolución no son una consecuencia exclusiva de distribuciones iniciales fractales, sino de la inexistencia de un primer momento finito. Existen otras funciones de densidad de probabilidad, no fractales, que también tienen la propiedad de no tener momentos enteros finitos. Un ejemplo es el caso ya mostrado con $\gamma = 1$:

- Para exactamente $\gamma = 1$ un desarrollo similar a los anteriores lleva a la expresión

$$\mathcal{N}(t) \cong \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\tau^{-1/2}}{2\sqrt{\pi}} \ln(\tau) + \frac{1 + \gamma^*}{\sqrt{\pi}} \tau^{-1/2} \right] \quad (11.16)$$

que muestra la aparición de una corrección logarítmica. Aquí $\gamma^* = 0.5772156649 \dots$ es la constante de Euler o Mascheroni. En la fig. 11.6 comparamos estos dos primeros términos del desarrollo asintótico con resultados de simulaciones.

- Otro ejemplo más interesante es la distribución recientemente analizada por Havlin y Weiss [70]:

$$p(x, t = 0) \sim c x^{-1} [\ln(x/x_0)]^{-1-\beta} \quad \beta > 0 \quad (11.17)$$

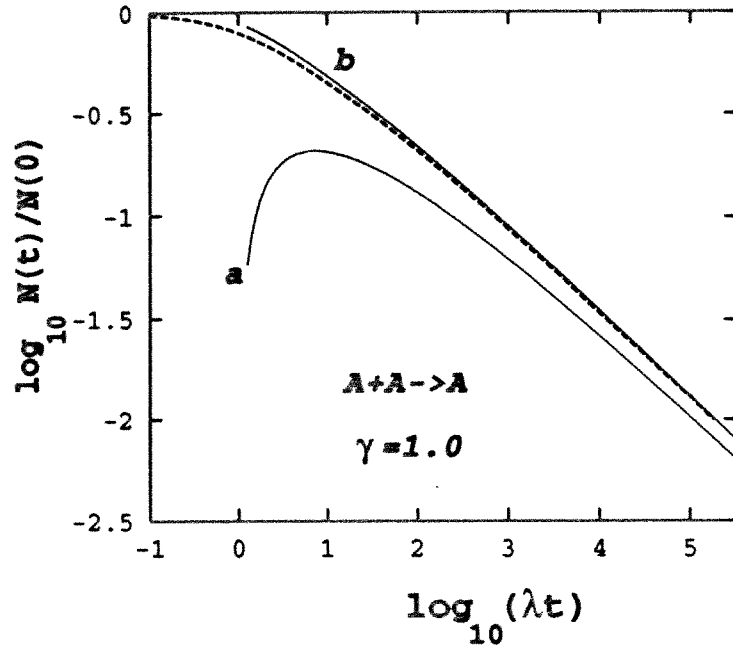


Figura 11.5: Evolución de la población relativa de partículas para la reacción $A + A \rightarrow A$ sobre una red $d = 1, a = 1, \lambda = 1$ con una distribución inicial fractal generada con (11.16) con $\gamma = 1.0$. Las línea de trazos es el resultado de simulaciones (con $N(0) = 50000$, 3 realizaciones). Las líneas continuas corresponden a la teoría, usando sólo el *primer* término en la expresión asintótica (11.16), curva *a*, y usando los *dos primeros* términos, curva *b*.

Las anteriores $p(x, t = 0)$ con colas largas tenían su primer momento infinito para $0 < \gamma \leq 1$, pero sus momentos logarítmicos eran finitos. Sin embargo, esta nueva densidad de probabilidad no tiene momentos enteros ni logarítmicos finitos para todo $0 < \beta$.

En este caso, según teoremas tauberianos es $p(v) \approx 1 - c' [\frac{1}{2} \ln(\frac{\lambda}{r_0^d u})]^{-\beta}$, y usando $v = \ln \eta(u/2) \approx (u/\lambda)^{1/2}$ resulta

$$\mathcal{N}(t) \sim \frac{c' 2^\beta}{\epsilon} [\ln \tau]^{-\beta} \quad (11.18)$$

Hacemos notar que esta ley de decaimiento para las tan estudiadas reacciones de coagulación y aniquilación en una dimensión es completamente inédita.

11.2 Distribuciones iniciales fractales en $d \geq 2$.

11.2.1 Argumentos (de escala) preliminares

En general, la dependencia con el tamaño del sistema, ecuación (11.1), implica una estructura jerárquica en la distribución de partículas. Esta estructura aparecerá como cúmulos ("clusters") a toda escala de tamaño, sobre la red. Una distribución de este tipo determinará que la evolución del sistema proceda por etapas, caracterizadas por diferentes escalas de tiempo.

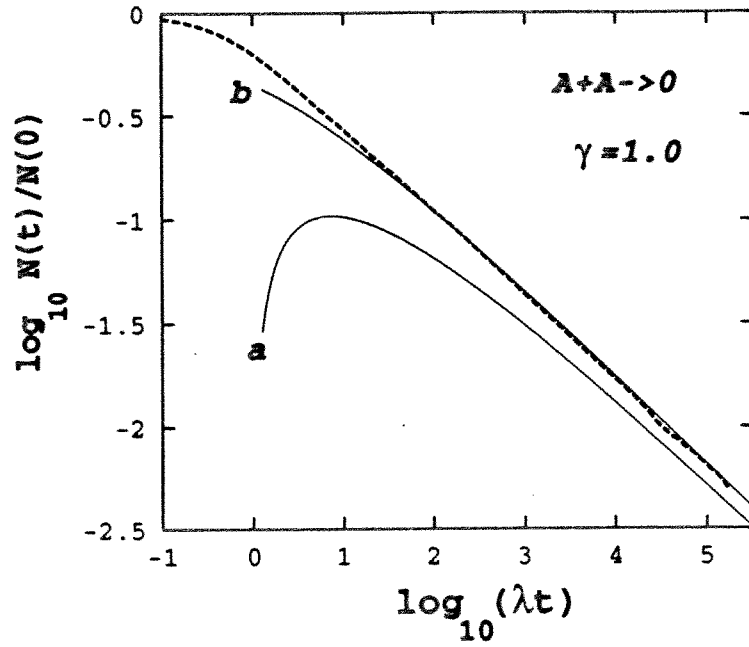


Figura 11.6: Idem Fig. 11.3: reacción de aniquilación con $\gamma = 1.0$. $N(0) = 50000$, 3 realizaciones. Las líneas continuas corresponden a la teoría, usando sólo el *primer* término en la expresión asintótica (11.16), curva *a*, y usando los *dos primeros* términos, curva *b*.

En una primera etapa, las partículas se extenderán en un volumen del orden del tamaño del cúmulo más pequeño en la jerarquía. Debido a las reacciones, cada uno de estos cúmulos se reducirá aproximadamente a una o cero partículas sobrevivientes. Las partículas que sobrevivan vistas a una escala de distancia mayor, aparecerán formando a su vez cúmulos, el menor de los cuales será aproximadamente un orden de magnitud más grande que los cúmulos más pequeños de la jerárquica inicial. Y el proceso se repite al paso del tiempo.

Relacionando el tamaño de los cúmulos con el volumen explorado típicamente por una partícula, se puede usar argumentos de escaleo para una predicción aproximada de la evolución del número de partículas. Usando como medida del volumen explorado el número medio de sitios distintos visitados por una partícula al tiempo t , $S(t)$, se puede ver que [77]

$$N(t) \propto S(t)^{-\gamma/d}, \quad (11.19)$$

y por lo tanto

$$N(t) \sim \begin{cases} t^{-\gamma/2} & \text{para } d = 1, 0 < \gamma < 1 \\ (t/\ln t)^{-\gamma/2} & \text{para } d = 2, 0 < \gamma < 2 \\ t^{-\gamma/3} & \text{para } d = 3, 0 < \gamma < 3 \end{cases} \quad (11.20)$$

Es de esperarse que este resultado se manifieste luego de un transitorio (posiblemente muy largo) durante el cual varios niveles de la jerarquía inicial han sido “borrados” por la reacción, y el efecto de que hay un límite de tamaño inferior (los cúmulos más pequeños son las partículas individuales) desaparece.

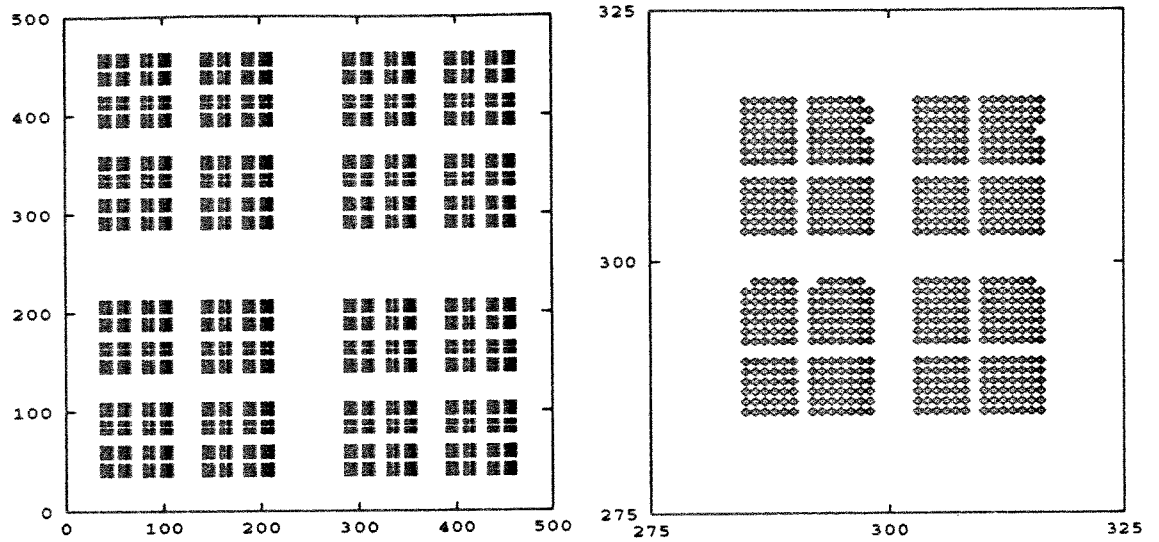


Figura 11.7: Posición inicial de las partículas sobre una red cuadrada, formando un fractal determinístico de dimensión $\gamma = \ln(3)/\ln(2) = 1.58$. En la ampliación máxima (gráfico de la derecha) se alcanzan a ver las partículas individuales.

Nótese que en el límite $\gamma \rightarrow d$ el decaimiento de la población se reduce a las leyes derivadas para distribuciones homogéneas: $N(t) \propto S(t)^{-1}$, ecuación (0.4).

La ecuación (11.19) indica que para una distribución fractal la evolución de la reacción es más lenta que para el caso homogéneo. Esto es razonable, pues una vez que los cúmulos de un dado nivel (o tamaño) han sido aniquilados, las partículas tienen que viajar una distancia un orden de magnitud mayor para encontrarse, lo cual retarda el proceso.

La derivación de (11.19) presupone que la distribución es jerárquicamente estructurada durante todo el transcurso de la reacción, de tal manera que su dimensión fractal γ permanece constante, lo cual es posible si el sistema es infinitamente grande.

La Fig. 11.8 muestra resultados de simulaciones para coagulación cuando las partículas inicialmente forman un *fractal determinístico* en la red cuadrada. La curva $\gamma = 1$ corresponde a una distribución inicial de partículas a lo largo de las diagonales de la red cuadrada de 6000^2 sitios. La curva $\gamma = \ln(3)/\ln(2) = 1.58$ (que correspondería a un Sierpinsky Gasket en $d = 2$, (3.5)) es una realización en una red de $L^2 = 500^2$ sitios, mientras que la curva $\gamma = 1$, mostrada a los fines de comparación, corresponde a una distribución homogénea (140 realizaciones, $L^2 = 300^2$). En todos los casos las líneas de trazos y puntos son el resultado de estos argumentos de escaleo, ecuaciones (11.20). Nótese que para $\gamma = 1.58$ los efectos de tamaño finito producen el surgimiento de la ley para distribuciones homogéneas (10.34).

En la Fig. 11.2 mostramos la imagen fractal que formaban inicialmente las partículas en las simulaciones con $\gamma = 1.58$. El algoritmo usado para la construcción de fractales de este tipo es una modificación de los métodos expuestos en ref. [78].

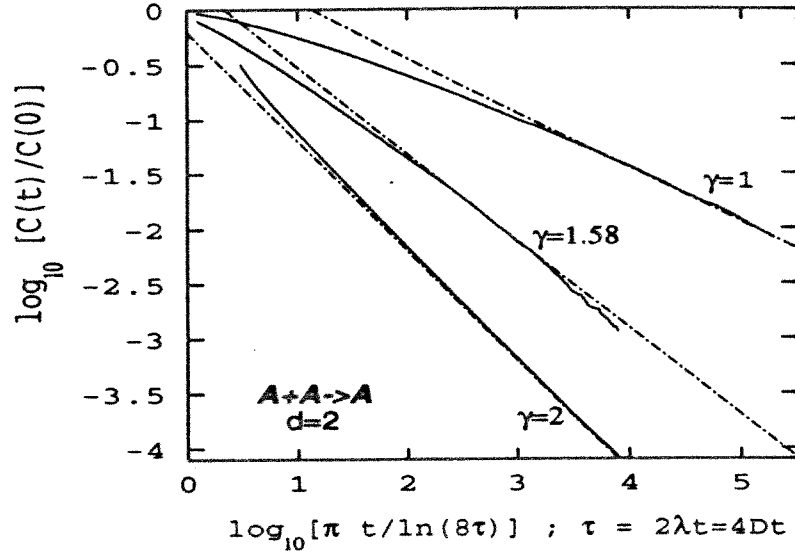


Figura 11.8: Resultados de simulaciones (líneas de trazo) para la evolución de la población de partículas durante la reacción de coagulación, para las distribución iniciales: a lo largo de una recta (curva superior: $\gamma = 1$), la mostrada en la fig. 11.2 (curva central: $\gamma = 1.58$) y para una partícula por sitio (curva inferior: $\gamma = 2$).

11.2.2 Fractales determinísticos.

A los fines de comprender mejor el efecto de las distribuciones iniciales fractales es necesario investigar en qué medida es correcta la hipótesis principal en el razonamiento que condujo a (11.19): que la distribución sigue siendo fractal durante el transcurso de la reacción.

En vez de proceder directamente a investigar la evolución de la distribución de partículas, en esta sección calcularemos la evolución de la población aplicando el método de las partículas fantasmas desarrollado en el capítulo anterior.

11.2.2.1 Distribuciones en un subespacio de dimensión entera, $\gamma < d$

A los fines de construir una muestra ("pattern") con una dimensión fractal bien definida, consideraremos primero el caso de partículas distribuidas a lo largo de una línea recta en un plano ($\gamma = 1$ en $d = 2$) y de un plano en un cubo ($\gamma = 2$ en $d = 3$).

- Procediendo como en la sección 10.2.2 para la red cuadrada, ubicamos las partículas a lo largo de la línea $r_1 = 0$. Usando la relación

$$\int_0^\infty dx e^{-x} I_0(xz) \sum_{r \neq 0} I_r(xz) = [1 - 2z]^{-1/2} - 2/\pi K(z)$$

con $z = \psi(u/2)/2 = \lambda/(2\lambda + u)$, obtenemos exactamente

$$\kappa(u) = \frac{\epsilon}{2} \sum_{r \neq 0} F_2(r, u) = \frac{\epsilon}{2} \left[\frac{\sqrt{2\lambda + u}}{\frac{2}{\pi} u^{1/2} K(\frac{2\lambda}{2\lambda + u})} - 1 \right]. \quad (11.21)$$

En esta expresión las hipótesis del teorema tauberiano se satisfacen a tiempos largos, permitiendo deducir el comportamiento:

$$\Xi(t) \approx \frac{\epsilon}{2} \left[\frac{\sqrt{\pi(1+2\lambda t)}}{K\left(\frac{2\lambda t}{1+2\lambda t}\right)} - 1 \right] \quad \text{para } t \rightarrow \infty. \quad (11.22)$$

La población relativa de partículas, $\mathcal{N}(t) = N(t)/N(0)$, se obtiene de (10.12):

$$\mathcal{N}(t) = \frac{2}{2 - \epsilon + \epsilon \sqrt{\pi(1+2\lambda t)}/K\left(\frac{2\lambda t}{1+2\lambda t}\right)} \quad (11.23)$$

$$\cong \frac{\ln(b\tau)}{\epsilon \sqrt{a\tau}}, \quad (11.24)$$

con $\tau = 1 + 8Dt$, y $(a, b) = (\pi, 8)$. Nótese que resulta distinto que el resultado de escaleo discutido arriba: el término logarítmico no está afectado por la dimensión fractal. Así se comprende que esta función logarítmica es una propiedad de la dimensión del espacio $d = 2$ y no de la distribución de partículas en ese espacio. En la sección 11.2.3 demostraremos que la misma conclusión se obtiene en general para $0 < \gamma < 2$:

$$\mathcal{N}(t) \approx \frac{2^{1/2} \gamma \ln(b\tau)}{\epsilon \Gamma(\gamma/2) a \tau^{1/2}}, \quad (11.25)$$

mientras que la reactividad se vuelve más lenta (compare con (10.37)):

$$\kappa(t) \approx \epsilon \Gamma(\gamma/2) \frac{4\pi D}{(4Dt)^{1-\gamma/2} \ln(64Dt)} \quad \text{para } t \rightarrow \infty. \quad (11.26)$$

En la Fig. 11.9 mostramos resultados de simulaciones con $\gamma = 1$, en comparación con nuestros resultados con el método de las partículas fantasmas: ecuación (10.12). Esta ecuación está evaluada mediante transformada numérica inversa de Laplace: $\Xi(t) = \mathcal{L}^{-1}\{\kappa(u)/u\}$, usando (11.21). La línea llena más alta, a los fines de comparación, muestra la forma de escaleo $N \sim [\ln(bt)/(at)]^{1/2}$, la cual claramente no es correcta.

- $d = 3$: partículas a lo largo de una recta ($\gamma = 1$)

$$\Xi(t) = -\frac{\epsilon}{2} + \frac{\epsilon}{2} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{6}{\pi R(0, u)} \left(\frac{\lambda + u/2}{2\lambda + 3u/2} \right) K \left(\frac{2\lambda}{2\lambda + 3u/2} \right) \right\} \quad (11.27)$$

resultando a tiempos largos

$$\mathcal{N}(t) \cong \frac{1}{1 - \frac{\epsilon}{2} + \frac{3\epsilon}{2\pi R(0,0)} K\left(\frac{2\lambda t}{3+2\lambda t}\right)} \sim \frac{4\pi R(0,0)}{3\epsilon \ln\left[\frac{16}{3}\lambda t\right]} \quad (11.28)$$

- $d = 3$: partículas inicialmente en un plano ($\gamma = 2$)

$$\Xi(t) = -\frac{\epsilon}{2} + \frac{\epsilon}{2} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{u + 2\lambda}{R(0, u) \sqrt{u} \sqrt{u + 4\lambda/3}} \right\} \quad (11.29)$$

de lo cual sigue que a tiempos largos

$$\mathcal{N}(t) \cong \frac{1}{1 - \frac{\epsilon}{2} + \frac{\epsilon}{R(0,0)} \sqrt{3\lambda t/\pi}} \sim \frac{R(0,0)}{\epsilon} \sqrt{\frac{\pi}{3}} (\lambda t)^{-1/2}. \quad (11.30)$$

Este asintótico, comparado con la transformada inversa numérica de la expresión completa (11.29), se establece para $\lambda t > 10^3$.

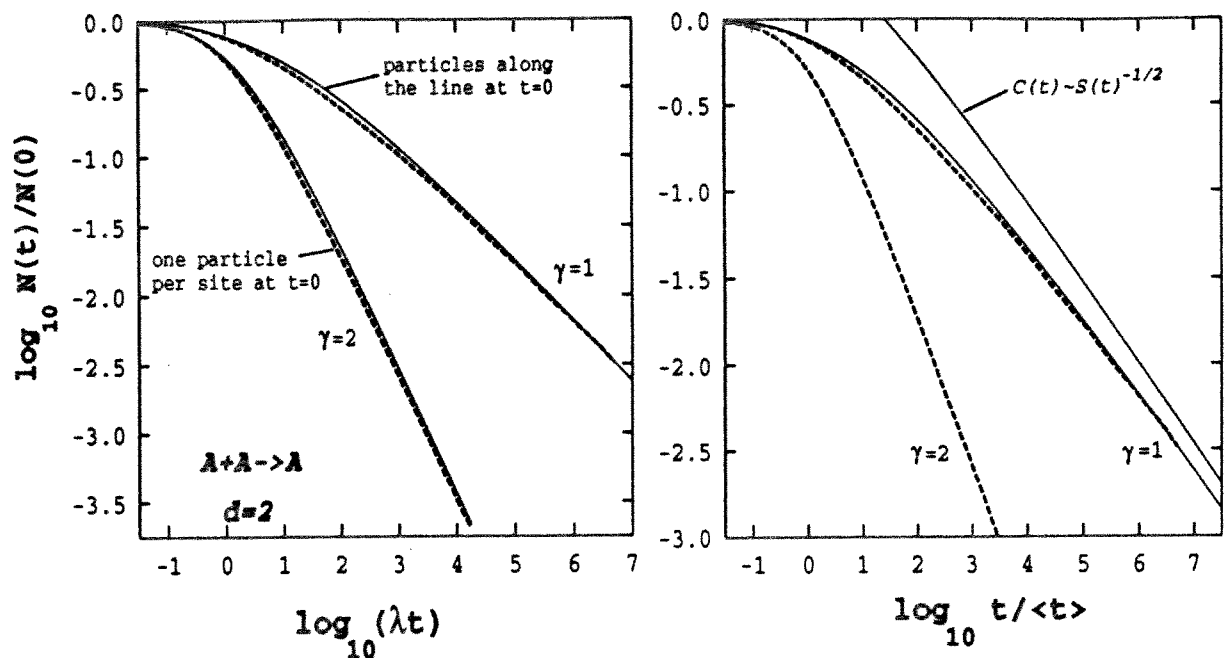


Figura 11.9: Izquierda:Decaimiento del número relativo de partículas para $A + A \rightarrow A$ para partículas inicialmente a lo largo de una línea en la red cuadrada. Simulaciones: línea de trazos. $N(0) = 5000$ y $L = 5000$ con condiciones de borde periódicas. A los fines de comparación, la curva $\gamma = 2$ corresponde a una distribución homogénea, y es la misma curva de la Fig. 10.3. La línea llena es nuestra teoría, ecuación (11.23). Derecha: Idem. agregando el resultado de argumentos de escaleo: $N \sim S(t)^{-1/2}$ (línea llena superior), el cual evidentemente es incorrecto en este caso bidimensional.

En la Fig. 11.10 graficamos resultados correspondientes a partículas inicialmente llenando subespacios de dimensión entera, $\gamma = 1, 2$, en una red cúbica ($d = 3$). Las líneas de trazo corresponden a simulaciones: Arriba (*line*) con $N(0) = 8000$ con partículas inicialmente sobre cada sitio de una recta en el espacio. Curva de trazos del medio (*plane*): $N(0) = 90000$ partículas inicialmente en cada sitio de un plano en el espacio. Líneas de trazos inferiores (*bulk*): $N(0) = 55^3$, inicialmente una partícula por sitio en un cubo de lado 55. En todos los casos se consideraron condiciones de borde periódicas.

11.2.3 Fractales aleatorios.

En esta sección estudiaremos el caso (más realista) de una distribución fractal *aleatoria* para la posición inicial de las partículas.

11.2.3.1 Distribuciones generadas como un Weierstrass-Random-Walk

A los fines de generar una muestra ("pattern") *fractal aleatoria sobre la red* usaremos el Weierstrass random-walk (ver sección 3.2.2): A cada paso el "random walker" se desplaza una distancia $r = (r_1, r_2, \dots, r_d)$ con distribución (3.19) y ubicamos una partícula en cada sitio visitado. La caminata consta de infinitos pasos. Entonces, la estructura que forman las partículas así depositadas será una muestra fractal, aleatoria, de dimensión γ embebida en el espacio d dimensional.

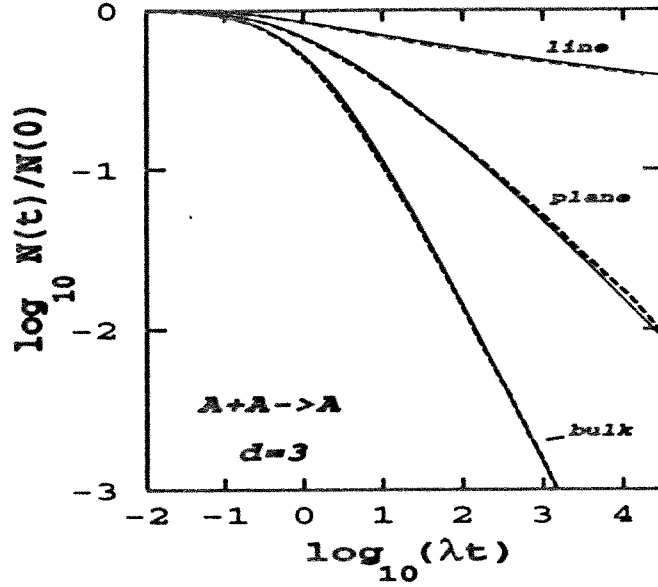


Figura 11.10: Comparación de los resultados analíticos (líneas llenas) con simulaciones para $A + A \rightarrow A$ correspondiente a partículas inicialmente distribuidas en un subespacio de dimensión entera: $\gamma = 1$ (line) (11.27), $\gamma = 2$ (plane) (11.29) y $\gamma = 3$ (bulk) (10.52), de una red $d = 3$ sc.

De acuerdo a esto, tomamos $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} P_n(\mathbf{r})$, donde $P_n(\mathbf{r})$ es la probabilidad del RW de alcanzar el sitio $\mathbf{r}$ en el n -ésimo paso, habiendo partido de $\mathbf{r} = \mathbf{0}$. De acuerdo a (11.31), en su representación de Fourier es

$$P_n(\mathbf{k}) = [\rho(\mathbf{k})]^n \quad (11.31)$$

de tal manera que

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \dots \int_{-\pi}^{\pi} dk_d e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}} \left[\frac{\rho(\mathbf{k})}{1 - \rho(\mathbf{k})} \right]. \quad (11.32)$$

Para obtener $N(t)$ mediante (10.8, 10.9, 10.16), tenemos que calcular

$$\langle R(\mathbf{r}, u) \rangle \equiv \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} \rho(\mathbf{r}) R(\mathbf{r}, u) \quad (11.33)$$

lo cual, de las ecuaciones (11.32, 2.40) resulta

$$\langle R(\mathbf{r}, u) \rangle = \frac{\lambda + u}{(2\pi)^d} \int_0^{\infty} dt e^{-(u+\lambda)t} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \dots \int_{-\pi}^{\pi} dk_d \left[\frac{\rho(\mathbf{k})}{1 - \rho(\mathbf{k})} \right] \sum_{(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_d) \neq (0, \dots, 0)} e^{-i\mathbf{r}_1 \mathbf{k}_1} \dots e^{-i\mathbf{r}_d \mathbf{k}_d} I_{\mathbf{r}_1}(\lambda t/d) \dots I_{\mathbf{r}_d}(\lambda t/d). \quad (11.34)$$

Usando el resultado $\sum_{r=-\infty}^{\infty} e^{ikr} I_r(x) = \exp(x \cos k)$, obtenemos

$$\begin{aligned} \langle R(\mathbf{r}, u) \rangle &= \frac{\lambda + u}{(2\pi)^d} \int_0^{\infty} dt e^{-(u+\lambda)t} \\ &\quad \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \dots \int_{-\pi}^{\pi} dk_d \left[\frac{\rho(\mathbf{k})}{1 - \rho(\mathbf{k})} \right] \exp\left\{ \frac{\lambda t}{d} [\cos(k_1) + \dots + \cos(k_d)] \right\} \\ &\quad - R(\mathbf{0}, u). \end{aligned}$$

Para que la distribución espacial inicial se manifieste, las partículas tienen que haber realizado una exploración suficientemente amplia del espacio (ver discusión de sección 11.2.1). Entonces tenemos que considerar distancias grandes, es decir, será suficiente tomar $\cos(k) \sim 1 - k^2/2$ y usar el desarrollo de $\rho(k)$, (3.22):

$$\langle R(\mathbf{r}, u) \rangle \cong \alpha \frac{\lambda + u}{(2\pi)^d} \int_0^\infty dt e^{-ut} \int_{-\infty}^\infty d\mathbf{k}_1 \dots \int_{-\infty}^\infty d\mathbf{k}_d k^{-\gamma} \exp \left\{ -\frac{\lambda t}{d} \frac{k^2}{2} \right\} - R(\mathbf{0}, u). \quad (11.35)$$

Pasando a coordenadas polares,

$$\begin{aligned} \langle R(\mathbf{r}, u) \rangle &\cong \alpha \frac{\lambda + u}{(2\pi)^d} \int_0^\infty dt e^{-ut} \int d\Omega_d \int_0^\infty dk k^{d-1} k^{-\gamma} \exp \left\{ -\frac{\lambda t}{2d} k^2 \right\} - R(\mathbf{0}, u) \\ &= \frac{\alpha \Omega_d}{2(2\pi)^d} \Gamma\left(\frac{d-\gamma}{2}\right) (\lambda + u) \int_0^\infty dt e^{-ut} \left(\frac{\lambda t}{2d}\right)^{-\frac{d-\gamma}{2}} - R(\mathbf{0}, u) \end{aligned} \quad (11.36)$$

con $\Omega_d = 2\pi^{d/2}/\Gamma(d/2)$ el ángulo sólido en d dimensiones. A los fines de calcular

$$\langle F_2(\mathbf{r}, u \sim 0) \rangle = \frac{\langle R(\mathbf{r}, u/2 \sim 0) \rangle}{R(\mathbf{0}, u/2 \rightarrow 0)} \quad (11.37)$$

debemos distinguir dos casos diferentes:

En una red cuadrada:

El caso $d = 2$ tiene que ser analizado por separado debido a la divergencia logarítmica de $R(\mathbf{0}, u)$ (ver (2.17)):

$$R(\mathbf{0}, u) = \frac{2}{\pi} K\left(\frac{\lambda}{\lambda + u}\right) \sim \frac{1}{\pi} \ln(8\lambda/u) \quad ; \quad \text{para } u \rightarrow 0 \quad (11.38)$$

Retornamos a la ecuación (11.36) (con $\Omega_2 = 2\pi$) y realizamos la transformada de Laplace:

$$\langle R(\mathbf{r}, u) \rangle \cong \frac{\alpha}{4\pi} \Gamma(\gamma/2) \Gamma(1 - \gamma/2) (\lambda + u) (\lambda/4)^{-1+\gamma/2} u^{-\gamma/2} - R(\mathbf{0}, u)$$

La función $K(z)$ satisface las hipótesis del teorema tauberiano [73], de lo cual sigue que:

$$\Xi(t) \cong \frac{\epsilon}{2} \left\{ \frac{\alpha \Gamma(1 - \gamma/2)}{2^{3\gamma/2} \gamma} \frac{(2\lambda t)^{\gamma/2}}{K[2\lambda t/(1 + 2\lambda t)]} - 1 \right\}. \quad (11.39)$$

Esto conduce a

$$\mathcal{N}(t) \cong \frac{2}{\epsilon} \frac{2^{3\gamma/2} \gamma}{\alpha \Gamma(1 - \gamma/2)} \frac{K\left(\frac{2\lambda t}{1+2\lambda t}\right)}{(2\lambda t)^{\gamma/2}} \approx \frac{2}{\epsilon} \frac{2^{3\gamma/2-1} \gamma}{\alpha \Gamma(1 - \gamma/2)} \frac{\ln(16\lambda t)}{(2\lambda t)^{\gamma/2}} \quad (11.40)$$

Observe que este resultado es diferente del obtenido mediante argumentos de escaleo, ecuación (11.19) para $d = 2$, mostrando que el término logarítmico no es afectado por la dimensión fractal. Concluimos que esta corrección logarítmica es característica de la red bidimensional, y no tiene relación con la particular distribución de partículas sobre ella.

En la Fig. 11.11 mostramos un típico resultado de simulaciones en dos dimensiones con $0, \gamma < 2$. El caso mostrado corresponde a $\gamma = 4/3$, como sería para un “percolation cluster” en el umbral de percolación. Las tres líneas llenas muestran la misma dependencia con el tiempo: ecuación (11.40), pero con diferentes prefactores.

Cada línea de trazo corresponde a una sola realización sobre la red cuadrada de $L^2 = 600^2$ sitios. La curva superior es una realización en la cual las partículas reaccionan inmediatamente si se las coloca en un sitio ya ocupado durante el proceso de armado de la estructura fractal inicial (es decir, durante el Weierstrass-RW). Por lo tanto, a $t = 0$ hay a lo sumo una partícula por sitio. Las curvas inferiores muestran, cada una, una realización del caso en que se admite inicialmente más de una partícula por sitio a $t = 0$.

Estas curvas son típicas de este tipo de simulaciones. Ellas muestran el decaimiento predicho $t^{-\gamma/2} \ln(16\lambda t)$, pero el mismo aparece en distintos intervalos de tiempo, como en “ventanas” temporales, disjuntas posiblemente por el efecto de “colapso” de cúmulos durante el proceso de reacción.

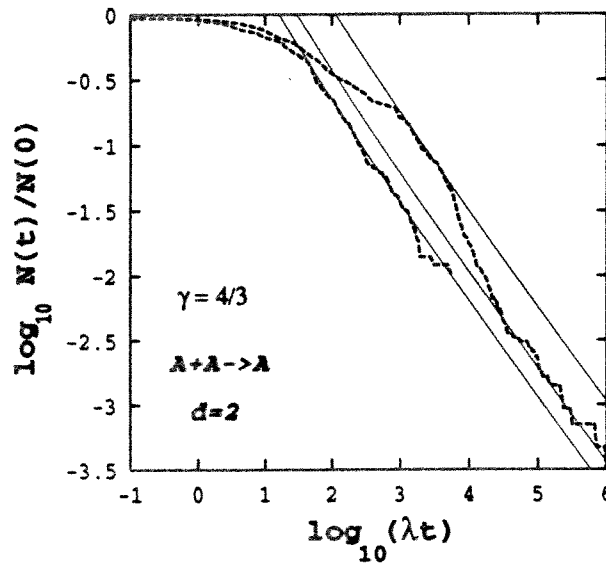


Figura 11.11: Simulaciones en una red cuadrada 600^2 sitios. La distribución inicial corresponde a partículas formando una muestra fractal aleatoria de dimensión $\gamma = 4/3$. La curva de trazo superior corresponde a una realización en la cual las partículas reaccionan inmediatamente si caen en el mismo sitio, durante el proceso de formación de la muestra como un “Weierstrass-random-walk” (es decir, a $t = 0$ hay a lo sumo una partícula por sitio). La curva de trazo inferior corresponde a una realización admitiendo más de una partícula por sitio durante el proceso de formación de la muestra inicial. Las rectas en líneas llenas muestran el mismo decaimiento predicho, $\sim t^{-\gamma/2} \ln(16\lambda t)$ (11.40), pero con distintos prefactores a los fines de destacar la pendiente, que se manifiesta por intervalos discontinuos durante la reacción.

En redes hipercúbicas:

De teoremas tauberianos obtenemos:

$$\Xi(t) \cong \frac{\epsilon}{2} \left\{ \frac{\alpha \Omega_d d}{2^{2+\gamma} \pi^d R(0,0)} \frac{\Gamma(\frac{d-\gamma}{2})}{(1 - \frac{d-\gamma}{2})} \left(\frac{2\lambda t}{d} \right)^{1 - \frac{d-\gamma}{2}} - 1 \right\} \quad \text{para } t \rightarrow \infty, \quad (11.41)$$

conduciendo a

$$\mathcal{N}(t) \cong \frac{2}{\epsilon} \frac{2^{2+\gamma} \pi^d R(0,0)}{\alpha \Omega_d d} \frac{(1 - \frac{d-\gamma}{2})}{\Gamma(\frac{d-\gamma}{2})} \left(\frac{2\lambda t}{d} \right)^{-1 + \frac{d-\gamma}{2}} \quad (11.42)$$

Comparación con simulaciones:

Las simulaciones fueron realizadas para $d = 2, 3$ en redes cuadradas. Para asegurar que la distribución corresponda a una muestra ("pattern") fractal de dimension γ , se simuló el RW de Weierstrass hasta alcanzar un valor preespecificado de pasos consecutivos (típicamente 10) que caen fuera de un hipercubo de arista $L_{max} = 2L$, donde L es la arista del hipercubo (centrado en el anterior) dentro del cual han de seguirse la evolución de las partículas, tomando condiciones de borde periódicas. Hemos procedido de esta manera, debido a que siempre existe una probabilidad no-nula de que el RW vuelva a ingresar al volumen L^d , luego de alejarse del mismo, mientras que los sitios visitados forman un fractal cuando se tiene infinitos sitios (infinitos pasos del RW). En otras palabras, la estructura fractal dentro de un recinto de lado L se puede asegurar cuando la probabilidad de que nuevos sitios sean visitados dentro de ese recinto sea despreciable.

Las partículas que inicialmente están en el mismo sitio, reaccionan instantáneamente. El número de partículas restantes, $N(t)$, es respecto al cual referimos la concentración relativa $\mathcal{N}(t) = N(t)/N(0)$.

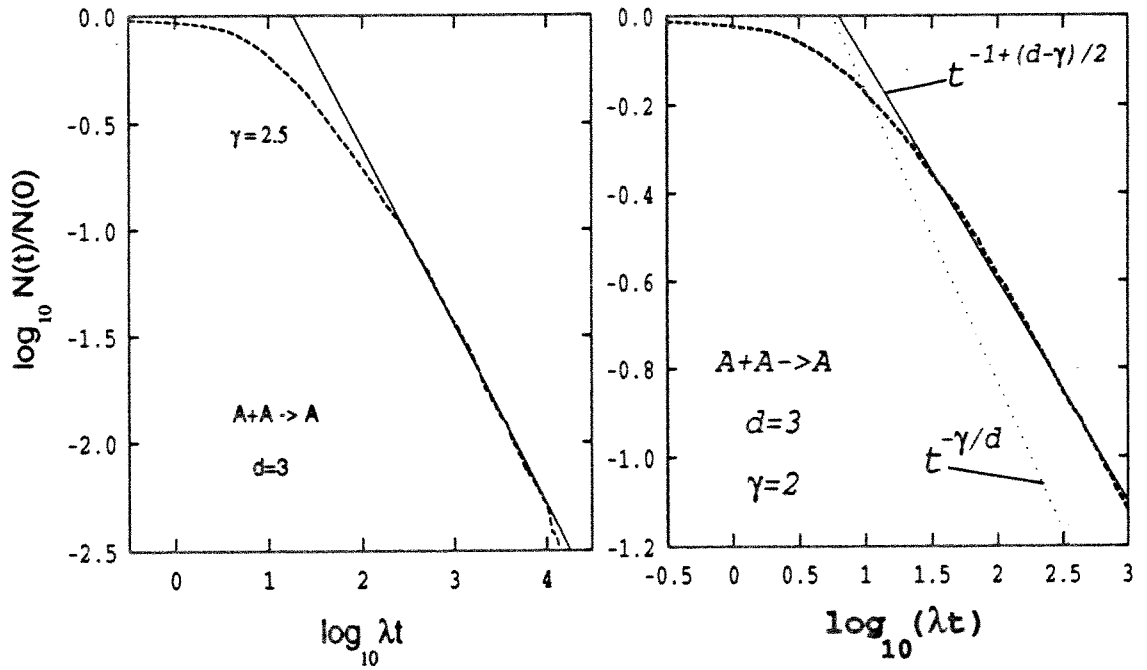


Figura 11.12: Reacción de coagulación en $d = 3$, con $\gamma < d$, con partículas inicialmente distribuidas en los sitios visitados por un RW de Weierstrass. Izquierda: $\gamma = 2.5$; la recta de referencia muestra el decaimiento $t^{-\gamma/d}$, según (11.42). Derecha: $\gamma = 2.0$; la recta llena corresponde al decaimiento $t^{-1-(d-\gamma)/2}$ mientras la recta de puntos es $t^{-\gamma/d}$.

En la Fig. 11.12 mostramos los resultados para $d = 3$ y $\gamma = 2.5$ ($L = 61$) y $\gamma = 2$ ($L = 101$) (izquierda - derecha, respectivamente). En este caso se admitió a lo suma una partícula por sitio inicialmente. A medida que γ se aproxima al valor de la dimensión del espacio, d , es difícil distinguir entre el decaimiento predicho por los argumentos de escalo: $\sim t^{-\gamma/d}$ del obtenido mediante el método de las partículas fantasmas: $\sim t^{-1+(d-\gamma)/2}$. Ejemplo de esto es el gráfico para $\gamma = 2.5$, donde ambos parecen coincidir. Sin embargo, basta tomar $\gamma = 2.0$ (gráfico de la derecha) para apreciar que esta última expresión es la correcta.

Estas simulaciones presentan características esencialmente diferentes a las correspondientes a una distribución determinística. En primer lugar, no se puede fijar en número inicial de partículas, N_0 , el cual es una variable aleatoria. Promediar sobre realizaciones, significa entonces promediar sobre curvas con la misma estadística (si el volumen es suficientemente grande), pero que con un gran corrimiento relativo. Esto se entiende teniendo en cuenta que la concentración inicial de partículas, $C_0 = N_0/L^d$ determina la posición de la curva (véase como ejemplo, la Fig. 10.5, para $d = 2$ con $C_0 = 1$ y $C_0 = 0.2$). Si esta C_0 toma valores muy diferentes (lo cual ocurre aquí, pues las fluctuaciones en C_0 son infinitas, mientras que su valor medio tiende a cero, a medida de que se promedia sobre más realizaciones) las curvas estarán muy corridas. En este caso, el promedio de las realizaciones tiende a borrar la pendiente característica de las curvas. Lo mejor que se puede hacer, es promediar sobre curvas con C_0 similares (de hecho, tal es el caso de una distribución con $\langle C_0 \rangle$ finita, tal como de Poisson), o bien, estudiar realizaciones aisladas.

11.2.3.2 Distribuciones fractales aleatorias generales

La obtención en la sección anterior del decaimiento $\sim t^{-1+(d-\gamma)/2}$ estuvo basado en el Weierstrass-RW. Sin embargo, observe que para $\gamma > 2$ en la ecuación (3.22) se reobtiene un desarrollo de Taylor, es decir para $\langle r^2 \rangle$ finito resulta una distribución aproximadamente gaussiana para la posición del "random walker" al cabo de n pasos, $P_n(\mathbf{r})$. Ésto significa que de esta manera no podemos generar distribuciones fractales de dimensión mayor a dos; sin embargo, mientras no se siga la caminata hasta valores muy grandes de n , el conjunto de sitios visitados aún aparecerá como un fractal en el rango $2 < \gamma < d$. Esta observación motiva esta sección, en la que se estudia nuevamente el efecto de las distribuciones iniciales fractales sin ninguna hipótesis acerca del tipo de estructura fractal (en la sección anterior se trataba de un fractal generado como un Weierstrass-RW).

A los fines de mostrar que el decaimiento predicho vale en todo el rango $2 < \gamma < d$, en esta sección estudiaremos nuevamente el efecto de la distribución inicial fractal, sin ninguna hipótesis respecto a los detalles de este fractal.

Una estructura inicial fractal significa que el número de partículas dentro de una esfera de radio $r = \sqrt{r_1^2 + \dots + r_d^2}$, centrada en una partícula típica, crece como

$$N(0) = \alpha_d L^\gamma, \quad r_0 \ll L \quad (11.43)$$

donde el coeficiente α_d depende de la particular muestra fractal que formen las partículas sobre la red. Puesto que este fractal es isotrópico, es conveniente cambiar a coordenadas polares. Entonces $\rho(\mathbf{r})$ puede considerarse como la densidad de partículas a una distancia r :

$$N(0) = \Omega_d \int_0^L dr \rho(r), \quad (11.44)$$

tal que, según (11.43, 11.44) crece como

$$\rho(r) = \frac{\alpha_d \gamma}{\Omega_d} \theta(r - r_0) r^{\gamma-1}.$$

Para obtener $\mathcal{N}(t)$ necesitamos evaluar la suma

$$\sum_{r>0} r^{\gamma-1} I_{r_1}(\lambda t/d) \dots I_{r_d}(\lambda t/d) \cong \int d\Omega_d \int_0^\infty dr r^{\gamma-1} I_{r_1}(\lambda t/d) \dots I_{r_d}(\lambda t/d). \quad (11.45)$$

Usando la forma asintótica [72]: $I_\nu(x) \cong \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}} \left(1 - \frac{1}{x}\right)^{\frac{x^2}{2} - \frac{1}{8}}$, esta suma puede ser aproximada como

$$\begin{aligned} \sum_{r>0} r^{\gamma-1} I_{r_1}(\lambda t/d) \dots I_{r_d}(\lambda t/d) &\cong \frac{\Omega_d e^{\lambda t}}{(2\pi \lambda t/d)^{d/2}} \int_{r_0}^\infty dr r^{\gamma-1} \left(1 - \frac{d}{\lambda t}\right)^{r^2/2 - d/8} \\ &\cong \frac{\Gamma(\gamma/2)}{2^{1-\gamma/2}} \frac{\Omega_d e^{\lambda t}}{(2\pi \lambda t/d)^{d/2}} [1 - d/(\lambda t)]^{-d/8} \left\{ \ln \left[\frac{1}{1 - d/(\lambda t)} \right] \right\}^{-\gamma/2} \\ &\approx \frac{\Gamma(\gamma/2)}{2^{1-\gamma/2}} \frac{\Omega_d e^{\lambda t}}{(2\pi)^{d/2}} \left[\frac{\lambda t}{d} \right]^{-\frac{d-\gamma}{2}} ; \quad \text{para } d \ll \lambda t. \end{aligned}$$

De esta manera, de (2.40) se obtiene

$$\langle R(r, u \sim 0) \rangle \cong \frac{\Omega_d \Gamma(\gamma/2) (\lambda + u)}{2^{1-\gamma/2} (2\pi)^{d/2}} \int_0^\infty dt e^{-ut} \left(\frac{\lambda t}{d} \right)^{-\frac{d-\gamma}{2}} - R(0, u), \quad (11.46)$$

y por lo tanto es

$$\kappa(u \sim 0) = \frac{\epsilon}{2} \frac{\langle R(r, u/2) \rangle}{R(0, u/2)} \cong \frac{\epsilon}{2} \frac{\Omega_d \Gamma(\gamma/2) \Gamma(1 - \frac{d-\gamma}{2})}{2^{d/2-\gamma} (2\pi)^{d/2}} \frac{\lambda}{R(0, u/2)} \frac{(d/\lambda)^{\frac{d-\gamma}{2}}}{u^{1-\frac{d-\gamma}{2}}} \quad (11.47)$$

para $0 < \gamma < d$. El término principal en el cálculo de la reactividad resulta

- para $d = 2$:

$$\kappa(u) \cong \frac{\epsilon}{2} \Gamma^2(\gamma/2) \frac{(2\lambda/u)^{\gamma/2}}{\frac{2}{\pi} K\left(\frac{2\lambda}{2\lambda+u}\right)},$$

lo cual, de teoremas tauberianos se puede ver que

$$\Xi(t) \cong \frac{\epsilon}{2} \frac{\Gamma(\gamma/2) \pi (2\lambda t)^{\gamma/2}}{\gamma K\left(\frac{2\lambda t}{2\lambda t+1}\right)} \approx \frac{\epsilon}{2} \frac{\Gamma(\gamma/2) \pi \tau^{\gamma/2}}{(\gamma/2) \ln(8\tau)}, \quad (11.48)$$

es decir,

$$\mathcal{N}(t) \cong \frac{2}{\epsilon} \frac{2}{\alpha_d \Gamma(\gamma/2)} (2\lambda t)^{-\gamma/2} K\left(\frac{2\lambda t}{2\lambda t+1}\right) \approx \frac{2}{\epsilon} \frac{(2\lambda t)^{-\gamma/2} \ln(16\lambda t)}{\alpha_d \Gamma(\gamma/2)} \quad (11.49)$$

con $\tau = 2\lambda t = 8Dt$ y usando $K\left(\frac{\tau}{\tau+1}\right) \sim \frac{1}{2} \ln(8\tau)$.

- Para $d \geq 3$: En este caso $R(0, 0) = \mathcal{P}_d(0, 1)$ es un número finito. Usando teoremas tauberianos obtenemos

$$\kappa(t) \cong \frac{\epsilon}{2} \frac{2^{\gamma/2} \Omega_d \Gamma(\gamma/2) \lambda}{(2\pi)^{d/2} R(0, 0)} \left(\frac{2\lambda t}{d} \right)^{-\frac{d-\gamma}{2}}, \quad (11.50)$$

y mediante integración:

$$\Xi(t) \cong \frac{\epsilon}{2} \frac{\Omega_d \Gamma(\gamma/2)}{2^{1-\gamma/2} (2\pi)^{d/2} R(0, 0)} \left(\frac{2\lambda t}{d} \right)^{1-\frac{d-\gamma}{2}} \quad (11.51)$$

de manera que

$$\mathcal{N}(t) \cong \frac{2}{\epsilon} \frac{2^{1-\gamma/2} (2\pi)^{d/2} R(0,0)}{\alpha_d \gamma \Gamma(\gamma/2) d} \left(1 - \frac{d-\gamma}{2}\right) \left(\frac{2\lambda t}{d}\right)^{-1+\frac{d-\gamma}{2}}. \quad (11.52)$$

Observe que en el límite $\gamma \rightarrow d$ estas las expresiones (11.49,11.52), teniendo en cuenta que en este límite es $\alpha_2 = \pi C_0$ and $\alpha_3 = \frac{4}{3}\pi C_0$, dan exactamente el mismo resultado para $\mathcal{N}(t)$ que las ecuaciones (10.34,10.53) respectivamente.

De esta manera hemos demostrado que la nueva ley de decaimiento, (11.41), vale para todo el dominio $d-2 < \gamma < d$.

11.3 Conclusiones

En este capítulo hemos investigado el efecto de distribuciones (espaciales) altamente inhomogéneas de las partículas en espacios de dimensión entera d . En particular, hemos considerado distribuciones fractales de dimensión γ ($0 < \gamma < d$).

Un primer análisis basado en argumentos de escaleo predijo la forma (11.19) para la evolución de las reacciones. Para el caso $d = 1$ confirmamos esta predicción, resolviendo el problema exactamente, a todo tiempo, usando el procedimiento presentado en el capítulo 6. La expresión general del número de partículas está dada por la ecuación (11.13).

Vimos también que aún en el caso en que la concentración inicial, C_0 , no tenga una dependencia paramétrica con el tamaño del sistema, si las fluctuaciones en torno a esta concentración media son infinitas no se puede despreciar la primera corrección al asintótico puro (independiente de C_0). Para ilustrar esta situación consideramos solamente el caso unidimensional, modelado con una IPDF de la forma $p(r) \sim r^{-1-\gamma}$, con γ en el rango $1 < \gamma < 2$, tal que el primer momento de la IPDF sea finito y el segundo momento diverge.

Para mayores dimensiones, $d \geq 2$ y $0 < \gamma < d$, aplicamos el método de las partículas fantasmas, demostrando que los resultados de escaleo *no* se verifican.

Hemos considerado los siguientes tipos de distribuciones: i) fractal aleatoria, generada como un "Weierstrass RW"; ii) fractal determinística, con dimensión fractal entera: las partículas ocupan inicialmente un subespacio de la red; iii) fractal aleatoria, sin suponer una forma específica de generarla.

En todos los casos obtuvimos las mismas leyes de decaimiento, las cuales dependen de los valores (d, γ) . La forma específica de la estructura fractal (según sea tipo i), ii) or iii)), fija los coeficientes en estas expresiones asintóticas, es decir para distintos tipos de fractales con la misma dimensión solamente cambian los factores de las leyes de decaimiento.

Estos resultados pueden resumirse en el siguiente cuadro (comparar con 0.4):

$$\frac{N(t)}{N(0)} \sim \begin{cases} c_1 t^{-\gamma/2} + c_2 t^{-1/2} + c_3 t^{-\gamma/2-1/2} + \dots & \text{para } d = 1; 0 < \gamma < 1, \\ \ln(At) t^{-\gamma/2} & \text{para } d = 2; 0 < \gamma < 2, \\ t^{-1+(d-\gamma)/2} & \text{para } d \geq 3; d-2 < \gamma < d, \\ \mathcal{N}_\infty & \text{para } d \geq 3; 0 < \gamma < d-2, \end{cases} \quad (11.53)$$

donde $\mathcal{N}_\infty$ es una constante no nula. Observe que el caso $0 < \gamma < d-2$ conduce a una situación en la que a tiempos largos el número de partículas no decae más, como si la reacción hubiera cesado. Este es un resultado asombroso que no fue discutido en este capítulo, reservando su investigación para el capítulo 12.

Capítulo 12

La relevancia del problema de Polya de la teoría de caminatas aleatorias en los sistemas de reacción-difusión.

En este capítulo se advierte que el decaimiento monótono del número de partículas durante la reacción limitada por difusión no es algo necesariamente obvio cuando se lo considera desde el punto de vista de la teoría de caminatas aleatorias.

Un problema clásico en la teoría de caminatas aleatorias es el formulado por Polya hacia 1921 [245]: si un caminante hace un paseo al azar en una red d -dimensional, ¿retornará eventualmente a al punto de partida? Esta pregunta exactamente se puede responder. Resulta que la probabilidad de retorno al origen de un “random walker” puede ser menor que 1, dependiendo de la dimensión del espacio, del tipo de red y de la función estructura del RW. Para transiciones a primeros vecinos, la respuesta puede resumirse con el siguiente cuadro:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Probabilidad} \\ \text{de retorno} \\ \text{de un "random-} \\ \text{walker"} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ll} 1 & d = 1 \\ 1 & d = 2 \\ 0.25 \dots & d = 3, fcc \\ 0.28 \dots & d = 3, bcc \\ 0.34 \dots & d = 3, sc \\ < 1 & d \geq 3 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \text{Probabilidad de} \\ \text{encuentro de un} \\ \text{par de partículas} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ll} = 1 & d = 1 \\ = 1 & d = 2 \\ < 1 & d \geq 3 \end{array} \right. \quad (12.1)$$

Cuando esta probabilidad es igual a uno, se dice que el RW es *recurrente*, mientras que si es menor que uno se le llama *transiente* [24].

De aquí se deriva inmediatamente la siguiente conclusión de importancia para el estudio de reacciones modeladas mediante caminatas aleatorias: dos partículas cualesquiera (sin importar su posición inicial) se encontrarán alguna vez con certeza (con probabilidad igual a uno) en $d = 1$ y $d = 2$, siendo este último el caso límite, pues para $d > 2$ existe una probabilidad no nula de que *nunca* se encuentren. Esto se esquematiza en la mitad derecha del cuadro (12.1).

Por ejemplo cuando dos partículas inicialmente coinciden en el mismo sitio (el caso más favorable para el reencuentro) la probabilidad de que alguna vez se reencuentren coincide con las probabilidades de retorno al origen de un “random walker”, indicadas en la mitad izquierda de

(12.1).

12.1 Una Paradoja en la teoría de reacción-difusión.

Considerando nuestro método de solución al problema de reacciones bimoleculares, discutido en los capítulos 6 y 10, se advierte que la solución está basada en la probabilidad de supervivencia de un típico par de partículas, consideradas como "random-walkers":

$$\int_0^t dt' F_2(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i, t') \quad (12.2)$$

Si existe una probabilidad finita de que sobrevivan indefinidamente, uno esperaría que ésto se reflejase en la evolución temporal de la población de partículas del sistema completo, produciendo una transición a un estado estacionario, en el que el número de partículas se conserve. Podríamos conjeturar que a medida que la densidad de partículas disminuye, la distancia entre ellas aumenta y es de esperar que la subsiguiente evolución esté gobernada por la probabilidad de que una partícula típica sobreviva al encuentro con la partícula más próxima a ella en ese momento. La probabilidad de encuentro con partículas más distantes contribuiría en ordenes superiores, siendo en una primera aproximación despreciable.

Este razonamiento llevaría a la conclusión de que debe existir una concentración mínima, no nula, alcanzada la cual la reacción parecería haber cesado.

Es interesante que en toda la literatura de reacción-difusión nadie discute el hecho de que la concentración de partículas decaiga constantemente durante el transcurso del tiempo.

¿Cómo es posible que en $d \geq 3$ una ley decreciente para el número de partículas del tipo $N(t) \sim t^{-1}$, que tiende a una concentración nula a tiempos grandes, surja de la adición de probabilidades que decaen a un valor constante, no nulo? Es el propósito de este capítulo hacer notar que esto podría considerarse una paradoja en la teoría de reacción-difusión.

Como argumento a favor se presentará una situación en la cual el problema de Polya surge como el efecto dominante en el proceso de reacción-difusión: Se encontrará que si la dimensión de la distribución inicial de partículas es menor que $d - 2$, la concentración de partículas alcanza un valor finito, no nulo. Esto lleva al descubrimiento de un nuevo estado estacionario en un sistema de no-equilibrio. Empecemos recordando el tratamiento del mencionado resultado de caminatas aleatorias (problema de Polya).

12.2 Dependencia de la probabilidad de encuentro de un par de partículas con la dimensión de la red.

Consideremos una partícula que realiza una caminata aleatoria en la red. Sea $F_n(\mathbf{r})$ la probabilidad de alcanzar por primera vez el sitio $\mathbf{r}$ en el n -ésimo paso, habiendo partido del sitio $\mathbf{0}$ (ver sección 2.3).

La relación (2.25) nos permite estudiar la probabilidad de encuentro de dos partículas inicialmente a la distancia $\mathbf{r} \neq 0$:

$$F(\mathbf{r}, z) = \frac{\mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z)}{\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, z)}. \quad (12.3)$$

Note que $\lim_{z \rightarrow 1} F(\mathbf{r}, z)$, es la probabilidad de que las partículas se encuentren alguna vez. Conviene entonces considerar directamente el límite $z = 1$ y descomponer esta relación en la forma:

$$F(\mathbf{r}, 1) = 1 - \frac{\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, 1) - \mathcal{P}_d(\mathbf{r}, 1)}{\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, 1)} \quad \mathbf{r} \neq \mathbf{0} \quad (12.4)$$

La diferencia en el numerador es

$$\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, 1) - \mathcal{P}_d(\mathbf{r}, 1) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \dots \int_{-\pi}^{\pi} dk_d \frac{1 - \cos(\mathbf{r} \cdot \mathbf{k})}{1 - \rho(\mathbf{k})} \quad (12.5)$$

La contribución principal de la integral, procedente de $k \sim 0$, y el estudio de las adyacencias del origen revelará las condiciones en las cuales esta integral diverge. Desarrollando el coseno y considerado una función de densidad de probabilidad para el desplazamiento a cada paso con segundo momento finito: $\rho(\mathbf{k}) \sim 1 - \frac{\sigma^2}{2d} k^2 + \mathcal{O}(k^2)$, vemos que los términos k^2 se cancelan, y no hay divergencias en ninguna dimensión.

Entonces todo está determinado por la divergencia o no de la integral del denominador:

$$\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, 1) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \int_{-\pi}^{\pi} dk_2 \dots \int_{-\pi}^{\pi} dk_d \frac{1}{1 - \rho(\mathbf{k})} \quad (12.6)$$

Si $\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, 1)$ diverge, tendremos $F(\mathbf{r}, 1) = 1$. La divergencia que puede ocurrir es alrededor de $k \sim 0$; procediendo entonces como antes, y pasando a coordenadas polares:

$$\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, 1) \sim \frac{2d}{\sigma^2} \int_0^\infty dk \frac{k^{d-1}}{k^2} \quad (12.7)$$

Esta integral diverge debido a la singularidad en $k \sim 0$ para $d \leq 2$ y converge para $d > 2$; de lo cual sigue que $F(\mathbf{r}, 1) = 1$ para $d \leq 2$ y $F(\mathbf{r}, 1) < 1$ para $d > 2$. Por lo tanto, un "random walker" que parte del origen de coordenadas, alcanzará un dado sitio $\mathbf{r}$ de la red con certeza en $d = 1, 2$, pero con probabilidad menor que uno en dimensiones mayores.

Volviendo al estudio del movimiento de un par de partículas, considerando ahora que $\mathbf{r}$ es el vector dirigido de la posición inicial de una partícula a la posición inicial de la otra, el movimiento relativo corresponderá al de un "random walker" que salta cada vez que una de las partículas se mueve. Como la discusión anterior acerca de la probabilidad de *alguna vez* alcanzar un dado sitio $\mathbf{r}$ no depende de la frecuencia de saltos, se concluye que un par de partículas, inicialmente a una distancia cualquiera $r = |\mathbf{r}| \neq 0$ en un espacio d -dimensional se encontrarán con certeza si $d = 1$ o $d = 2$, pero habrá una probabilidad finita de que nunca se encuentren en dimensiones mayores.

12.3 Consecuencias de la probabilidad de sobrevivencia sobre las reacciones de coagulación y aniquilación.

Consideremos a la luz de este resultado el método de las partículas fantasmas, que nos permitió resolver las reacciones en dimensiones superiores en los capítulos anteriores. La solución allí

derivada requiere el cálculo de la suma de esta probabilidad, sobre las distancias relativas de todos los pares de partículas, ver ecuación (10.16):

$$N(t) = \frac{N(0)}{1 + \Xi(t)} \quad (12.8)$$

donde

$$\Xi(t) = \int_0^t \kappa(t') dt' = \frac{\epsilon}{2} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u} \frac{\sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} \wp(\mathbf{r}) R(\mathbf{r}, u/2)}{R(\mathbf{0}, u/2)} \right\}. \quad (12.9)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (2.43), esta función se puede escribir como:

$$\Xi(t) = \frac{\epsilon}{2} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} \wp(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}, z = \psi(u/2)) \right\}. \quad (12.10)$$

12.3.1 Predicciones para $0 < \gamma < d - 2$.

En esta sección analizaremos la suma

$$\Sigma(z) \equiv \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} \wp(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}, z) \quad (12.11)$$

cuando se efectúa sobre puntos distribuidos en una forma altamente inhomogénea sobre la red de dimensión d .

En particular, consideremos una distribución de puntos del tipo fractal aleatoria. Por conveniencia (aunque no es indispensable para las conclusiones a obtenerse), supongamos que el conjunto de puntos correspondan a los sitios visitados por un RW fractal, caracterizado por una función estructura del tipo (3.15). Entonces $\wp(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\mathbf{r}) = \mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z = 1)$ y usando (12.3) podemos escribir

$$\Sigma(z) = \frac{1}{\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, z)} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} \mathcal{P}_d(\mathbf{r}, 1) \mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z) \quad (12.12)$$

Explícitamente, cada sumando es (ver (2.15, 2.18)):

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_d(\mathbf{r}, 1) \mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z) &= \left(\frac{1}{\pi^d} \right)^2 \int_0^\pi dk_1 \dots \int_0^\pi dk_d \int_0^\pi dk'_1 \dots \int_0^\pi dk'_d \\ &\quad \frac{\cos(r_1 k_1) \dots \cos(r_d k_d)}{1 - \rho(\mathbf{k})} \frac{\cos(r_1 k'_1) \dots \cos(r_d k'_d)}{1 - \frac{z}{d} [\cos(k'_1) + \dots + \cos(k'_d)]} \end{aligned} \quad (12.13)$$

Usando el resultado $\sum_{h=0}^{\infty} \cos(hk) \cos(hk') = (2\pi/4) [\delta(k + k') + \delta(k - k')]$, la suma se reduce a

$$\sum_{\mathbf{r}} \mathcal{P}_d(\mathbf{r}, 1) \mathcal{P}_d(\mathbf{r}, z) = \frac{1}{\pi^d} \int_0^\pi dk_1 \dots \int_0^\pi dk_d \frac{1}{1 - \rho(\mathbf{k})} \frac{1}{1 - \frac{z}{d} [\cos(k_1) + \dots + \cos(k_d)]}. \quad (12.14)$$

Pasando a coordenadas polares y analizando para k pequeños, la integral se reduce a

$$\sim \int_0^\infty dk \frac{\alpha^{-1} k^{-\gamma} k^{d-1}}{(1-z) + zk^2}. \quad (12.15)$$

Cuando $z \rightarrow 1$, integrando es de la forma $k^{d-\gamma-3}$ y la integral diverge para $d-2 < \gamma$ y converge para $\gamma < d-2$. Pero si la integral converge, tenemos consecuencias inesperadas para el sistema de reacción difusión:

Puesto que el límite $z \rightarrow 1$ corresponde a $u \rightarrow 0$ (es decir $t \rightarrow \infty$) en la expresión (12.10), la convergencia significa que $\Xi(t)$ tiene un crecimiento acotado, ahora no diverge cuando $t \rightarrow \infty$ y por lo tanto $\mathcal{N}(t)$ no decae a cero, como cabría esperar en la teoría de reacción difusión.

En conclusión, desde el punto de vista de la teoría de caminatas aleatorias se preveé una transición a un estado estacionario en el sistema de no-equilibrio de reacción difusión, si las partículas inicialmente están con una distribución fractal de dimensión dos unidades por debajo de la dimensión del espacio en el que tiene lugar la reacción.

Observe que este caso se puede presentar sólo para dimensiones mayores que dos, en acuerdo con el esquema (12.1).

12.4 Distribuciones iniciales fractales con $0 < \gamma < d - 2$.

En esta sección investigaremos el comportamiento de los sistema de reacción difusión cuando $0 < \gamma < d - 2$. Por brevedad, consideraremos dos ejemplos concretos de este caso:

El primer ejemplo que presentaremos es el de partículas en una red sc, $d = 3$, inicialmente distribuidas como un fractal aleatorio de dimensión $0 < \gamma < 1$. El segundo ejemplo será una red sc en $d = 4$ con las partículas inicialmente distribuidas a lo largo de una línea ($\gamma = 1$), es decir, un fractal determinístico.

12.4.1 Ejemplo 1: partículas distribuidas fractalmente, con $0 < \gamma < 1$ a lo largo de una línea en $d = 3$

Como ejemplo de esta situación consideremos partículas distribuidas inicialmente a lo largo de una recta embebida en una red cúbica, tal que la distribución sobre esta recta sea fractal de dimensión $0 < \gamma < 1$, es decir, de la forma (11.3). En este caso, el método usado en la sección anterior conduce a la conclusión de que

$$\Xi(u \sim 0) = \frac{1}{u} (a - b u^{1/2}) \quad (12.16)$$

de lo cual sigue que

$$\mathcal{N}(t) \sim \mathcal{N}_\infty + c t^{-1/2} \quad (12.17)$$

donde las constantes dependen de la particular estructura fractal, en base a la cual se pueden calcular exactamente.

Usando la distribución (11.7) hemos realizado simulaciones para $\gamma = 0.8, 0.6$. La Fig. 12.1 muestra las curvas resultantes, en comparación con una distribución inicial correspondiente al llenado de la recta (curva "line" de la Fig. 11.10). El problema que se presenta es que la recta tiene necesariamente una longitud mucho menor que la necesaria para distribuir fractalmente las partículas sobre ella: el decaimiento sumamente lento imposibilita usar sistemas de longitudes tan grandes como las empleadas en el caso unidimensional. El decaimiento es tan lento que con más de $N(0) = 5000$ partículas prácticamente no se alcanza el asintótico constante predicho, y

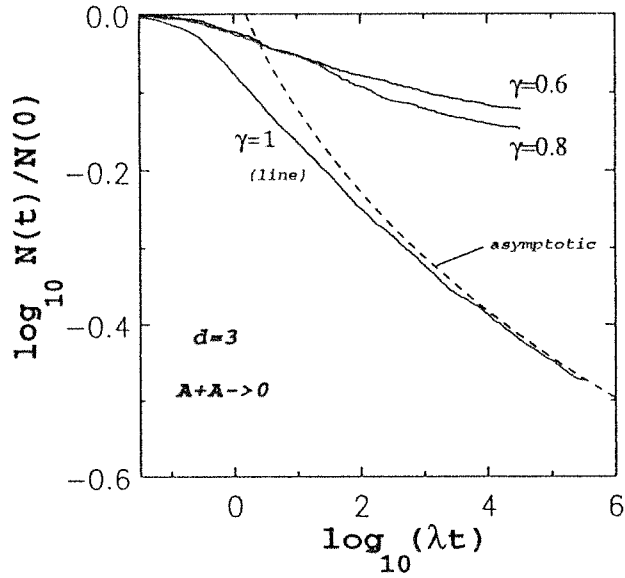


Figura 12.1: Reacción de aniquilación con una distribución inicial fractal $0 < \gamma \leq 1$ a lo largo de una recta embebida en un cubo ($d = 3$) de $N(0)^3$ sitios, para dos valores de $N(0)$. La línea continua corresponden a simulaciones, con $\gamma = 0.6, 0.8, 1$. El caso $\gamma = 1$ corresponde a inicialmente una partícula por sitio de la recta, es decir, es la curva “line” de la Fig. 11.10. La línea de trazo muestra el asintótico $\sim 1/\ln(t)$ predicho por la teoría.

con menos de esta cantidad las fluctuaciones son muy grandes: cada realización resulta en una curva muy diferente.

Sin embargo, sin alcanzar el asintótico se puede verificar el acercamiento al mismo, del tipo $-c t^{-1/2}$ predicho. Graficando estos resultados de simulaciones en la forma $\mathcal{N}(t) = cx + \mathcal{N}_\infty$, con $x = t^{-1/2}$, hemos verificado esta relación lineal, de la cual, por extrapolación a $x \rightarrow 0$ se puede medir $\mathcal{N}_\infty$ y c .

12.4.2 Ejemplo 2: partículas a lo largo de una línea en $d = 4$.

La ventaja de trabajar en dimensión cuatro radica en que el efecto de saturación es más nítido que para menores dimensiones, dada las limitaciones de computación. Además, es posible obtener una expresión cerrada, más simple que para el caso tridimensional.

Para una distribución inicial de una partícula por sitio del eje 1; es

$$\wp(\mathbf{r}) = \delta_{r_1, \pm r} \delta_{r_2, 0} \delta_{r_3, 0} \delta_{r_4, 0}$$

, y el método de las partículas fantasmas conduce a la expresión final:

$$\mathcal{N}(t) = \left[\left(1 - \frac{\epsilon}{2}\right) + \epsilon \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u} \left(\frac{2\lambda + u}{3\lambda + u} \right) \frac{\mathcal{P}_3(0, z = \frac{3\lambda}{3\lambda + 2u})}{\mathcal{P}_4(0, z = \frac{2\lambda}{2\lambda + u})} \right\} \right]^{-1} \quad (12.18)$$

De esta manera, la concentración relativa de partículas va asintóticamente al valor

$$\mathcal{N}(t) = \frac{1}{\left(1 - \frac{\epsilon}{2}\right) + \frac{2}{3} \epsilon \mathcal{P}_3(0, 1)/\mathcal{P}_4(0, 1)} \quad (12.19)$$

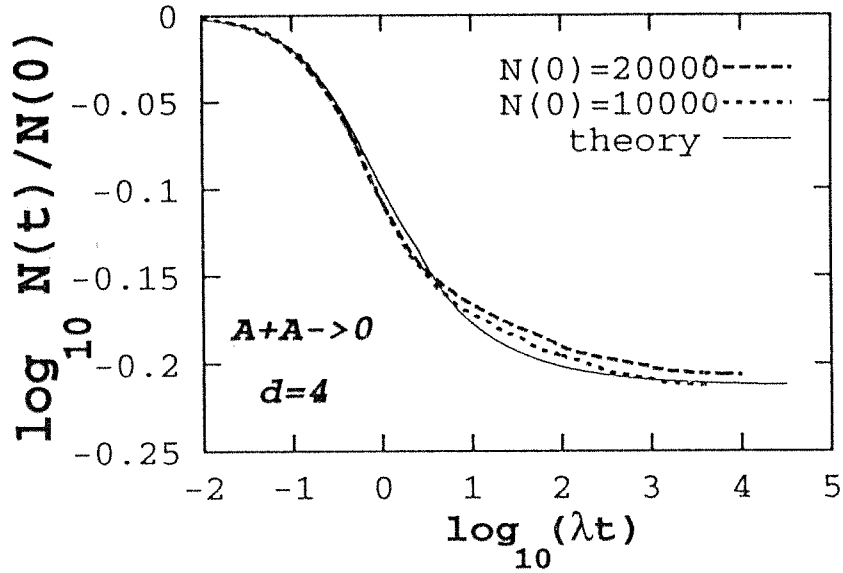


Figura 12.2: Reacción de aniquilación con una distribución inicial de una partícula por sitio en un hipercubo ($d=4$) de $N(0)^4$ sitios, para dos valores de $N(0)$. La línea continua corresponden al resultados: ecuación (12.18), usando el desarrollo de Glasser et al. para $0 < t < 10^{0.4}$ y el desarrollo asintótico usando las ecuaciones (12.28,12.32) para $10^{0.4} < t$. Las líneas horizontales indican el valor finito al que decae el número de partículas, según la teoría, ecuación (12.24).

donde para la red sc tridimensional, $\mathcal{P}_3(0,1)$ está dado por la ecuación (10.44). Para $d=4$ no se conoce una expresión equivalente.

Usando la la relación (2.25) para $r=0$ y $z=1$, Montroll derivó la siguiente expresión para redes sc cuando $d \geq 3$ [111]:

$$F(0, z=1) \cong \frac{1}{2d} \left[1 + \frac{2}{2d} + \frac{7}{(2d)^2} + \frac{35}{(2d)^3} + \frac{215}{(2d)^4} + \dots \right] \quad (12.20)$$

Hasta este orden este desarrollo suministra el valor

$$\mathcal{P}_4(0,1) \cong \left[1 - \frac{1}{2d} \left(1 + \frac{2}{2d} + \frac{7}{(2d)^2} + \frac{35}{(2d)^3} + \frac{215}{(2d)^4} + \dots \right) \right]_{d=4}^{-1} = 1.23 \pm 0.07, \quad (12.21)$$

pero la convergencia es muy lenta. Para una mayor precisión tenemos que evaluar *numéricamente* la integral $\mathcal{P}_4(0,1)$, ecuación (12.25), en la forma:

$$\mathcal{P}_4(0,1) = \int_0^\infty ds e^{-s} I_0^4(s/4) \quad (12.22)$$

obteniendo:

$$\mathcal{P}_4(0,1) = 1.2394671164243227235 \pm 10^{-19} \quad (12.23)$$

Entonces $\mathcal{P}_3(0,1)/\mathcal{P}_4(0,1) = \frac{1.516...}{1.239...} = 1.22...$ y la concentración relativa de partículas, ecuación (12.19), tiende a los valores

$$\mathcal{N}(t \rightarrow \infty) = \begin{cases} 0.76010 & \text{para coagulación} \\ 0.61304 & \text{para aniquilación} \end{cases} \quad (12.24)$$

Note que en este caso se rompe la simetría entre aniquilación y coagulación, puesto que no vale más que el número de partículas difiere en un factor 2 a tiempos grandes.

12.4.2.1 Cálculo de $\mathcal{P}_4(\mathbf{0}, z)$.

La función de Green de una red simple hipercúbica es

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_d(\mathbf{0}, z) &= \frac{1}{\pi^d} \int_0^\pi dk_1 \int_0^\pi dk_2 \dots \int_0^\pi dk_d \frac{1}{1 - \frac{z}{d} [\cos(k_1) + \cos(k_2) + \dots + \cos(k_d)]} \\ &= \int_0^\infty ds e^{-s} I_0^d(sz/d)\end{aligned}\quad (12.25)$$

en d dimensiones. Gracias a un desarrollo recientemente derivado por Glasser y Montaldi [107], es posible evaluar estas integrales para pequeños z como

$$\mathcal{P}_4(\mathbf{0}, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n! 4^{2n}} \left(\frac{1}{2}\right)_n \sigma_n^{(4)} z^{2n} \quad (12.26)$$

con $\sigma_n^{(4)}$ dado por ecuación 2.21:

$$\sigma_n^{(4)} = \sum_{m_1=0}^n \sum_{m_2=0}^{m_1} \sum_{m_3=0}^{m_2} \binom{n}{m_1}^2 \binom{m_1}{m_2}^2 \binom{m_2}{m_3}^2. \quad (12.27)$$

12.4.2.2 Acercamiento del número de partículas al valor asintótico constante.

Para investigar cómo se aproxima $N(t)$ a este valor límite, usamos el desarrollo debido a Joyce [86] de $\mathcal{P}_3(\mathbf{0}, z)$ cuando $z \rightarrow 1$:

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_3(\mathbf{0}, z) &= \mathcal{P}_3(\mathbf{0}, 1) + a_1(1 - z^2)^{1/2} + a_2(1 - z^2) + a_3(1 - z^2)^{3/2} \\ &\quad + a_4(1 - z^2)^2 + a_5(1 - z^2)^{5/2} + \dots\end{aligned}\quad (12.28)$$

donde las coeficientes han sido presentados en ecuación (10.49)¹.

No se conoce² un desarrollo similar para $d = 4$. Sin embargo, extenderemos el análisis usado por Montroll y Weiss para $d = 3$, a los fines de obtener la primera corrección al valor límite, ecuación (12.23), para $d = 4$:

Reescribiendo el integrando de ecuación (12.25) en la forma:

$$\frac{d^4 \mathbf{k}}{1 - z\rho(\mathbf{k})} = \frac{d^4 \mathbf{k}}{1 - \rho(\mathbf{k})} - \frac{(1 - z)\rho(\mathbf{k})d^4 \mathbf{k}}{[1 - \rho(\mathbf{k})][1 - z\rho(\mathbf{k})]} \quad (12.29)$$

el primer sumando conduce a $\mathcal{P}_4(\mathbf{0}, 1)$, mientras que el segundo sumando produce la primera corrección. Como la contribución principal proviene de $k \sim 0$, aproximamos

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [\cos(k_1) + \cos(k_2) + \cos(k_3) + \cos(k_4)] \sim 1 - \frac{\sigma^2}{8} k^2 + \mathcal{O}(k^4). \quad (12.30)$$

¹Note que $\mathcal{P}_3(\mathbf{0}, 1) = R(\mathbf{0}, u = 0)$.

²Al terminar esta tesis el Prof. Glasser me informa de la reciente publicación de un trabajo suyo en el que calcula la primera corrección asintótica, ref. [90], en coincidencia que la expresión acá obtenida en ecuación (12.33).

Pasando a coordenadas polares:

$$\int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \int_{-\pi}^{\pi} dk_2 \dots \int_{-\pi}^{\pi} dk_d \sim \Omega_d \int_0^{\infty} dk k^{d-1} = 2\pi^2 \int_0^{\infty} dk k^3 \quad (12.31)$$

donde Ω_4 es el ángulo sólido en cuatro dimensiones: $\Omega_4 = 2\pi^{d/2}/\Gamma(d/2) = 2\pi^2$. Resulta así

$$\mathcal{P}_4(\mathbf{0}, z) \cong \mathcal{P}_4(\mathbf{0}, 1) + \delta \quad (12.32)$$

con

$$\delta = -\frac{8\Omega_4(1-z)}{(2\pi)^4} \int_0^{\infty} dk \frac{k}{(1-z) + zk^2/8} = \frac{4}{\pi^2}(1-z) \ln(1-z) \quad (12.33)$$

Note que esta primera corrección, de la forma $\sim x \ln(x)$, es esencialmente distinta a la correspondiente para $d=3$: $\sim \sqrt{x}$ (ecuación (12.28)), con $x = (1-z) \sim 0$.

Usando estos desarrollos y teoremas tauberianos, de ecuación (12.18) obtenemos la siguiente expresión asintótica:

$$\Xi(t) \sim -\frac{\epsilon}{2} + \frac{2\epsilon\mathcal{P}_3(\mathbf{0}, 1)}{3\mathcal{P}_4(\mathbf{0}, 1)} - \frac{2\epsilon}{\mathcal{P}_4(\mathbf{0}, 1)\pi\sqrt{\pi\lambda t}} + \frac{8\epsilon\mathcal{P}_3(\mathbf{0}, 1)}{3\pi^2\mathcal{P}_4(\mathbf{0}, 1)} \frac{\ln(2\lambda t)}{(2\lambda t)} + \dots \quad (12.34)$$

que nos muestra cómo se acerca el número de partículas a los valores constantes predichos en ecuaciones (12.19, 12.24). Por ejemplo, para aniquilación:

$$\mathcal{N}(t \rightarrow \infty) = \frac{3\mathcal{P}_4(\mathbf{0}, 1)}{4\mathcal{P}_3(\mathbf{0}, 1)} \left[1 + \frac{3}{\mathcal{P}_3(\mathbf{0}, 1)\pi\sqrt{\pi\lambda t}} - \frac{4\ln(2\lambda t)/(2\lambda t)}{\pi^2\mathcal{P}_4(\mathbf{0}, 1)} + \dots \right] \quad (12.35)$$

Los resultados de simulaciones se observan en Fig.12.2. Las partículas fueron distribuidas inicialmente ocupando cada sitio de una recta con $N(0) = 20000$ sitios, separados por una distancia $a = 1$. Abarcando esta recta se construyó un hipercubo de dimensión $d = 4$, con condiciones de borde periódicas. Se tomó un ritmo de salto $\lambda = 1/\langle t \rangle = 1$, y por lo tanto el coeficiente de difusión es $D = 1/8$.

12.5 Conclusión

En este capítulo hemos discutido situaciones en las cuales el resultado del problema de Polya para caminatas aleatorias en la red surge modificando la ley de decaimiento de la población de partículas en el problema de coagulación y aniquilación limitadas por difusión. [239].

La condición necesaria para que la probabilidad de supervivencia de un sólo par de partículas sea la función que dicte la evolución de la reacción es que las partículas estén distribuidas en una forma altamente inhomogénea, con amplios espacios entre cúmulos de partículas, tal que la dimensión fractal de la distribución de masa, γ , esté por debajo de la dimensión del espacio menos dos:

$$0 < \gamma < d - 2$$

En esta situación se alcanza un régimen estacionario en el cual el número de partículas no decae más, como consecuencia de que la probabilidad de encuentro de una partícula típica con todas

las demás es menor que uno, es decir. sobrevive con probabilidad finita (no nula), a pesar de que el sistema contenga un número muy grande (tan grande como se quiera) de partículas.

Si bien se puede considerar a éste como un resultado de poco interés experimental, en el marco teórico contribuye a la comprensión de la interrelación entre aspectos sutiles de la teoría de caminatas aleatorias y de reacciones controladas por difusión.

Una posible aplicación de interés teórico puede ser la explicación de la coexistencia de materia y antimateria en el Universo.

Por otra parte, el análisis de este capítulo ofrece una predicción interesante para las reacciones multi-moleculares limitadas por difusión:

Considere las reacciones multimoleculares del tipo:



en las cuales se necesita del encuentro de m partículas para que ocurra la reacción: $mA \rightarrow \text{inert}$. Este problema fue considerado en las refs. [242, 243] para $m = 3$ y en [244] para el caso general. El caso $m = 2$ ha sido discutido extensamente a lo largo de este trabajo. Hemos visto que una de las funciones relevantes en el cálculo de la evolución de la población de partículas es la probabilidad de encuentro de un par típico. Esto conduce al estudio del CTRW de dos partículas en la red. En el caso $d = 1$, este estudio es equivalente al de una partícula moviéndose en la red cuadrada, tal que su abscisa y ordenada correspondan a la posición de cada una de las partículas en la red unidimensional. El encuentro de ambas involucra entonces sumar a lo largo de la bisectriz de la red cuadrada al propagador de un “random walker” en dos dimensiones.

Si ahora consideramos el caso unidimensional general, con $m \geq 2$, mapeamos este problema en el de una partícula en una red hipercúbica m -dimensional. Podemos conjeturar entonces, que en la reacción trimolecular, si las partículas inicialmente tienen una distribución fractal a lo largo de la recta, la reacción evolucionará hacia una concentración constante, no nula. En general, para la reacción m -molecular con $m \geq 4$, preveemos que, aún con una distribución inicial homogénea, la población decae hacia un valor constante, no nulo, a tiempos grandes.

Este es un problema de gran interés por sus aplicaciones, pero escapa a los límites previstos para esta tesis.

Capítulo 13

Reacciones limitadas por difusión afectada por fluctuaciones temporales fuertes.

En la extensión de una caminata aleatoria (RW) a una caminata aleatoria de tiempo continuo (CTRW) se introduce un tiempo de espera (variable aleatoria), t , entre pasos consecutivos del caminante. Es costumbre referirse a esta extensión como la incorporación de un “desorden temporal”.

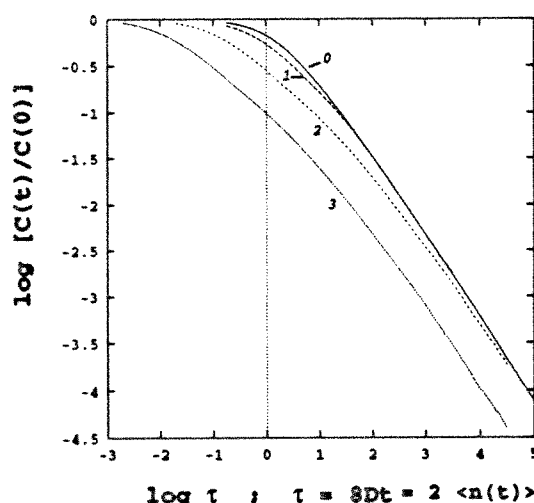


Figura 13.1: Efecto de un desorden temporal fuerte en la evolución del número de partículas durante la reacción de coagulación. Aquí $\langle n(t) \rangle$ es el número medio de saltos dados por una partícula típica, (ver ecuación (1.24)).

Como se explicó en la primera parte de este trabajo, si los tiempos de salto siguen un proceso de renovación en el tiempo, esta variable aleatoria queda caracterizada por su densidad, la WTD $\psi(t)$. Si este proceso de renovación es de Poisson, la WTD es exponencial: $\psi(t) = \lambda \exp[-\lambda t]$. En este caso el desorden temporal es *débil* puesto que no agrega ninguna modificación a los resultados del RW: los valores medios de las funciones de interés se obtienen de los resultados para el RW sustituyendo el número de pasos, n por su valor medio: $\langle n(t) \rangle = t/\langle t \rangle = \lambda t$.

Cuando $\psi(t)$ se aparta de la forma exponencial, con todos sus momentos finitos, el desorden temporal se manifiesta modificando solamente el régimen transitorio de las funciones de interés. Por ejemplo, la función $\langle n(t) \rangle$ tendrá una evolución que se aparta de la forma puramente lineal, característica de la difusión pura, pero el comportamiento asintótico será el mismo que para el caso poissoniano: $\langle n(t) \rangle \sim t/\langle t \rangle$. Sin embargo, este asintótico se establece relativamente rápido (al cabo de pocos pasos del caminante). Por el contrario, si la WTD $\psi(t)$ es tal que sus momentos divergen, y en particular si diverge su segundo o su primer momento (y por lo tanto todos los momentos enteros superiores), hablaremos de un caso de desorden temporal *fuerte*.

En este capítulo estudiamos el efecto de un “desorden temporal” fuerte en las reacciones. Caracterizaremos a este desorden mediante un tiempo de pausa entre saltos consecutivos con distribución proporcional a una ley estable a tiempos largos, es decir, un WTD del tipo (1.5): $\psi(t) \sim t^{-1-\gamma}$.

Mientras la divergencia del primer momento, $\langle t \rangle$, da lugar a la aparición de anomalías en la difusión, $\langle n(t) \rangle \sim t^\gamma$, con $0 < \gamma < 1$, un primer momento finito con segundo momento $\langle t^2 \rangle$ divergente, lo cual ocurre para $1 < \gamma < 2$, produce asintóticamente difusión:

$$\langle r^2(t) \rangle = \sigma^2 \langle n(t) \rangle = 2dDt + \text{cte. } t^{-(\gamma-1)} + \dots \quad \text{para } t \text{ grandes} \quad (13.1)$$

pero con un término de corrección $\mathcal{O}(t^{-(\gamma-1)})$ que, comparando con resultados de simulaciones, no puede ser despreciado sino recién después de varios órdenes de magnitud del tiempo, cuando γ toma valores próximos a 1.

En este capítulo analizaremos las consecuencias de la divergencia del segundo momento, $\langle t^2 \rangle$, con primer momento finito, y en el próximo capítulo consideraremos el caso del primer momento divergente, que da lugar a reacciones limitadas por difusión anómala.

Esta situación es interesante pues aún existe un tiempo medio de pausa *finito*, y por lo tanto el coeficiente de difusión está bien definido:

$$D = a^2 \lambda / 2 = a^2 / (2 \langle t \rangle) \quad (13.2)$$

Puesto la desviación estandar de este tiempo, $[\langle t^2 \rangle - (\langle t \rangle)^2]^{1/2}$ es una medida de las fluctuaciones en torno a su valor medio, $\langle t \rangle$, diremos que estamos en una situación de *fluctuaciones temporales de magnitud infinita*.

13.1 Efecto de fluctuaciones de magnitud infinita del tiempo de pausa.

Puesto que este régimen asintótico difusivo se establece recién a tiempos muy grandes, puede no ser de tanto interés como el régimen transitorio. En especial, en la transición al tiempo fractal (es decir cuando $\gamma \rightarrow 1_+$) puede no ser alcanzable mediante simulaciones ni experimentalmente. Interesa por lo tanto describir el decaimiento de la reacción para valores de γ en el rango $[1, 2]$. En Fig.(13.1) mostramos resultados de simulaciones en la red cuadrada ($d = 2$) tomando el WTD (1.26) con $\gamma = 1.01, 1.10, 2.0$. Se observa, como era de esperarse, que cuando los dos primeros

momentos de $\psi(t)$ existen (caso de la curva 1), no hay una diferencia apreciable en el decaimiento, comparado con el caso de WTD exponencial (curva 0), con el mismo coeficiente de difusión. La diferencia comienza a manifestarse cuando el segundo momento diverge ($1 < \gamma < 2$), casos de las curvas 2) $\gamma = 1.10$ y 3) $\gamma = 1.01$.

Obsérvese que la concentración de partículas a un dado tiempo es menor para el caso de WTD estables. Esto parece paradójico puesto que uno tiende a pensar que WTD-estables (con colas largas) producen un movimiento “más lento” (en el sentido difusivo) que el WTD exponencial, en el cual los saltos de las partículas siguen una estadística de Poisson. La clave para entender este efecto está en observar que la abscisa es proporcional al tiempo renormalizado por el tiempo medio de pausa, ecuación (13.2). A los fines de ilustrar este punto, en la Fig. (13.2) mostramos comparativamente los WTD como función de $t/\langle t \rangle$. Cuando $t = \langle t \rangle$, en promedio cada partícula habrá dado un paso. Sin embargo, en el caso exponencial, aproximadamente el 63% de las partículas se han movido por lo menos una vez (independientemente del valor de $\langle t \rangle$), mientras que para el caso del WTD estable, es el 93% de las partículas (para $\gamma = 1.10$). Es decir, cuando consideramos la evolución del sistema como función de $2Dt = a^2 t / \langle t \rangle$, como es costumbre presentar los resultados teóricos, los resultados asumen la forma paradójica de que las partículas parecen moverse más rápido, y por lo tanto la reacción aparece más acelerada que si las partículas siguieran un proceso de Poisson en el tiempo.

13.2 El rompimiento de la invariancia ante partícula coagulada.

En esta sección presentamos el efecto que tiene en la reacción de coagulación el hecho de que $\psi(t, t')$ sea distinto de $\psi(t)$ para procesos de renovación no-poissoniano¹.

El efecto nuevo que aparece en este caso de WTDs no exponenciales es el rompimiento de la invariancia respecto a la partícula que sobrevive en la reacción de coagulación: La distinción entre $\psi(t, t')$ y $\psi(t)$ se traduce en distintas evoluciones de la reacción según cómo se considere que el proceso de coagulación tiene lugar.

Consideramos que éste es un resultado importante, completamente ignorado en los estudios de reacción-difusión, puesto que a pesar de tener todavía un coeficiente de difusión bien definido, fijado por $\langle t \rangle$, en término del cual el decaimiento asintótico queda establecido (ver (6.10)), aparecen acá nuevas leyes asintóticas según la estrategia usada para generar el nuevo tiempo de pausa luego de cada reacción.

13.3 Efecto de fluctuaciones temporales de magnitud infinita en un CTRW estacionario.

Un efecto inmediato de la divergencia del segundo momento (y por lo tanto los momentos superiores también) de la WTD, *siendo su primer momento todavía finito*, es que en un CTRW

¹Recuérdese que para WTD exponencial (proceso de Poisson), es $\psi(t, t') = \psi(t)$, lo cual se llama la “paradoja del tiempo de espera”.

estacionario, basado en un proceso de renovación temporal de equilibrio (ver sección (1.2)), el WTD para el primer paso de la partícula, dada por $\psi_1(t) = \psi(t, \infty)$, *diverge el primer momento inclusive*, es decir, *todos* sus momentos son infinitos. Esto se puede ver rápidamente del hecho de que a la WTD (1.5):

$$\psi(t) \sim t^{-1-\gamma} \quad \text{con } 1 < \gamma, \quad (13.3)$$

le corresponde una probabilidad $\phi(t) \sim -\int^t dt' \psi(t') \sim t^{-\gamma}$, entonces, puesto que $\psi(t, \infty) = \phi(t)/\langle t \rangle$ (recordar (1.37)), resulta

$$\psi(t, \infty) \sim t^{-\gamma} = t^{-1-(\gamma-1)} \quad \text{con } 1 < \gamma, \quad (13.4)$$

es decir, una función del mismo tipo pero con el exponente γ disminuido en una unidad. Esto significa que si la WTD $\psi(t)$ tiene su primer momento finito, la $\psi_1(t) = \psi(t, \infty)$ pasa a tener primer momento infinito, en este rango de γ . En efecto, para enfatizar ésto consideremos la forma específica (1.26):

$$\psi(t) = \psi[\gamma, t]. \quad (13.5)$$

Resulta entonces exactamente

$$\psi(t, \infty) = \psi[\gamma', t], \quad \text{con } \gamma' = \gamma - 1 \quad (13.6)$$

lo cual pone de manifiesto que si se y considera un CTRW estacionario con $\psi(t) = \psi[\gamma, t]$ con $1 < \gamma < 2$, es $\psi_1(t) = \psi[\gamma', t]$ con $0 < \gamma' = \gamma - 1 < 1$. Pero en este rango de γ' el tiempo medio es divergente.

13.3.1 La función de autocorrelación: $P(0, t)$.

Este efecto es de importancia en la función $P(\mathbf{r} = \mathbf{0}, t)^2$, puesto que determina la densidad espectral de los modos de vibración de la red (ver ecuación (3.12)). Para un CTRW ordinario en d dimensiones, usando los resultados de las secciones 2.2 y 2.4.1 resulta [18, 234, 235, 236]:

$$P(0, u) = \frac{1 - \psi(u)}{u} \mathcal{P}_d(0, u) \quad \text{eq. (2.37) y (2.35)} \quad (13.7)$$

$\mathcal{P}_d(0, u) = \mathcal{P}_d(u)$

En $d = 1$ esto es

$$P(0, u) = \frac{1}{u} \sqrt{\frac{1 - \psi(u)}{1 + \psi(u)}}, \quad (13.8)$$

lo cual implica que para toda WTD con momentos finitos es $P(0, t) \sim t^{-1/2}$. Por otra parte, en el caso de WTD de cola largas, (13.3), resulta diferente si se trata de un CTRW ordinario o estacionario:

– Para un CTRW ordinario, de (13.8) resulta

$$P(0, t) \sim \begin{cases} t^{-\gamma/2} & \text{para } 0 < \gamma < 1 \\ t^{-1/2} & \text{para } 1 < \gamma \end{cases} \quad (13.9)$$

²llamada también función de autocorrelación [196]

- Para un CTRW *estacionario*, usando el resultado derivado en la sección 2.4.1, encontramos que el decaimiento cambia a la forma

$$P(0, t) \sim \begin{cases} t^{-(\gamma-1)} & \text{para } 1 < \gamma < 3/2 \\ t^{-1/2} & \text{para } 3/2 < \gamma \end{cases} \quad (13.10)$$

En la próxima sección mostraremos los efectos de esta nueva ley de decaimiento produce en la reacción de coagulación.

13.4 Nueva ley de decaimiento para coagulación.

En la Fig. (13.3) mostramos resultados de simulaciones cuando $\gamma > 2$, caso en que los dos primeros momentos son finitos, y para $1 < \gamma < 2$ que corresponde al caso de fluctuaciones infinitas. Mientras en el primer caso no hay prácticamente diferencia apreciable entre la situación en que la partícula que arriba sobrevive o desaparece, para el segundo caso esta es una distinción fundamental: si la partícula que arriba al sitio ocupado es la que desaparece, la ley asintótica cambia. El nuevo decaimiento es

$$\mathcal{N}(t) \sim t^{-(\gamma-1)} \quad (13.11)$$

Observe que cuando $\gamma \geq 3/2$ se reobtiene el decaimiento conocido, $\sim t^{-1/2}$.

Se puede comprender esta anomalía a la luz de la función $\phi(t, \infty)$, ecuación (1.37), la cual, en este CTRW estacionario, es la probabilidad de que al tiempo t la partícula no se haya movido desde el comienzo de la observación. Esta función actúa como una cota inferior para la evolución de la población de partículas: $\mathcal{N}(t)$ no puede decaer más rápidamente que esta probabilidad.

13.5 Conclusiones

En este capítulo hemos considerado el efecto de un desorden temporal fuerte en las reacciones limitadas por difusión. Este desorden temporal se modela en el esquema CTRW introduciendo WTDs que se apartan de la forma exponencial, característica de un Proceso de Poisson. La situación más distante corresponde a considerar WTDs proporcionales a una ley estable a tiempos grandes. Haciendo uso de ellos, encontramos que mientras los dos primeros momentos $\langle t \rangle$ y $\langle t^2 \rangle$ sean finitos, prácticamente no hay diferencia apreciable con el caso de difusión pura, para el cual el WTD es exponencial.

Mientras en el capítulo anterior estudiamos el efecto de la divergencia de todos los momentos del WTD (lo que da lugar a difusión anómala *subdifusiva*), aquí se estudió el caso en que $\langle t \rangle$ es finito.

Aunque la divergencia del segundo momento, siendo el primero aún finito, no cambia el comportamiento difusivo puro en un CTRW estacionario, hemos descubierto un nuevo decaimiento en la probabilidad de estar en el origen, $P(0, t)$, ecuación (13.10), respecto a la forma conocida $t^{-1/2}$ (para $d = 1$).

Este nuevo decaimiento produce un efecto sorprendente en la reacción de coagulación: el rompimiento de la invariancia ante partícula coagulada: la evolución de la reacción depende fuertemente de si la partícula que estaba en el sitio o la que arriba al sitio ocupado es la que sobrevive. En el caso en que la partícula que arriba al encuentro sobrevive, la reacción está gobernada por la probabilidad $\phi(t, \infty)$ (ver ecuación (2.28)).

Una forma equivalente de entender esta nueva ley es en base al escaleo (10.28) con (3.13): teniendo en cuenta que para un CTRW estacionario la probabilidad para una dada partícula de estar en el sitio de partida, $P(0, t)$, cambia de la forma (13.9) a la forma (13.10), como consecuencia de que está dominada por la probabilidad $\phi(t, \infty)$, de que hasta el tiempo t no se haya movido.

Puesto que el segundo momento del tiempo de pausa, $\langle t^2 \rangle$, diverja. Como éste es una medida de las fluctuaciones en torno al valor medio, hemos denominado a ésta una situación de *fluctuaciones temporales de magnitud infinitas*.

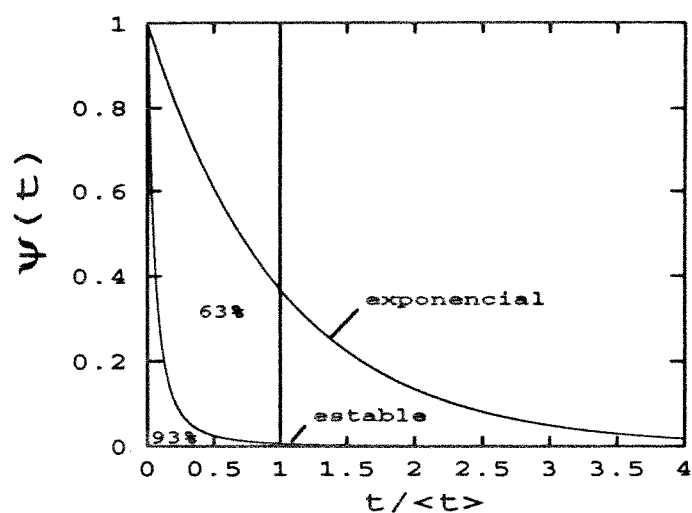


Figura 13.2: Comparación de los WTD exponencial y estable (con $\gamma = 1.10$) cuando se los grafica como función del tiempo renormalizado por el tiempo medio de pausa, $\langle t \rangle$. El porcentaje indicado en cada caso es el área encerrada en $0 < t < \langle t \rangle$.

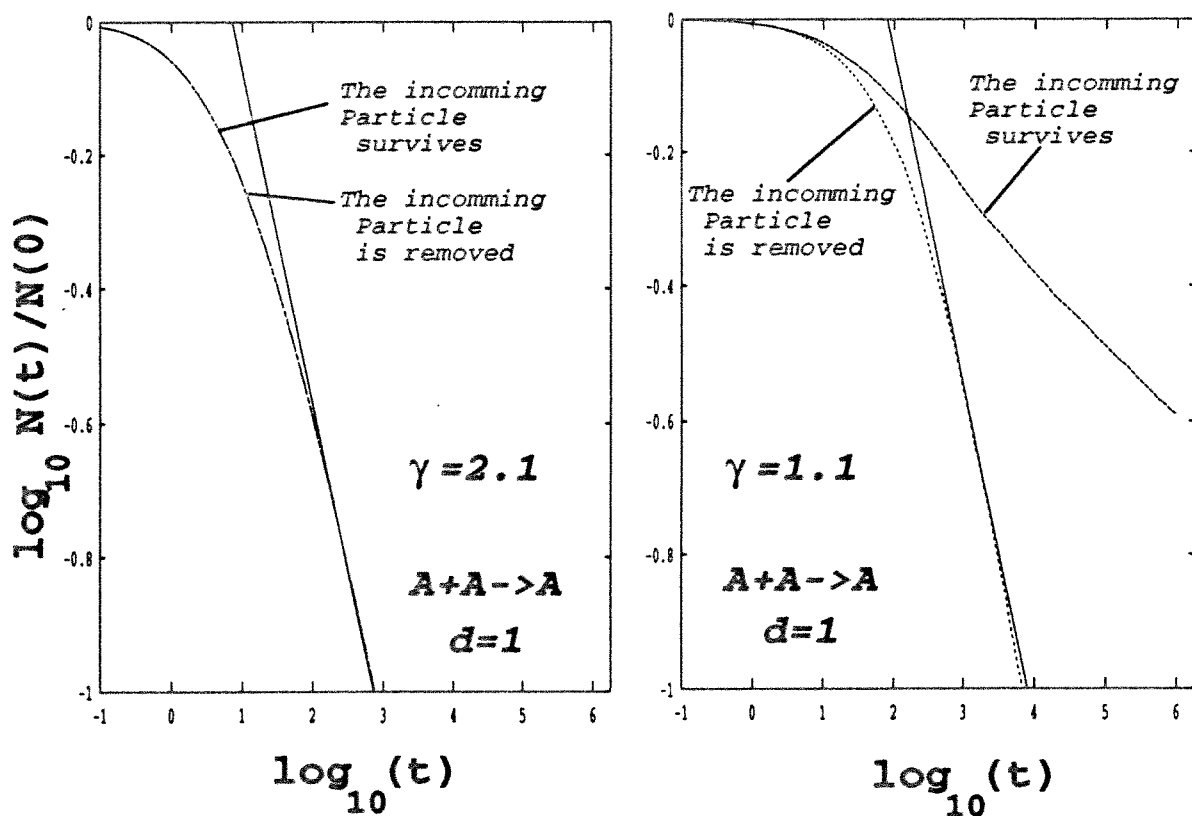


Figura 13.3: Evolución de la concentración de partículas durante la reacción de coagulación en $d = 1$, con un WTD estable: $\psi(t) \sim t^{-1-\gamma}$ CTRW estacionario. Izquierda: para $\gamma = 2.1$; Derecha: para $\gamma = 1.1$. La línea recta muestra el asintótico dado por ecuación (6.10).

Capítulo 14

Reacciones limitadas por difusión anómala.

En este capítulo estudiaremos las reacciones limitadas por difusión *anómala*, es decir, cuando el desplazamiento cuadrático medio de las partículas no es lineal, sino que

$$\langle r^2(t) \rangle \sim t^\gamma \quad 0 < \gamma \neq 1 \quad (14.1)$$

Existen dos posibilidades que requieren un tratamiento por separado. Cuando $\gamma < 1$ se está en el caso subdifusivo, que da lugar al llamado *transporte dispersivo* [1, 181, 183]. Este puede ser modelado eligiendo WTD apropiados (con momentos divergentes). Este caso se considerará en la sección 14.2.

Por otra parte, cuando $\gamma > 1$ se está en el caso superdifusivo. Esta situación es de interés para modelar el *transporte turbulento*.

14.1 Reacción limitada por superdifusión (transporte turbulento).

El estudio del caso superdifusivo, modelado como un “Lévy-walk” o un “Lévy-flight”, es más reciente que el caso subdifusivo. En particular, el interés reciente se debe a las posibilidades de modelar el transporte turbulento de esta manera y a su aplicación (no convencional) en otro tipo de problemas, entre los que se destacan: *a*) “subrecoil laser cooling” [211] en los que la caminata aleatoria tiene lugar en el espacio de momentos, en vez de ser en el espacio de posición [212], *b*) en el estudio del índice de precios (“stock exchange”), en los que el espacio es el valor de las cotizaciones, se encuentra que estos índices tienen propiedades estadísticas similares a las de un “Lévy-walk” [220], *c*) en el estudio de los polímeros rígidos, cuya configuración se puede modelar como la trayectoria del un “Lévy flighter” [221], *d*) en el estudio de la reptación de polímeros, en ref. [222] se anunció la primera realización experimental de un “Lévy flight”, *e*) en modelos con aplicaciones biomédicas [223], *e*) comportamiento superdifusivo de la temperatura de una superficie rugosa (modelable como una estructura “self-affine”) cuando se la somete a un pulso (laser) de calor [224], etc.

14.1.1 “Lévy-walks” versus “Lévy-flights”.

En un CTRW se define el modelo físico especificando una densidad de probabilidad conjunta para el tiempo t transcurrido entre dos saltos consecutivos de una dada partícula y para el desplazamiento $\mathbf{r}$ al dar el salto: $\psi(\mathbf{r}, t)$. Luego, el WTD es

$$\psi(t) = \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.2)$$

y la función de densidad de probabilidad para el desplazamiento a cada paso es:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_0^\infty dt \psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.3)$$

cuya transformada de Fourier es la *función estructura* del RW. A lo largo de este trabajo sólo hemos considerado CTRW *separables*, es decir, esta densidad de probabilidad conjunta factoriza:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}) \psi(t) \quad (14.4)$$

El tema de cómo deben ser estas funciones a los fines de obtener distinto tipo de difusión es muy importante. Tal vez, uno de los primeros análisis fue el de Shlesinger et. al. [199], y a merecido sucesivas ampliaciones [200, 113].

De Ecs. (1.25, 2.52) vemos que la subdifusión se puede obtener simplemente incorporando un WTD fractal, es decir $\psi(t)$ de la forma (1.5). Por el contrario, a diferencia del caso subdifusivo, no se puede obtener superdifusión en un CTRW separable afectando sólo el WTD. Es necesario considerar distribuciones $\rho(\mathbf{r})$ con segundo momento divergente. Este hecho a sido discutido por Klafter, Blumen et al., y en una serie de artículos proponen distintos esquemas de CTRW acoplados (no separables) que dan lugar a diferentes familias de anomalías [199, 201, 204].

Hay dos maneras posibles de obtener superdifusión con un CTRW, según consideremos un modelo separable o no. En base a estas dos posibilidades, se pueden construir dos modelos distintos que llevan a superdifusión:

14.1.1.1 CTRW separable: “Lévy-flights”

La manera de obtener superdifusión con un CTRW *separable* es considerar distribuciones de probabilidad del tamaño de cada paso, $\rho(\mathbf{r})$, con momentos divergentes, por ejemplo un decaimiento potencial, proporcional a una ley estable a distancias grandes:

$$\rho(r) \sim \frac{c}{2} r^{-1-\gamma} \quad ; \quad 0 < \gamma < 2 \quad (14.5)$$

mientras el WTD tiene sus momentos finitos. En particular, se considerará de la forma exponencial (proceso de Poisson).

Obsérvese que el adjetivo “vuelo” (*flight*) alude al hecho de que en cada salto, el tiempo necesario para alcanzar la nueva posición no depende del tamaño del desplazamiento. El tiempo entre saltos puede ser discreto (RW) o continuo (CTRW), pero con un tiempo medio de espera entre saltos finito: $\langle t \rangle < \infty$.

Puesto que la varianza de cada paso es infinita, el desplazamiento cuadrático medio de la partícula diverge a todo tiempo: $\langle r^2(t) \rangle = \infty$. En ese sentido los “Lévy-walks”, a ser discutidos a continuación, son un modelo físicamente más aceptable.

Recientemente Fogedby [213] derivó una ecuación de Langevin con derivadas fraccionarias (para el espacio) que describe un “Lévy-flight”, y extendió el estudio, usando técnicas de grupo de renormalización, al caso de un “Lévy-flight” en un medio desordenado [215]¹.

Se puede escribir exactamente el propagador del “Lévy-Flight” en tiempo continuo, con un WTD exponencial: $\psi(t) = \lambda \exp(-\lambda t)$, reemplazando en la ecuación (3.18) el número de pasos n por su valor medio $\langle n(t) \rangle = \lambda t$ (ver ecuación (1.22)), resultando:

$$P(r, t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dk \exp(-\lambda t k^\gamma) \cos(kr). \quad (14.6)$$

14.1.1.2 CTRW no-separable: “Lévy-walks”:

El problema concerniente al modelo de “flights” es que el desplazamiento cuadrático medio no está definido, es decir, diverge a todo tiempo. Para sanar esta falencia, Blumen, Zumofen y Klafter [206, 207], introdujeron un modelo físicamente “más aceptable”, definido mediante el siguiente CTRW *no-separable* (acoplado):

$$\psi(r, t) \sim c r^{-1-\gamma} \delta(r - t^\nu) \quad (d = 1) \quad (14.7)$$

Aquí están permitidos saltos de longitud arbitraria (como para “Lévy-walks”), pero debido a la función delta, el espacio y el tiempo están acoplados: saltos largos están penalizados al requerir mayor tiempo para ser realizados.

Según el valor de ν y

$$\mu \equiv \gamma + 1,$$

el resultado para superdifusión ($\gamma > 1, \nu > 1/2$) resulta [205]:

$$\langle r^2(t) \rangle \sim \begin{cases} t^{2\nu} & \text{si } 1 < \nu\mu < 2 \\ t^{2-\nu\mu+2\nu} & \text{si } 2 < \nu\mu < 1 + 2\nu \\ t & \text{si } 1 + 2\nu < \nu\mu \end{cases} \quad (14.8)$$

Este esquema de CTRW es un candidato para modelar el *transporte turbulento*, en el cual típicamente es $\nu = 3/2$ [202, 203, 204, 208].

Por otra parte, tomando $\nu = 1$ se está en el caso en que la distancia saltada y el tiempo de pausa están relacionados por $r = vt$, con una constante v . Sin embargo, no se puede asignar a esta constante la interpretación de una velocidad en el sentido estricto, puesto que la partícula no recorre una trayectoria de longitud r . Simplemente espera en el sitio un tiempo t , al cabo del cual desaparece y reaparece (instantáneamente) en otro sitio a una distancia $r = vt$.

¹Es interesante notar que en estos trabajos Fogedby obtiene un desplazamiento cuadrático medio de la forma $\langle r^2(t) \rangle \sim t^{2/\gamma}$, en vez de la divergencia que cabría esperar. El argumento (heurístico) empleado para obtener este escaleo está basado en la suposición de que el sistema tiene un tamaño finito, L , y que saltos que dejan al “walker” fuera del sistema corresponden a “realizaciones” del proceso que no son consideradas [216].

En la generalización a mayores dimensiones, d , a los fines de conservar γ en el rango $0 < \gamma < 2$, hay que tener en cuenta que la forma asintótica (14.8) es ahora

$$\psi(r, t) \sim c r^{-d-\gamma} \delta(r - t^\nu) \quad (d \text{ arbitrario}) \quad (14.9)$$

con lo cual (14.8), para el caso $\nu = 1$, resulta

$$\langle r^2(t) \rangle \sim \begin{cases} t^2 & \text{si } 0 < \gamma < 1 \\ t^{3-\gamma} & \text{si } 1 < \gamma < 2 \\ t & \text{si } 2 < \gamma \end{cases} \quad (14.10)$$

14.1.2 Reacción con superdifusión modelada como un “(continuous-time) Lévy-flight”

En esta sección incorporaremos estos modelos CTRW de difusión anómala en las reacciones. En este estudio es importante tener presente que en estos modelos del movimiento de las partículas, tanto para los “Lévy-flight” como para los “Lévy-walks”, la partícula permanece en el sitio un tiempo aleatorio t , con distribución $\psi(t)$, al cabo del cual desaparece para reaparecer en otro sitio, instantáneamente. Entonces, el modelo de reacción con transporte turbulento que estamos proponiendo permite, en $d = 1$, que una partícula “pase” por arriba de las demás, desapareciendo del sitio r' que ocupaba, para reaparecer (instantáneamente) en el nuevo sitio, r , sin consideración de las partículas que hubiera en el intervalo (r', r) . Por otra parte, la solución exacta para las reacciones de coagulación y aniquilación, resumidas en las ecuaciones (6.34, 6.35), no son aplicables pues fueron derivadas haciendo uso del hecho de que para alcanzar el sitio r , estando en r' , tiene que necesariamente reaccionar con todas las partículas que encuentre a su paso, hasta alcanzar r . Por otra parte, el método de las partículas fantasmas, pensado para dimensiones mayores, se vuelve ahora aplicable también en una dimensión, gracias a este efecto que favorece el mezclado de las partículas.

Procedemos a modelar el transporte superdifusivo mediante un “Lévy flight” en el cual las partículas realizan transiciones a sitios a una distancia r con una función de densidad de probabilidad del tipo (14.5), tal que la función estructura del RW² es (ver la ecuación (3.15)):

$$\rho(k) \sim 1 - \alpha' k^\gamma + \dots, \quad (14.11)$$

Puesto que cada partícula tiene una probabilidad no nula de alcanzar a cada paso cualquier sitio de la red, y en particular, para $0 < \gamma < 2$ la varianza de cada paso es infinita, tiene lugar un efecto de mezclado fuerte que favorece la reacción. El sistema se vuelve entonces *menos limitado* por difusión, y se aproximaría a una descripción tipo campo medio.

Cabe esperar entonces que la evolución del número de partículas se aproxime a la forma de la cinética química, ecuación (0.1), es decir $C(t) \sim t^{-1}$ en todas las dimensiones espaciales [217, 218].

²Observe que usamos como coeficiente la letra α' , en vez de la letra α usada en la sección 3.2.1, a los fines de distinguirlo del factor α que aparece también en el desarrollo del WTD de tiempo fractal en Laplace, ecuación (1.32). Esta distinción es necesaria puesto que en este capítulo mezclaremos distribuciones proporcionales a una ley estable tanto para el tamaño de salto como para el tiempo de espera.

Surge inmediatamente la pregunta acerca de cómo tiene lugar esta transición de limitada por difusión a limitada por reacción.

En la siguiente sección empezaremos el análisis, con el caso unidimensional.

14.1.2.1 Análisis para $d = 1$

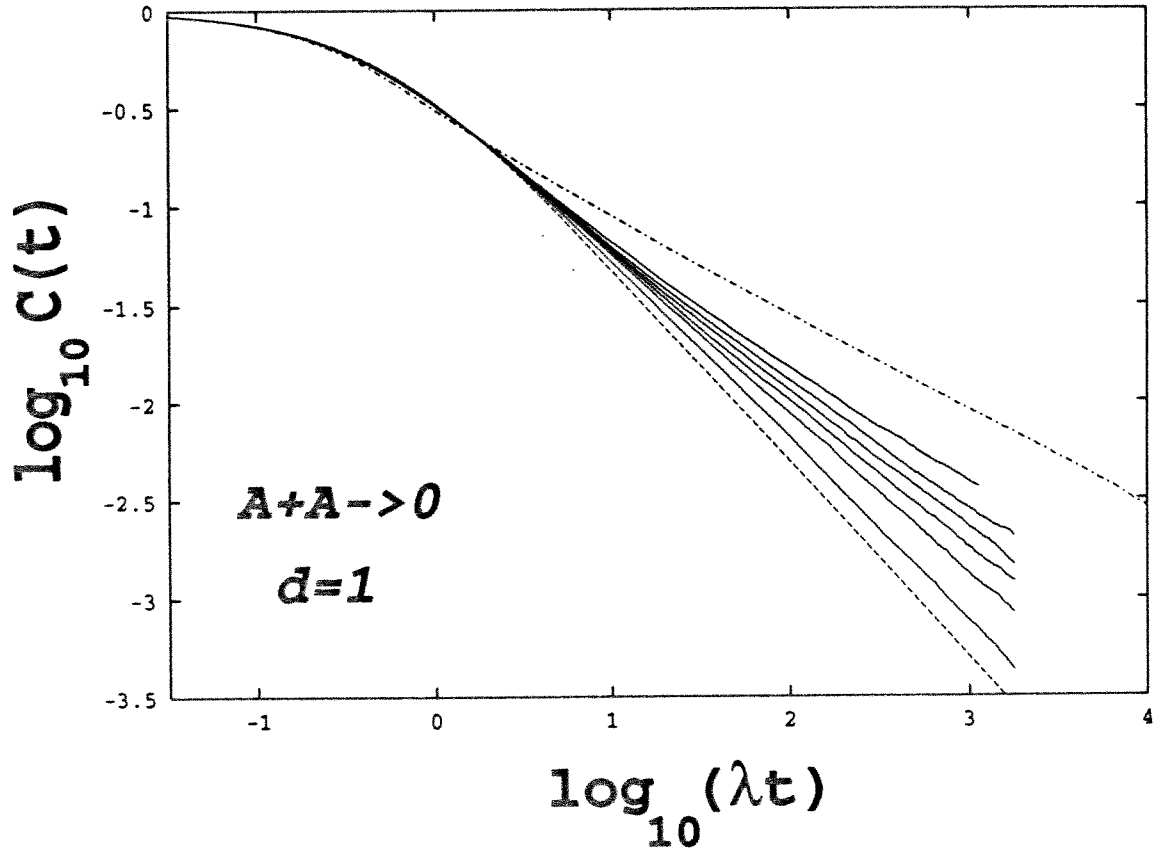


Figura 14.1: Reacción de aniquilación con partículas que realizan un RW fractal de tiempo continuo, con WTD exponencial. Para una distribución inicial de una partícula por sitio a lo largo de la línea, $L = 10^4$ sitios, 20 realizaciones. Las líneas continuas corresponden a los resultados de simulaciones con $\gamma = 0.8, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.2$ (de abajo hacia arriba). Como referencia, la línea de trazo inferior tiene pendiente -1 , mientras que la curva de trazo y punto superior es el resultado de simulaciones con transiciones a sitios próximos vecinos, y por lo tanto, con pendiente $-1/2$.

Procediendo como en la subsección anterior, usando la forma

$$R(r, u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{-ikr} \frac{dk}{1 - \psi(u)\rho(k)} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} dk \frac{\cos(kr)}{1 - \psi(u)\cos(k)} \quad (14.12)$$

hay que calcular

$$\frac{\sum_{r \neq 0} R(r, u)}{R(0, u)} = \frac{1}{[1 - \psi(u)]R(0, u)} - 1 \quad (14.13)$$

Por otra parte es

$$R(0, u) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{dk}{1 - \psi(u)\rho(k)} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} ds e^{-s} \int_0^{\pi} dk \exp[s\psi(u)\rho(k)] \quad (14.14)$$

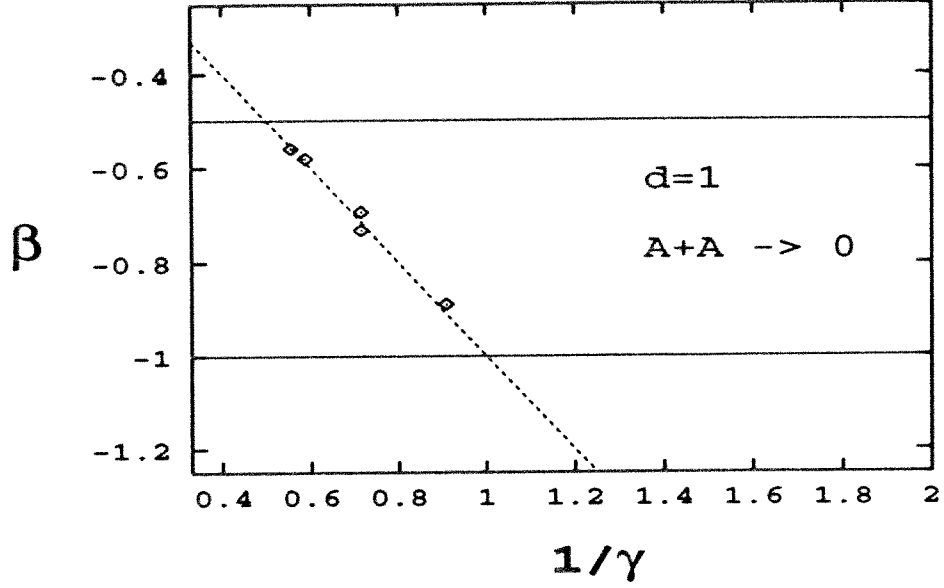


Figura 14.2: Análisis de los resultados de las simulaciones presentadas en Fig.(14.1).

Usando la función estructura del RW $\rho(k)$ de la forma de la ecuación (14.11):

$$\begin{aligned}
 R(0, u) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{dk}{1 - \psi(u)\rho(k)} \\
 &\cong \frac{1}{\pi} \int_0^\infty ds e^{-s[1-\psi(u)]} \int_0^\pi dk \exp[-s\psi(u)\alpha'k^\gamma] \\
 &\cong \frac{1}{\pi\gamma[\alpha'\psi(u)]^{1/\gamma}} \int_0^\infty ds e^{-s[1-\psi(u)]} s^{-1/\gamma} \gamma(1/\gamma; \alpha'\pi^\gamma\psi(u)s) \quad (14.15)
 \end{aligned}$$

donde $\gamma(\nu, x)$ es la función Gamma Incompleta. Para proseguir observamos que $R(0, u)$ quedó expresado como una transformada en la variable de Laplace $[1 - \psi(u)]$. Suponemos tiempos largos, podemos aproximar $1 - \psi(u) \sim u/\lambda$. Siendo $u \sim 0$, la contribución principal del integrando procederá de s grandes. Usando entonces

$$\gamma(1/\gamma; x) \cong \Gamma(1/\gamma) - \Gamma(1/\gamma; x) \quad (14.16)$$

con $x = \alpha'\pi^\gamma\psi(u)s$ y aproximando asintóticamente $\Gamma(1/\gamma; x \rightarrow \infty) \sim e^{-x}x^{1/\gamma-1}$, se obtiene:

$$R(0, u) \cong \frac{\Gamma(1/\gamma)\Gamma(1-1/\gamma)}{\pi\gamma[\alpha'\psi(u)]^{1/\gamma}[1-\psi(u)]^{1-1/\gamma}} \quad (14.17)$$

Con lo cual resulta

$$\Xi(t) \sim -\frac{\epsilon}{2} C_0 + \frac{\epsilon}{2} C_0 \frac{\pi\gamma}{\Gamma(1/\gamma)\Gamma(1-1/\gamma)\Gamma(1+1/\gamma)} (\alpha'2\lambda t)^{1/\gamma} \quad (14.18)$$

De teoremas tauberianos para la transformada de Laplace, hemos derivado la relación (1.8):

$$\alpha = \frac{c/2}{\gamma} \Gamma(1-\gamma) = -\frac{c/2}{\gamma} \frac{\Gamma(2-\gamma)}{\gamma-1}, \quad (14.19)$$

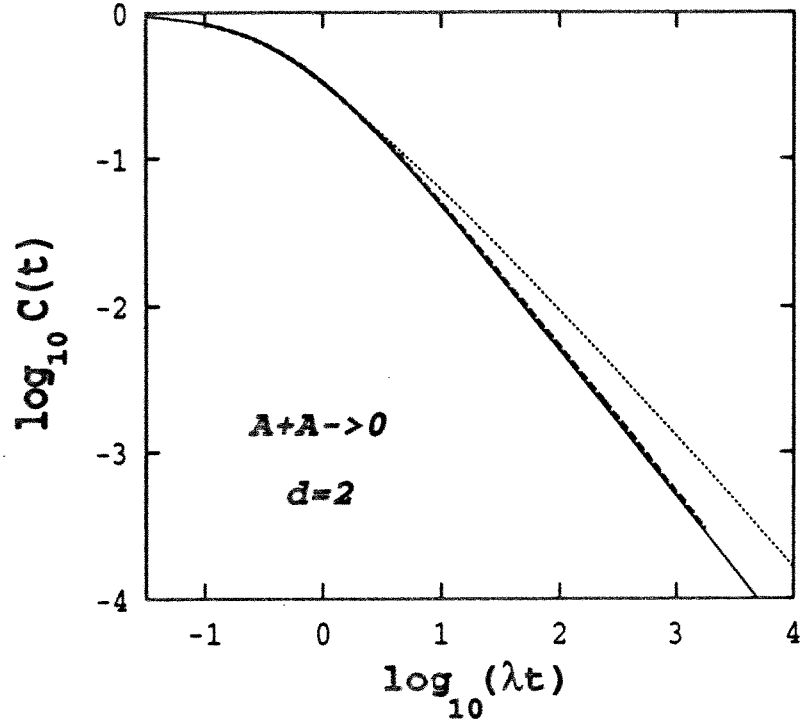


Figura 14.3: Idem Fig.(14.1) en $d = 2$. Para una distribución inicial de una partícula por sitio en una red cuadrada. $N(0) = 160000$, 5 realizaciones. a lo largo de la línea, 10^4 sitios, 20 realizaciones. Las líneas continuas corresponden a los resultados de simulaciones con $\gamma = 0.8$. La línea continua es la solución de la cinética química, ecuación (14.26) con $k = \lambda = 1$. Las curvas de trazos corresponden a simulaciones: curva inferior para $\gamma = 0.8$, $L = 450$, 10 realizaciones. mientras que, a modo de comparación, la curva de trazo y punto superior es el resultado de simulaciones con transiciones a sitios próximos vecinos, con $L = 400$, 80 realizaciones.

y en forma similar, es fácil derivar la correspondiente expresión para α' :

$$\alpha' = \alpha \cos(\pi\gamma/2), \quad (14.20)$$

la cual nos dice que $0 < \alpha'$ para $1 < \gamma < 2$. En este rango de γ resulta entonces

$$\mathcal{N}(t) = \left[1 - \frac{\epsilon}{2} C_0 + \frac{\epsilon}{2} C_0 \frac{\pi\gamma}{\Gamma(1/\gamma)\Gamma(1-1/\gamma)\Gamma(1+1/\gamma)} (\alpha' 2\lambda t)^{1/\gamma} \right]^{-1} \quad (14.21)$$

$$\sim \frac{2A}{\epsilon C_0} (2\lambda t)^{-1/\gamma} \quad 1 < \gamma < 2 \quad (14.22)$$

con

$$A = \Gamma(1/\gamma)\Gamma(1-1/\gamma)\Gamma(1+1/\gamma) [\pi\gamma\alpha']^{-1/\gamma} \quad (14.23)$$

En la Fig.14.1 mostramos resultados de simulaciones realizadas en una red $d = 1$, de L sitios separados por una distancia $a = 1$ (parámetro de red), considerando condiciones de borde periódicas, inicialmente con una partícula por sitio ($C_0 = 1$). Es importante notar que: mientras la aproximación analítica considera una red infinita, con una función de densidad de probabilidad $\rho(r)$ definida en el dominio $(-\infty, \infty)$ con segundo momento infinito para $\gamma < 2$; en las simulaciones tenemos que usar sistemas finitos y por lo tanto la función de densidad de probabilidad debe ser

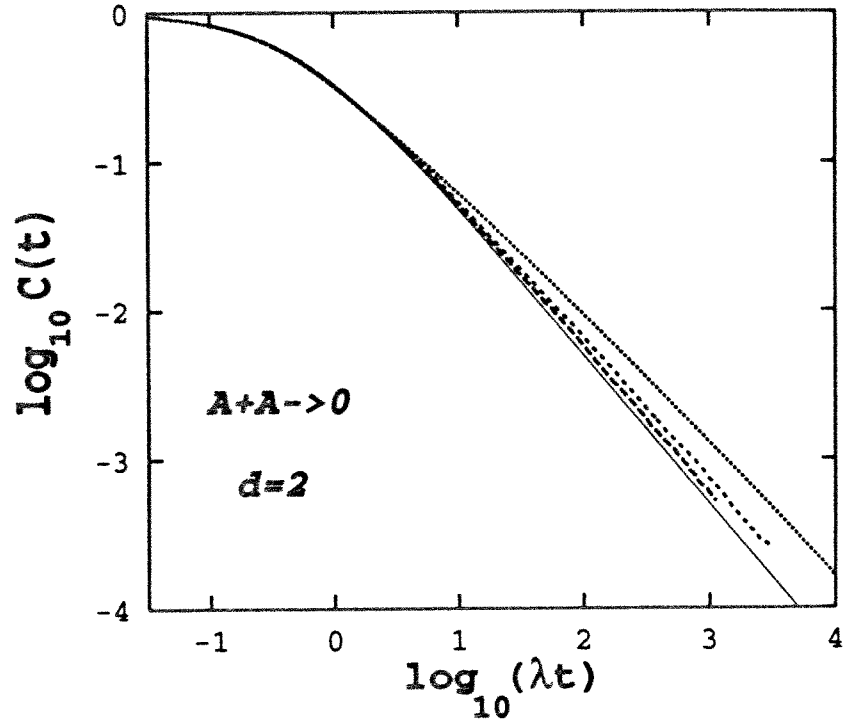


Figura 14.4: Idem Fig.(14.3) para $\gamma = 1.4$ (curva de trazo inferior) y $\gamma = 2.4$ (segunda curva de trazos desde arriba). $L = 400$, 5 realizaciones.

de la forma:

$$\rho(r) = \begin{cases} \frac{\epsilon}{2} r^{-1-\gamma} & a \leq r \leq L \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (14.24)$$

Con

$$c = \frac{\gamma}{a^{-\gamma} - L^{-\gamma}} \quad (14.25)$$

Notar que mientras sea $L < \infty$ esta función de densidad de probabilidad tiene todos sus momentos finitos para cualquier valor de γ .

A los fines de comparar con el resultado teórico, hemos ajustado la forma $\mathcal{N}(t) \sim t^\beta$ en las simulaciones de la Fig.14.1, obteniendo la Fig.14.2. La recta de trazo y punto, como referencia, muestra la forma $\beta = -1/\gamma$.

14.1.2.2 Análisis para $d > 1$

Al pasar a dimensiones mayores es de esperar que el mezclado de las partículas se vea favorecido, de tal manera que la solución se acerca a la correspondiente a la cinética química, ecuación (0.1):

$$\mathcal{N}(t) = \frac{1}{1 + \epsilon kt}. \quad (14.26)$$

En los capítulos anteriores en los que consideramos transiciones a sitios primeros vecinos, vimos que $d = 2$ es una dimensión marginal, para la cual aparece una corrección logarítmica no despreciable. Al permitir ahora transiciones a sitios distantes, exactamente como en la sección anterior,

para cada componente del desplazamiento en cada una de las dos direcciones posibles, esperamos encontrar que la solución (14.26) sea una mejor aproximación que para el caso de transiciones a primeros vecinos. Las simulaciones verifican esta predicción: en la Fig. 14.3 vemos un ejemplo de $0 < \gamma < 1$: el resultado para aniquilación con $\gamma = 0.8$, comparado con la simulación con transiciones a primeros vecinos y con la expresión (14.26).

La Fig. 14.4 es un ejemplo de $1 < \gamma$: con $\gamma = 1.4$ y 2.4 .

14.1.3 Reacción con superdifusión modelada como un "Lévy-walk".

En esta subsección estudiaremos las mismas reacciones modelando la superdifusión a la manera de un "Lévy-walk".

En las refs. [206, 207, 209] los autores muestran que en el rango $\mu\nu > 2$ la representación de Laplace-Fourier de $\psi(r, t)$ es:

$$\psi(k, u) \cong 1 - c_1 u - c_2 k^\beta \quad (14.27)$$

cuando $k \gg u$, con

$$\beta = \text{Min}\{\mu - 1/\nu; 2\} = \text{Min}\{1 + \gamma - 1/\nu; 2\}. \quad (14.28)$$

Entonces, de ecuación (2.30), en su versión no-separable:

$$P(k, u) = \frac{1 - \psi(k=0, u)}{u} \frac{1}{1 - \psi(k, u)}, \quad (14.29)$$

sigue que el propagador es, para $u \sim 0$:

$$P(k, u) \cong \frac{1}{u + ck^\beta}. \quad (14.30)$$

Observemos que ésta forma corresponde a una distribución de Lévy del tipo (14.6):

$$P(r, t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dk \exp\left(-\frac{t}{\langle t \rangle} k^\gamma\right) \cos(kr). \quad (14.31)$$

donde $\langle t \rangle$ es el tiempo medio de pausa entre dos saltos consecutivos, tal que a tiempos grandes $\langle n(t) \rangle \sim t/\langle t \rangle$. La finitud de este tiempo medio de pausa está asegurado en el rango $\mu\nu > 2$ aquí considerado. Esto puede verse calculando el WTD como:

$$\psi(t) = \int_0^\infty dr \psi(r, t) \sim t^{-\mu\nu}, \quad (14.32)$$

entonces, de la discusión de la sección 1.1.1.1 sigue que en este rango existe el primer momento $\langle t \rangle = \int_0^\infty t \psi(t) dt < \infty$.

En el cálculo de la evolución de partículas hay que evaluar $F(r, u) = R(r, u)/R(0, u)$ para $r \neq 0$. Pero ésto es equivalente a

$$F(r, u) = P(r, u)/P(0, u), \quad r \neq 0.$$

Por normalización es $\sum_r P(r, u) = 1/u$. De esa manera obtenemos

$$\sum_{r \neq 0} F(r, u/2) = \frac{2}{uP(0, u/2)} - 1.$$

Entonces resulta

$$\Xi(u) = -\frac{\epsilon C_0}{2u} + \frac{\epsilon C_0}{2} \frac{2}{u^2 P(r_0, u/2)}. \quad (14.33)$$

De ecuación (14.31) resulta

$$P(0, t) = \frac{\Gamma(1/\beta)}{\pi \beta (\langle t \rangle)^{1/\beta}}, \quad \text{es decir, } P(0, u) = \frac{\Gamma(1/\beta) \Gamma(1 - 1/\beta) \langle t \rangle}{\pi \beta (\langle t \rangle u)^{1 - 1/\beta}}. \quad (14.34)$$

Llevando esta expresión a (14.33) obtenemos

$$\mathcal{N}(t) = \frac{1}{1 + \Xi(t)} \cong \frac{1}{1 - \frac{\epsilon}{2} C_0 + \frac{\epsilon}{2} C_0 \frac{\pi \beta^2}{\Gamma^2(1/\beta) \Gamma(1 - 1/\beta)} (2t/\langle t \rangle)^{1/\beta}} \quad (14.35)$$

$$\sim \frac{2B}{\epsilon C_0} t^{-1/\beta} \quad ; \quad 1 < \beta < 2 \text{ y } 2 < \mu\nu. \quad (14.36)$$

con

$$B = \frac{\Gamma^2(1/\beta) \Gamma(1 - 1/\beta)}{\pi \beta^2} \left(\frac{\langle t \rangle}{2} \right)^{1/\beta}$$

Compare este resultado con el correspondiente al de “Lévy flights”, ecuación (14.22). De la definición de β sigue que este decaimiento rige en el rango $1 < 1 + \gamma - 1/\nu < 2$, es decir para

$$\frac{1}{\nu} < \gamma < 1 + \frac{1}{\nu}.$$

Nótese que en el caso $\nu = 1$ (en el que desplazamiento y tiempo de espera están relacionados por una “velocidad”) este resultado para reacciones de coagulación y aniquilación limitadas por “Lévy Walk” coincide con el modelo limitado por “Lévy flight”: en ambos casos $\mathcal{N}(t) \cong t^{-1/\gamma}$.

La extensión a mayores dimensiones es trivial, resultando

$$\mathcal{N}(t) \cong t^{-d/\beta'} \quad \text{con } \beta' = \text{Min}\{d + \gamma - 1/\nu; 2\} \quad (14.37)$$

14.2 Reacción limitada por subdifusión (transporte dispersivo)

En esta sección estudiaremos el efecto de la subdifusión en la evolución de la población de las partículas durante la reacción.

El esquema CTRW acoplado (14.7) del “Lévy-Walk” puede también ser utilizado para modelar este transporte dispersivo [210]. Sin embargo, a diferencia del caso superdifusivo, es suficiente usar un modelo separable. Consideraremos entonces $\psi(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r})\psi(t)$, con $\rho(\mathbf{r})$ con todos sus momentos finitos y $\psi(t)$ una WTD del tipo proporcional a una ley estable a tiempos largos, tal que $\langle t \rangle \rightarrow \infty$, es decir, un CTRW de *tiempo fractal*, presentado en el capítulo 3:

$$\psi(t \rightarrow \infty) \sim ct^{-1-\gamma}, \quad 0 < \gamma < 1, \quad (14.38)$$

tal que

$$\psi(u \rightarrow 0) \sim 1 - \alpha u^\gamma. \quad (14.39)$$

Cuando $\langle t \rangle \rightarrow \infty$ ($0 < \gamma < 1$), el hecho de que no exista un coeficiente de difusión hace imposible considerar el movimiento relativo de dos partículas como la difusión relativa de la coordenada

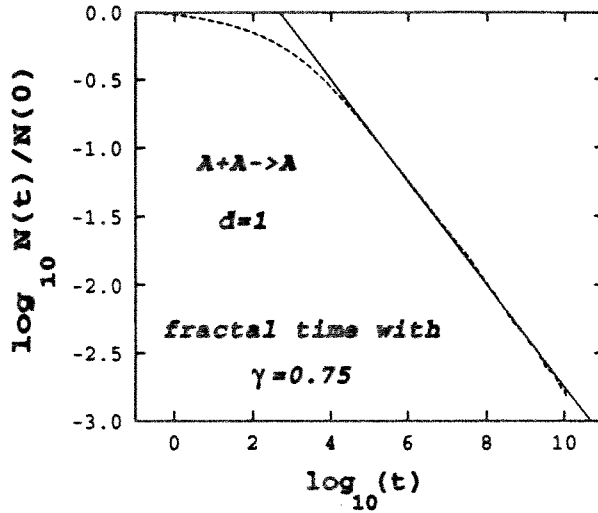


Figura 14.5: Decaimiento de la concentración relativa de partículas inicialmente con distribución de Poisson en $d = 1$, cuando la difusión es anómala con dimensión fractal del tiempo $\gamma = 0.75$. La línea llena, muestra la pendiente $-\gamma/2$. $N(0) = 50000$; inicialmente $\langle x \rangle = 10$.

$r_1 - r_2$ (con $D = D_1 + D_2$). Desde el punto de vista del esquema CTRW, el movimiento relativo está basado en la superposición de dos procesos de renovación temporales fractales, el cual no es más un proceso de renovación. En otras palabras: no existe una WTD, $\psi(t)$, para la descripción de este movimiento relativo [15, 16].

14.2.1 Argumentos preliminares

La WTD del tipo (14.38) introduce anomalías no sólo en la difusión, sino también en todas las funciones que caracterizan el CTRW [26, 24]. En particular, haciendo uso de teoremas tauberianos, a partir de las ecuaciones (10.25, 10.26) se encuentra que [189]:

$$S(t) \sim t^{\gamma/2} \quad (14.40)$$

para $d = 1$, y [198]

$$S(t) \sim \frac{t^\gamma}{\Gamma(\gamma)\Gamma(1-\gamma)R(0,0)} \quad (14.41)$$

para $d \geq 3$.

En este capítulo estudiaremos el efecto de estas anomalías, producidas por la divergencia de los momentos del WTD, en las reacciones de coagulación y aniquilación.

14.2.2 Reformulación del CTRW cuando no existe una WTD.

La dificultad técnica con este tipo de formulación estriba en la necesidad de conocer la transformada de Laplace del producto de dos funciones, cada una de las cuales se conoce, a su vez, sólo

en la representación de Laplace. Éste es un problema cuando las funciones involucradas no son analíticas cerca del origen $u = (0, 0)$ del plano complejo.

El estudio³ detallado de esta situación [14] revela que el movimiento relativo se puede describir en una muy buena aproximación con un WTD $\psi_{rel}(t)$ calculable en la representación de Laplace como

$$\psi_{rel}(u) = \psi(u/2) \quad (14.42)$$

donde $\psi(u)$ es el WTD de cada partícula individual. Ésta aproximación es exacta para el caso de un WTD exponencial. Por otra parte satisface: i) normalización, ii) en el caso en que el primer momento sea finito, satisface también $\langle t_{rel} \rangle = \langle t \rangle / 2$, donde $\langle t_{rel} \rangle$ es el primer momento de $\psi_{rel}(t)$. Estas son dos condiciones necesarias. Sin embargo, debemos recordar que estrictamente hablando, no hay un WTD para el movimiento relativo de las partículas válido a todo tiempo, con la única excepción del WTD exponencial. Pero a tiempos largos esta aproximación es plausible.

14.2.3 Resultados para $d = 1$

Para el caso unidimensional, usamos esta aproximación en el tratamiento de la sección 6.2, obteniendo:

$$\mathcal{N}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u} [1 - p(v, t=0)] \right\} \quad \text{para } A + A \rightarrow A \quad (14.43)$$

$$\mathcal{N}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{u} \frac{1 - p(v, t=0)}{1 + p(v, t=0)} \right\} \quad \text{para } A + A \rightarrow 0 \quad (14.44)$$

con

$$v = \ln \left(\frac{\psi(u/2)}{1 - \sqrt{1 - \psi(u/2)^2}} \right) \cong \ln[1 + \sqrt{2\alpha}u^{\gamma/2}] \sim \sqrt{2\alpha}u^{\gamma/2}. \quad (14.45)$$

Suponiendo una distribución inicial no-fractal, para ambas reacciones el comportamiento a tiempos largos resulta:

$$\mathcal{N}(t) \sim t^{-\gamma/2} \quad (14.46)$$

En la Fig. (14.5) mostramos simulaciones para $\gamma = 0.75$, que verifican este resultado.

14.2.4 Resultados para $d = 2$

Para la red cuadrada, $\mathcal{N}(t)$ estará dado por ecuación (10.23) con

$$R(0, u/2) = \frac{2}{\pi} K [\psi(u/2)], \quad (14.47)$$

lo cual conduce al resultado

$$\mathcal{N}(t) = \left[1 - \frac{\epsilon C_0}{2} + \frac{\epsilon C_0}{2} \frac{2}{\pi} K \left(\frac{(2t)^\gamma}{\alpha + (2t)^\gamma} \right) \right]^{-1}. \quad (14.48)$$

Recordando que $\alpha = c\Gamma(1 + \gamma)/\gamma$, a tiempos largos es

$$\mathcal{N}(t) \sim \frac{2c}{\epsilon C_0} 2\pi \Gamma(1 + \gamma) \Gamma(1 - \gamma) \frac{\ln[8 (2t)^\gamma / \alpha]}{(2t)^\gamma} \quad (14.49)$$

³No incluido en esta tesis por limitaciones de espacio (ver ref. [17]).

14.2.5 Resultados para $d \geq 3$

En forma equivalente, a partir de (10.23) obtenemos

$$\mathcal{N}(t) = \left[1 - \frac{\epsilon C_0}{2} + \frac{\epsilon C_0}{2} \frac{(2t)^\gamma / \alpha}{\Gamma(1+\gamma) \mathcal{P}_d(0,1)} \right]^{-1}, \quad (14.50)$$

que a tiempos largos es

$$\mathcal{N}(t) \sim \frac{2c}{\epsilon C_0} 2^\gamma \Gamma(1+\gamma) \Gamma(1-\gamma) \mathcal{P}_d(0,1) (2t)^{-\gamma} \quad (14.51)$$

14.3 Reacciones limitadas por “Levy-Flights” con tiempo fractal.

Es interesante que el modelo de “Levy-Flights” sólo haya sido estudiado en relación con tiempo discreto, o equivalentemente, con una estadística poissoniana para los tiempos de saltos del “walker”. En la sección 14.1.1.1 hemos incorporado esta estadística de Poisson en el tiempo continuo mediante el CTRW separable (14.4), con $\psi(t) = \lambda \exp(-\lambda t)$. Pero este mismo modelo admite la generalización al caso en que $\psi(t)$ sea una WTD arbitraria. En particular es de esperar nuevos efectos cuando WTD posea una cola larga a tiempos grandes. En esta sección nos limitaremos al caso unidimensional y estudiaremos las reacciones limitadas por un transporte definido mediante el CTRW (14.4):

$$\psi(r, t) = \rho(r) \psi(t) \quad (14.52)$$

con

$$\rho(r) \sim c' r^{-1-\gamma'}$$

para $1 < \gamma' < 2$ (Lévy Flight) y

$$\psi(t) \sim c t^{-1-\gamma} \quad (14.53)$$

para $0 < \gamma < 1$ (tiempo fractal). Por brevedad llamaremos a este modelo de transporte “Fractal-Time Lévy-Flight” (FTLF).

Para tal fin serán útiles las expresiones (14.13, 14.17), puesto que están escritas en términos de un $\psi(u)$ arbitrario:

$$\frac{\sum_{r \neq 0} R(r, u/2)}{R(0, u/2)} = \frac{1}{[1 - \psi(u/2)] R(0, u/2)} - 1 = b [1/\psi(u/2) - 1]^{-1/\gamma'} - 1. \quad (14.54)$$

con $b = \frac{\pi \gamma' \alpha^{1/\gamma'}}{\Gamma(1/\gamma') \Gamma(1-1/\gamma')}$. Hasta aquí sólo hemos reescrito la expresión (14.13). Puesto que ésto es válido para cualquier WTD, a continuación particularizamos para la forma (14.53), es decir con

$$\psi(u) \sim 1 - \alpha u^\gamma; \quad \alpha = \frac{c \Gamma(1-\gamma)}{\gamma}, \quad (14.55)$$

obteniendo

$$\frac{\sum_{r \neq 0} R(r, u/2)}{R(0, u/2)} \sim \frac{2^{\gamma/\gamma'} b}{\alpha^{1/\gamma'}} \frac{1}{u^{\gamma/\gamma'}} - 1. \quad (14.56)$$

De estas expresiones resulta:

$$\Xi(t) \cong -\frac{\epsilon}{2} C_0 + \frac{\epsilon}{2} C_0 \frac{2^{\gamma/\gamma'} b}{\alpha^{1/\gamma'} \Gamma(1 + \gamma/\gamma')} t^{\gamma/\gamma'}. \quad (14.57)$$

Finalmente, la población relativa de partículas resulta

$$\mathcal{N}(t) \sim A' t^{-\gamma/\gamma'} \quad (14.58)$$

con

$$A' = \frac{2}{\epsilon C_0} \frac{\alpha^{1/\gamma'} \Gamma(1 + \gamma/\gamma')}{2^{\gamma/\gamma'}} \frac{\Gamma(1/\gamma') \Gamma(1 - 1/\gamma')}{\pi \gamma' \alpha^{1/\gamma'}}$$

En este resultado se verifican los decaimientos ya obtenidos en los límites $\gamma' \rightarrow 2$ (caso subdifusivo modelado con tiempo fractal) o $\gamma \rightarrow 1$ (caso superdifusivo modelado con un “continuous-time Lévy-Flight”).

14.4 Conclusiones

En este capítulo estudiamos las reacciones limitadas por difusión anómala obteniendo, como era de esperar, leyes diferentes para el caso superdifusivo y para el caso subdifusivo. En el primer caso el decaimiento del número de partículas se ve acelerado, en el segundo caso el decaimiento es más lento:

Transporte turbulento (superdifusión):

a) Modelado como un RW fractal extendido a tiempo continuo, es decir, un “continuous-time Lévy flight”. Para este modelo de transporte turbulento obtuvimos:

$$\mathcal{N}(t \rightarrow \infty) \sim \begin{cases} t^{-1/\gamma} & \text{para } d = 1 \text{ y } 0 < \gamma < 1 \\ t^{-1} & \text{para } d = 2, \text{ y } 0 < \gamma < 2 \\ t^{-1} & \text{para } d \geq 3, \text{ y } 0 < \gamma < d \end{cases} \quad (14.59)$$

Para valores de γ tales que $d < \gamma$ el desplazamiento cuadrático medio a cada paso de las partículas, σ^2 , es finito, y el sistema recupera a tiempos largos el mismo decaimiento asintótico que el correspondiente al caso difusivo puro, ecuaciones (6.10, 10.61, 10.53); salvo que hay que reemplazar el valor $\sigma^2 = 1$ en estas ecuaciones (correspondiente a transiciones a sitios primeros vecinos) por el valor (2.8), correspondiente a la particular función estructura usada. En este caso, la dependencia explícita con σ^2 se obtiene de (10.29) y (10.27).

En $d = 2$ y para valores de γ tales que $1 < \gamma < d$, las simulaciones muestran un decaimiento intermedio entre t^{-1} y $t^{-1} \ln(t)$. El tratamiento aquí usado sugiere un comportamiento del tipo $\mathcal{N}(t) \sim t^{-1} [\ln(t)]^{\gamma-1}$, pero la forma precisa de la evolución en este rango requiere una investigación más detallada.

b) Modelado como un CTRW fractal no-separable, es decir, un “Lévy Walk”, definido mediante (14.7). Para este modelo de transporte turbulento obtuvimos (14.36):

$$\mathcal{N}(t \rightarrow \infty) \sim \begin{cases} t^{-1/(1+\gamma-1/\nu)} & \text{para } d = 1 \text{ y } 1/\nu < \gamma < 1 + 1/\nu \\ t^{-1/(d+\gamma-1/\nu)} & , \nu < 1/(d-2) \\ t^{-1} & , \nu \geq 1/(d-2) \end{cases} \quad d > 2, \text{ y } 1-d+1/\nu < \gamma < 2-d+1/\nu \quad (14.60)$$

De la comparación de los dos modelos usados para superdifusión resulta su equivalencia, en lo que a la ley del decaimiento del número de partículas se refiere, cuando $\nu = 1$. Téngase en cuenta que estos dos modelos son esencialmente diferentes, puesto que para el “Lévy Flight” es $\langle r^2(t) \rangle = \infty$ a todo tiempo, mientras para el “Lévy Walk” es $\langle r^2(t) \rangle \sim t^{3-\gamma}$ (para $1 < \gamma < 2$). En este caso ($\nu = 1$) puede interpretarse que el tiempo de espera es el tiempo requerido para desplazarse una distancia igual al tamaño del salto, con velocidad constante. Sin embargo, esta interpretación es sólo sugestiva puesto que este modelo de reacción-difusión con transiciones a sitios lejanos ignora los posibles encuentros con otras partículas durante este desplazamiento. La reacción se produce sólo si el sitio al que se arriba al cabo del salto está ocupado.

Transporte dispersivo (subdifusión): Para su aplicación a los modelos de coagulación y aniquilación, usamos el tiempo fractal, introducido mediante un WTD con primer momento divergente, ecuación (14.38) con $0 < \gamma < 1$. Las partículas verifican una anomalía *subdifusiva*: no hay una escala de tiempo natural en el sistema y asintóticamente el decaimiento de la concentración resulta más lento que en el caso difusivo:

$$\mathcal{N}(t \rightarrow \infty) \sim \begin{cases} t^{-\gamma/2} & \text{para } d = 1 \\ t^{-\gamma} \ln(t^\gamma) & \text{para } d = 2 \\ t^{-\gamma} & \text{para } d = 3 \end{cases} \quad (14.61)$$

Por último, introduciendo un nuevo mecanismo de transporte que conjuga el “Lévy-Flight” (caracterizado con $\gamma' \in (0, 2)$) con una WTD del tipo “tiempo fractal” (caracterizada mediante $\gamma \in (0, 1]$), obtuvimos la expresión asintótica (14.58):

$$\mathcal{N}(t \rightarrow \infty) \sim t^{-\gamma/\gamma'} \quad (14.62)$$

Es importante notar que estas expresiones asintóticas, junto a sus prefactores, son resultados *exactos*, y no tienen parámetros libres. A los fines de comparación con resultados de simulaciones hay que tener presente que se alcance el régimen asintótico en los experimentos numéricos, lo cual no siempre es posible lograr dentro de las limitaciones de computación actuales.

Capítulo 15

Sumario y Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado analíticamente y mediante simulaciones de Monte Carlo las reacciones, de una única especie, limitadas por difusión. La difusión de las partículas fue modelada como una caminata aleatoria de tiempo continuo (*“continuous-time random-walk”* o CTRW) y se mostró que éste es el marco propicio para el estudio del efecto que las distribuciones fractales tienen en estas reacciones. El trabajo presenta detalladamente los distintos tipos de anomalías (apartamientos respecto a resultados bien establecidos) que surgen al incorporar distribuciones fractales en los aspectos espaciales y temporales del movimiento de las partículas.

Se comparan los resultados analíticos con simulaciones de Monte Carlo que siguen la dinámica de las partículas en tiempo continuo, exactamente como se la supone en el tratamiento analítico.

- En la primera parte (capítulos 1 al 4) En estos capítulos se presentó el esquema CTRW desde el punto de vista de la teoría de “procesos de renovación” (*“renewal-processes”*) y se discutieron distintos modelos de difusión originados por el principio de máxima entropía. Se motivaron las distribuciones fractales mediante la entropía de Tsallis. Hemos comparado las caminatas aleatorias en tiempo continuo a las que da lugar la entropía convencional y la generalizada: mientras la primera motiva la difusión pura, la segunda motiva la difusión anómala. Se discutió la representación del CTRW fractal con ecuaciones de difusión generalizadas, ya sea con un “kernel” de memoria o con derivadas fraccionarias. Se mostró que la ecuación de difusión con derivada temporal fraccionaria corresponde exactamente a un CTRW de tiempo fractal. Esta primera parte se cerró con el estudio del ruido dicotómico como un proceso de renovación y con la introducción del ruido dicotómico fractal. Este análisis se usó posteriormente, en el capítulo 7 para resolver el problema de la distribución espacial de partículas durante la reacción de aniquilación, en la segunda parte del trabajo.
- En la segunda parte hemos iniciado el estudio de las reacciones *limitadas por difusión* del tipo: coagulación ($A + A \rightarrow A$; $\epsilon \equiv 1$) y aniquilación ($A + A \rightarrow 0$; $\epsilon \equiv 2$). El movimiento de las partículas fue modelado como un CTRW en la red, usando los resultados presentados y/o derivados en la primera parte para el caso en que el movimiento es difusivo puro, es decir, el desplazamiento cuadrático medio de las partículas, $\langle r^2(t) \rangle$, crece exactamente en forma lineal

con el tiempo.

Se discutió la relación entre el sistema cinético de espines (modelo de Ising en $d = 1$) y el sistema de difusión-aniquilación. Se obtuvo la evolución del número de paredes de dominios ferromagnéticos en función del tiempo y la evolución de la distribución del tamaño de dominios ferromagnéticos (o ferroeléctricos). Equivalentemente, se obtuvo la distribución (IPDF) de la distancia entre partículas vecinas durante la reacción aniquilación y se comparó con histogramas obtenidos de simulaciones. A diferencia de coagulación, esta distribución no era conocida ni siquiera para el caso de distribuciones iniciales homogéneas. Nuestro tratamiento está basado en la hipótesis de que, si inicialmente están distribuidas como un proceso de renovación a lo largo del espacio, entonces la distribución se puede describir como un proceso de renovación a todo tiempo posterior. Hasta ahora no se conoce la manera de demostrar esta hipótesis, pero a juzgar por la precisa coincidencia de los resultados con ella obtenida y las simulaciones, parece ser correcta. Este es un resultado sorprendente, pues se sabe que para la reacción de coagulación esta condición no se cumple. A los fines de verificación más precisa, estudiamos la distribución de partículas también para la reacción de aniquilación con una generación (o ingreso) de partículas a un ritmo constante ("with input"), puesto que en este caso se alcanza un estado estacionario que hace posible una mayor precisión en los resultados de simulaciones. Como en el caso sin generación de partículas, la coincidencia con el resultado analítico induce a pensar que esta suposición es correcta.

Para mayores dimensiones, salvo comportamientos asintóticos, no existen soluciones exactas conocidas. En este trabajo introdujimos un nuevo método (acá llamado método de las "partículas fantasmas") que permitió obtener expresiones analíticas cerradas para el número de partículas a todo tiempo. El método ofrece resultados exactos a tiempos cortos y en el asintótico de tiempos largos. Verificamos estos resultados comparando con simulaciones en redes hipercúbicas. Para tiempos intermedios son una aproximación tanto mejor cuanto mayor sea la dimensión del espacio y para una dada dimensión, cuanto mayor sea el número de coordinación de la red.

- La tercera parte estuvo dedicada al estudio del efecto que tienen las distribuciones fractales en estas reacciones. Hay muchos aspectos en estos sistemas que pueden estar afectados por fractales. Se consideraron:

a) Fractalidad en la distribución espacial inicial de las partículas. Encontramos que cambian las leyes conocidas de decaimiento y de distribución espacial de partículas a lo largo del tiempo, incluso asintóticamente, si las partículas *inicialmente tienen una distribución fractal* o una distribución con fluctuaciones infinitas alrededor de la concentración media. A diferencia de lo que ocurre para las distribuciones iniciales aleatorias y homogéneas consideradas en la segunda parte, la evolución de la reacción no alcanza a borrar la memoria de la distribución inicial cuando esta distribución tiene su segundo o primer momento divergente y en consecuencia aparecen nuevas leyes de evolución.

Se presentaron resultados exactos para el caso unidimensional ($d = 1$), tanto para la concen-

tración de partículas como para la distribución espacial de las mismas, a todo tiempo.

Para mayores dimensiones aplicamos el método de las partículas fantasmas, desarrollado en la segunda parte. En comparación con simulaciones los resultados analíticos obtenidos reproducen correctamente los decaimientos anómalos debidos a distribuciones iniciales de dimensiones γ , menores que la del espacio en el cual tiene lugar la reacción ($\gamma < d$), mostrando la aparición de nuevas leyes de evolución. El caso más sorprendente corresponde al rango $0 < \gamma < d - 2$, pues el número de partículas, en vez de ser una función monótonamente decreciente, evoluciona hacia una concentración constante, no nula, alcanzada la cual el proceso queda en un estado estacionario como si la reacción hubiera cesado. Estas anomalías en la evolución de los sistemas de coagulación y aniquilación (por primera vez presentadas mediante este trabajo), son muy importantes en la teoría general de reacciones limitadas por difusión, pues nos advierten que si aparecen apartamientos de resultados experimentales respecto a resultados teóricos conocidos, éstos pueden ser simplemente una consecuencia de la distribución específicas de los reactantes.

b) Fractalidad en el tamaño del paso y en el tiempo de espera, a cada salto de las partículas: Este es el segundo aspecto fractal estudiado en estos sistemas, que conduce a las reacciones limitadas por difusión *anómala*. La anomalía en la difusión radica en una dependencia no lineal con el tiempo: $\langle r^2(t) \rangle \sim t^\beta$ con $\beta \neq 1$. Ésta fue modelada con densidades de probabilidad asintóticamente proporcionales a una ley estable. En particular el tiempo fractal (WTD estable) produce subdifusión ($\beta < 1$), que es la característica del transporte dispersivo. Con este modelo hemos estudiado las reacciones limitadas por subdifusión. Por otra parte, se estudiamos también el caso superdifusivo, $\beta > 1$, modelado como una caminata aleatoria fractal, donde el tamaño de la distancia saltada por cada partícula tiene una distribución estable y fractal, conocida como "Lévy Flight". Otra manera usada para modelar superdifusión fue mediante el modelo conocido como "Lévy Walk": en este caso espacio y tiempo están acoplados, mediante distribuciones estables en dos variables, de tal manera que saltos de tamaño grande están penalizados al requerir más tiempo. Ambos modelos de Lévy se usaron para modelar el transporte turbulento. El efecto de ambas anomalías en el decaimiento de la población de partículas en las reacciones es estudiada mediante simulaciones y analíticamente en el capítulo 14. Por último se mostró la posibilidad de combinar el tiempo fractal con los "Lévy Flight" de tal manera que los efectos sub- y super-difusivos se compensen, en lo que se refiere al decaimiento del número de partículas en las reacciones.

Con el propósito de una mayor claridad, las conclusiones detalladas han sido distribuidas a lo largo de los capítulos, como última sección.

Finalmente, deseamos destacar que en este trabajo el uso del CTRW para modelar el movimiento de las partículas a resultado ser especialmente apropiado para estudiar los aspectos fractales: en este estudio hemos derivado, como consecuencia de distribuciones fractales de las partículas en el espacio, nuevas leyes para el decaimiento de la población de partículas y para la evolución de la distribución espacial de las mismas, que hemos podido verificar en todos los casos

mediante simulaciones de Monte Carlo. Equivalentemente, obtuvimos nuevas evoluciones en la relajación al equilibrio en el modelo de Ising.

Los métodos usados y/o desarrollados abren a su vez un amplio campo de posibles investigaciones posteriores. Un aspecto que se puede investigar directamente es el efecto de la combinación de las distintas características fractales en la reacción. Por ejemplo, reacciones limitadas por difusión anómala con una distribución inicial de partículas altamente inhomogénea (posiblemente fractal); etc. Al combinar incorporar más de un aspecto fractal en los sistemas a menudo ocurre el fenómeno de *subordinación*: en forma global, todo ocurre como si existiera una sólo dimensión fractal, igual al producto de las dimensiones fractales intervinientes [241].

Consideramos que este trabajo ha considerado los aspectos más relevantes al incorporar distribuciones fractales en las reacciones limitadas por difusión de una única especie, y que ofrece métodos apropiados para el estudio de aspectos más complejos, como por ejemplo el recién mencionado, y para su extensión a reacciones multi-moleculares.

Referencias

- [1] A. Blumen, J. Klafter and G. Zumofen in *Optical Spectroscopy of Glasses*; I. Zschokke, ed. (Reidel, Dordrecht, 1986).
- [2] R. Luther and F. Weigert, *Z. Phys. Chem.*, **53**, 385 (1905).
- [3] Raoul Kopelman: "*Fractal Reaction Kinetics*", *Science*, **241**, 1620 (1988).
- [4] Raoul Kopelman: *J. Stat. Phys.*, **42**, 185 (1986), y referencias allí citadas.
- [5] Daniel ben-Avraham: "*The effect of fluctuations on diffusion-limited reactions*", *Phil. Magazine B*, **56**, 1015 (1987).
- [6] S.A.Rice: "*Diffusion-Limited Reactions*", in "*Comprehensive Chemical Kinetics*", **25**, Eds. C.H.Bamford, C.F.H.Tipper and R.G.Compton. Elsevier (1985).
- [7] A.Einstein: "*Investigations of the theory of the Brownian motion*". Dover, New York (1956).
- [8] N. Wax: "*Selected papers on noise and stochastic processes*". Dover, New York (1954).
- [9] R. L. Stratonovich: "*Topics in the Theory of Random Noise*". Gordon and Breach, New York (1963).
- [10] D.R.Cox: "*Renewal Process*". Monographs on Statistics and Applied Probability. General Eds. D.R.Cox and D.V.Hinkley. Chapman and Hall. London, 1962 (reprinted 1982).
- [11] D.R.Cox and Valerie Isham: "*Point Process*". Chapman and Hall. London, 1980.
- [12] P. A. Alemany and A.Blumen: "*Continuous-time random-walk model for polymer motion in concentrated solutions*"; preprint of Theoretische Polymerphysik, Universität Freiburg, (no publicado).
- [13] H.Schiessel, P.Alemany and A.Blumen: "*Dynamics in disordered systems*", *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **96** 16 (1994).
- [14] Reiner Vogel: "*Die Dynamik des Kettenmodells: Ein Zugang über die Renewal-Theorie nicht-poissonscher Wartezeitverteilungen.*", Diplomarbeit, Theoretische Polymerphysik der Universität Freiburg, (Oktober 1994).
- [15] P.A.Alemany, R.Vogel, I.M.Sokolov and A.Blumen, "*A Dumbbell's Random Walk in Continuous-Time*"; *J.Phys.A*, **27**, 7733 (1994).
- [16] I.M.Sokolov, R.Vogel, P.Alemany und A.Blumen: "*Continuous-Time Random Walk of a Rigid Triangle*". *J. Phys. A* (1995, in press).
- [17] P.A.Alemany and A.Blumen: "*Survival Probability of two Continuous-Time Random-Walkers with Fractal-Time*". Preprint Universität Bayreuth, Alemania (1992).
- [18] P.A.Alemany and A. Blumen: "*Continuous-time random-walk aspects in the dynamics of charge and mass transfer*", proceeding of the American Chemical Association Meeting. San Francisco, CA. (Abril 1992).
- [19] Meyer: "*Introducción a la teoría de probabilidades y estadística*".
- [20] P.McCullagh "*Recurrence processes*", *J.Appl.Prob.* **21**, 167 (1984).
- [21] Domingo P. Prato and Pedro A. Pury: "*The Waiting Time Paradox*", *Physica A*, **157**, 1261 (1989).
- [22] V.A.Ditkin and A.P.Prudnikov: "*Operational Calculus in two variables and its applications*". Pergamon Press, New York, 1962.
- [23] G.H.Weiss and R.J.Rubin: "*Random walks: Theory and selected applications*", *Adv. Chem. Phys.* **52**, 363 (1983).
- [24] George H.Weiss: "*Aspects and Applications of the Random Walk.*", in Random Materials and Processes. Series Editors: H.E.Stanley and E.Guyon. North-Holland, 1994.

- [25] George H. Weiss: "A Primer in Random Walkology.", in *Fractals in Science*. Series Editors: H.E. Stanley and E. Guyon. Springer-Verlag, 1994.
- [26] G.H. Weiss and S. Havlin: "Some Properties of a Fractal-Time Continuous-Time Random-Walk in the Presence of Traps", *J. Stat. Phys.* **63**, 1005 (1991).
- [27] D.C. Torney and H.M. McConnell, *J. Phys. Chem.* **87**, 1441 (1983).
- [28] D. Toussaint and F. Wilczek, *J. Chem. Phys.*, **78**, 2642 (1983).
- [29] S.J. Parus and R. Kopelman, *Phys. Rev. B* **39**, 889 (1989).
- [30] C.B. Price, P. Wanback and A. Oosterlinck: "Application of reaction-diffusion equations to image processing", *Proc. 3rd International Conference Image Processing and its Applications*, IEE. Publ. London, pag. 49 (1989).
- [31] G.-H. Cottet and L. Germain: "Image processing through reaction combined with nonlinear diffusion", *J. Math. Phys.*, **XX**, 635 (1994).
- [32] L. Peliti, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **19**, L365 (1986).
- [33] M. Bramson and J.L. Lebowitz, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2397 (1988).
- [34] R.J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).
- [35] J.G. Amar and F. Family, *Phys. Rev. A* **41**, 3258 (1990); Family and J.G. Amar, *Jour. Stat. Phys.* **65**, 1235 (1991).
- [36] M. Müller and W. Paul: "Ordering Kinetics in Quasi-One-Dimensional Ising-Like Systems", *Jour. Stat. Phys.* **73**, 209 (1993).
- [37] A.A. Lushnikov, *Phys. Lett. A* **120**, 135 (1987).
- [38] P.A. Alemany, D.H. Zanette and H.S. Wio: "Coagulation and annihilation reaction-diffusion models on a two-dimensional lattice", *Phys. Rev. E*, **50**, 3646 (1994).
- [39] J.L. Spouge, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 871 (1988); *J. Phys. A* **21**, 4183 (1988).
- [40] D.J. Balding and N.J.B. Green, *Phys. Rev. A* **40**, 4585 (1989).
- [41] D. Balding, P. Clifford and N.J.B. Green: "Invasion processes and binary annihilation in one dimension", *Phys. Lett. A* **126**, 481 (1988).
- [42] D. ben-Avraham and C.R. Doering, *Phys. Rev. A* **37**, 5007 (1988).
- [43] Charles R. Doering and Daniel ben-Avraham: "Interparticle distribution functions and rate equations for diffusion-limited reactions", *Phys. Rev. A* **38**, 3035 (1988).
- [44] J. Feder: "Fractals"; Plenum Press, New York 1988.
- [45] D. Stauffer: "Introduction to Percolation Theory", Taylor and Francis, London 1985.
- [46] A.P. Gonzalez, V.D. Pereyra, J.L. Riccardo and G. Zgrablich: preprint of Universidad de San Luis, Argentina: *Annihilation Reaction of Diffusing Particles on Heterogeneous Surfaces*, presented at the First International Conference on Comp. Phys., Buenos Aires, Oct. 1993.
- [47] J.L. Riccardo, V. Pereyra, and G. Zgrablich: "Characterization of Energetic Surface Heterogeneity by a Dual Site-Bond Model", *Langmuir*, **9**, 2730 (1993).
- [48] A.P. Gonzalez, V.D. Pereyra, A. Milchev and G. Zgrablich: "Kinetics of Simple Reactions in a Dichotomic Barrier Model", preprint of Universidad de San Luis, Argentina (1995).
- [49] P. Meakin and H.E. Stanley, *J. Phys. A*, **17**, L173 (1984).
- [50] K. Kang and S. Redner, *Phys. Rev. A*, **30**, 2833 (1984).
- [51] Z. Jiang and C. Ebner, *Phys. Rev. A*, **41**, 5333 (1990).
- [52] P. Argyrakis and R. Kopelman, *Phys. Rev. A*, **45**, 5814 (1992).
- [53] Daniel ben-Avraham: "Computer simulation methods for diffusion-controlled reactions", *J. Chem. Phys.*, **88**, 941 (1988).
- [54] P.J.R. Kraemer, *Physica A*, **173**, 548 (1991).
- [55] D. ben-Avraham and S. Redner, *Phys. Rev. A*, **34**, 501 (1986).
- [56] G. Weiss, *J. Stat. Phys.*, **42**, 1 (1986).
- [57] B.Ya. Balagurov and V.G. Vaks, *Sov. Phys. JETP*, **38**, 968 (1974).

- [58] P.W. Klymko and R. Kopelman, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4565 (1983).
- [59] G. Zumofen, A. Blumen and J. Klafter: "Concentration fluctuations in reaction kinetics", *J. Chem. Phys.* **82**, 3198 (1985).
- [60] A. Blumen, J. Klafter and G. Zumofen in: *Fractals in Physics*, eds. L. Pietronero and E. Tosatti (North-Holland, Amsterdam, 1986).
- [61] K. Kuzokov and P. Kotomin: "Kinetics of bimolecular reactions in condensed media: critical phenomena and microscopic self-organisation", *Rep. Prog. Phys.*, **51**, 1479 (1988).
- [62] P. Argyrakis and R. Kopelman, *J. Luminescence* **40** & **41**, 690 (1988).
- [63] J.W. Haus and K.W. Kehr, *Phys. Rep.*, **150**, 263 (1987).
- [64] E.W. Montroll and G.H. Weiss: "Random Walks on Lattices. II", *J. Math. Phys.*, **6**, 167 (1965).
- [65] F.S. Henyey and V. Seshadri, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5530 (1982).
- [66] G.L. Bleris and P. Argyrakis, *Z. Phys. B*, **72**, 131 (1988).
- [67] Deng Hui-fang: "Asymptotic behaviors of the waiting-time distribution function $\psi(t)$ and asymptotic solutions of continuous-time random-walk problems", *Phys. Rev. B*, **37**, 2217 (1988).
- [68] C.B. Briozzo, C.E. Budde and M.O. Cáceres: "Exact generating function for the two-dimensional lattice Lorentz gas", *Physica A*, **159**, 225 (1989).
- [69] T. Ozaki, T. Senju and E. Nakamura "Fractal Aspects of the ferroelectric domain structures in KH_2PO_4 Crystal." *J. Phys. Soc. Japan* **62** 3027 (1993); T. Ozaki, T. Kitamura, J. Ohgami and E. Nakamura "Self-Similarity of the ferroelectric domain structures optically observed in electroded KDP crystals." *Ferroelectrics* **157** 87-92 (1994).
- [70] S. Havlin and G.H. Weiss: "A New Class of Long-Tailed Pausing Time Densities for the CTRW", *J. Stat. Phys.* **58**, 1267 (1990).
- [71] M. Müller and W. Paul, *Europhys. Lett.* **25**, 79 (1994).
- [72] J. Spanier and K.B. Oldham, "An Atlas of Functions" (Springer, Heidelberg, 1987).
- [73] G. Doetsch, "Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation" (Dover, New York, 1943).
- [74] O.P. Misra and J.L. Lavoine, "Transform Analysis of Generalized Functions", North-Holland (1986).
- [75] W. Feller: "An introduction to Probability Theory and Its Applications". Wiley, New York (1966). Ver también: M. F. Shlesinger, *J. Stat. Phys.*, **10**, 421 (1974).
- [76] Note that in our notation it is not the same C_0 and $C(0)$.
- [77] P.A. Alemany and D.H. Zanette, "The effect of an initial fractal distribution of particles in coagulation and annihilation reaction-diffusion models", *Chaos, Solitons and Fractals*, **6**, 7-10 (1995).
- [78] H.O. Peitgen and D. Saupe (eds.): "The Science of Fractal Images". Springer-Verlag (1988).
- [79] D. ben-Avraham, M. A. Burschka, and C. R. Doering: "Statics and Dynamics of a Diffusion-Limited Reaction: Anomalous Kinetics, Nonequilibrium Self-Ordering, and a Dynamic Transition", *J. Stat. Phys.* **60**, 695 (1990).
- [80] B. Derrida, C. Godrèche and I. Yekutieli: "Scale-invariant regimes in one-dimensional models of growing and coalescing droplets", *Phys. Rev. A*, **44**, 6241 (1991).
- [81] M.F. Shlesinger, B.D. Hughes, *Physica A*, **109**, 597 (1981).
- [82] B.D. Hughes, E. W. Montroll and M. F. Shlesinger: "Fractal Random Walks", *J. Stat. Phys.*, **28**, 111 (1982).
- [83] A. Blumen and G. Zumofen: "Energy transfer as a random walk on regular lattices", *J. Chem. Phys.*, **75**, 892 (1981).
- [84] G. Zumofen and A. Blumen: "Energy transfer as a random walk. II. Two-dimensional regular lattices", *J. Chem. Phys.* **76**, 3713 (1982).
- [85] A. Blumen and G. Zumofen: "Energy transfer as a continuous time random walk", *J. Chem. Phys.* **77**, 5127 (1982).
- [86] G.S. Joyce: "Lattice Green function for the simple cubic lattice", *J. Phys. A*, **5**, L65 (1972).
- [87] M.L. Glasser and E. Montaldi, *Phys. Rev. E*, **48**, R2339 (1993).
- [88] M.L. Glasser and Zucker: "Extended Watson integrals for the cubic lattices", in *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 1800 (1977).

- [89] M.L.Glasser and I.J.Zucker: "Lattice Sums" in *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*, **5**, 67 (1980). Academic Press, Inc.
- [90] M.L.Glasser and A.J.Guttmann, *J.Phys.A*, **27**, R7011 (1994).
- [91] M.L.Glasser, comunicación privada (no publicado).
- [92] D.C.Torney and H.M.McConnell, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1441 (1983).
- [93] D.C.Torney and H.M.McConnell: "Diffusion-limited reaction rate theory for two-dimensional systems", *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **387**, 147 (1983).
- [94] P.A. Alemany: "The diffusion-limited reactions $A + A \rightarrow A$ and $A + A \rightarrow 0$ as continuous-time random-walk on hypercubic lattices", submitted to *J. Stat. Phys.* (1995).
- [95] A. Plonka, "Time-Dependent Reactivity of Species in Condensed Media" (Springer, Berlin, 1986).
- [96] A.Blumen, G.Zumofen and J.Klafter in "Structure and Dynamics of Molecular Systems". Eds. R.Daudel et al., Reidel, Dordrecht (1985) pag.71.
- [97] A.Blumen, G.Zumofen and J.Klafter: "Reaktionskinetik auf fraktalen Gittern, Modellstrukturen für ungeordnete Systeme", in *Photoreaktive Festkörper*. Herausgeber: H.Sixl, Wahl-Verlag. Karlsruhe (1984).
- [98] M. Bramson and J.L. Lebowitz, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2397 (1988).
- [99] J.C. Lin, *Phys. Rev. A* **45**, 3892 (1992).
- [100] G.Samorodnitsky and M.S.Taqq: "Stable non-gaussian random processes. Stochastic Models with Infinite Variance." Chapman & Hall, NY, London 1994.
- [101] E.W. Montroll and B.J. West in "Fluctuation Phenomena", E.W. Montroll and J.L. Lebowitz, eds. (Elsevier, Amsterdam, 1979).
- [102] Arnold J.F. Siegert: "On the first passage time probability problem", *Phys. Rev.*, **81**, 617 (1951).
- [103] Carlos E. Budde, Manuel O. Cáceres and Miguel A. Ré: "Transient behavior in the absorption probability distribution in presence of a non-markovian dynamic trap"; *Europhys. Lett.* (Oct. 1995).
- [104] Manuel O. Cáceres, Carlos E. Budde and Miguel A. Ré: "Theory of the absorption probability density of diffusing particles in the presence of a dynamic trap"; *Phys.Rev.E* (Set. 1995).
- [105] B.D. Hughes et al., *J. Stat. Phys.*, **28**, 111 (1982).
- [106] A.Blumen and G.Zumofen, *J.Chem.Phys.*, **75**, 892 (1981).
- [107] M.L.Glasser and E.Montaldi, *Phys.Rev.E*, **48**, R2339 (1993).
- [108] Tunaley, *J. Stat.Phys.*, (1974).
- [109] E.W.Montroll and M.F.Shlesinger: "Maximum entropy formalism " *J. Stat. Phys.* **32**, 209 (1983).
- [110] P.Lévy, "Théorie de l'addition des variables aléatoires". (Gauthier-Villars, Paris, 1937).
- [111] E.W. Montroll and B.J. West in "Fluctuation Phenomena", E.W. Montroll and J.L. Lebowitz, eds. (Elsevier, Amsterdam, 1979).
- [112] M.F. Shlesinger and B.D. Hughes, *Physica* **109A**, 597 (1981).
- [113] J.P. Bouchaud and A. Georges: "Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications", *Phys. Rep.*, **195**, 127 (1990).
- [114] E.W. Montroll and M.F. Shlesinger, *The wonderful world of random walks in Nonequilibrium phenomena II. From Stochastic to Hydrodynamics*, J.L. Lebowitz and E.W. Montroll, eds. (North-Holland, Amsterdam, 1984).
- [115] H.E. Kandrup, *Phys. Rev. A* **40** (1989) 7265; S. Tremaine et al., *Mon. Not. R. Astr. Soc.* **219** (1986) 285; A.M. Salzberg, *J. Math. Phys.* **56** (1965) 158; J. Binney and S. Tremaine, *Galactic dynamics* (Princeton University Press, Princeton, 1987).
- [116] R.H. Kraichnan and D. Montgomery, *Rep. Prog. Phys.*, **43**, 547 (1980).
- [117] P.T. Landberg, *Phys. Lett. A*, **78** (1980) 219; *J. Stat. Phys.* **35**, 159 (1984).
- [118] D. Pavón, *Gen. Rel. Grav.*, **19**, 375 (1987).
- [119] C. Tsallis, *Non extensive physics: A possible connection between generalized statistical mechanics and quantum groups* (1993) preprint; *Extensive versus nonextensive physics*, in *Magnetism, magnetic material and their applications*, J.L. Morán-López and J.M. Sánchez, eds. (Prenum, New York, 1993) to appear.

- [120] C. Tsallis, *J. Stat. Phys.*, **52**, 479 (1988).
- [121] E.M.F. Curado and C. Tsallis, *J. Phys. A*, **24**, L69 (1991); Corrigenda: **24** (1991) 3187 and **25**, 1019 (1992).
- [122] P.A.Alemaný and D.H.Zanette: "Fractal random walks from a variational formalism for Tsallis entropies"; *Phys. Rev. E* **49**, R956 (1994).
- [123] D.H.Zanette y P.A.Alemaný: "Thermodynamics of anomalous diffusion", *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 366 (1995).
- [124] Manuel O. Cáceres: "Irreversible Thermodynamics in the framework of Tsallis entropy", *Physica A*, **218**, 471 (1995).
- [125] A.R. Plastino and A. Plastino, *Phys. Lett. A*, **177**, 177 (1993).
- [126] A.R. Plastino and A. Plastino, *Physica A* (1993) in press.
- [127] E.P. da Silva *et al.*, *Physica A*, **199** (1993) 137
- [128] A. Chame and E.V.L. de Mello, "The fluctuation-dissipation theorem in the framework of the Tsallis statistics"; *J. Phys. A*, **27**, 3663 (1994).
- [129] A. Plastino and C. Tsallis, *J. Phys. A* **26**, L893 (1993).
- [130] D.A. Stariolo, *The Langevin and Fokker-Planck equations in the framework of a generalized statistical mechanics* (1993) preprint.
- [131] E.F. Sarmento, *Generalization of single-site Callen's identity within Tsallis statistics* (1993) preprint.
- [132] F. Buyukkilic and D. Demirhan, *Phys. Lett. A*, **181**, 24 (1993).
- [133] A.R. Plastino and A. Plastino, *Phys. Lett. A*, **174**, 384 (1993).
- [134] C. Tsallis, private communication.
- [135] B.B. Mandelbrot, "Fractals, form, chance and dimension" (Freeman, San Francisco, 1977).
- [136] I.M.Dremin: "Fractional moments of distributions", *JETP Lett.* **59**, 585 (1994).
- [137] van Kampen: "Stochastic Processes applied in Physics and Chemistry". Sección III.2. North-Holland Publishing Co. (1981).
- [138] H. Schnörrer and A. Blumen, *Phys. Rev. A*, **41** 5702 (1990).
- [139] S. Havlin and G.H. Weiss, *J. Stat. Phys.*, **58** 1267 (1990).
- [140] W.R.Schneider and W.Wyss, *J. Math. Phys.*, **30**, 134 (1989).
- [141] K.B.Oldham and J.Spanier, *The Fractional Calculus*, (Academic Press, New York, 1974).
- [142] Walter Wyss: "The fractional diffusion equation" *J. Math. Phys.* **27**, 2782 (1986).
- [143] M. Giona and H. E. Roman: "Fractional diffusion equation on fractals: one-dimensional case and asymptotic behaviour", *J.Phys.A* **25**, 2093 (1992).
- [144] H. E. Roman and M. Giona, "Fractional diffusion equation on fractals: three-dimensional case and scattering function", *J. Phys. A* **25**, 2107 (1992).
- [145] M. Giona and H. E. Roman: "Fractional diffusion equation for transport in random media", *Physica A* **185**, 87 (1992).
- [146] B.B.Mandelbrot "The Fractal Geometry of Nature", (Freeman, San Francisco, 1982).
- [147] A. Bunde and S. Havlin (Eds.), "Fractals and disordered systems". Springer-Verlag (1991).
- [148] A. Bunde and S. Havlin (Eds.): "Fractals in Science", Springer-Verlag (1994).
- [149] B. O'Shaughnessy and I.Procaccia, *Phys.Rev.Lett.* **54**, 455 (1985).
- [150] H. Scher, M. F. Shlesinger and T. Bendler, *Phys. Today*, 26, (Jan. 1991).
- [151] Michael F. Shlesinger: "Fractal time in condensed matter", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **39**, 269 (1988).
- [152] G. M. Zaslavsky and J. Klafter, *Nature*, **363**, 31 (1993).
- [153] E.W.Montroll and G.H.Weiss, *J.Math.Phys.* **6**, 167 (1965).
- [154] E.W.Montroll, *J.Soc. Indust. Appl. Math.* **4** 241 (1956).
- [155] R.C.Ball, S.Havlin and G.H.Weiss: "Non-Gaussian random walks", *J. Phys.A* **20**, 4055 (1987).

- [156] S.Havlin, J.E.Kiefer and G.H.Weiss: "Use of comb-like models to mimic anomalous diffusion on fractal structures" *Philosophical Magazine B* **56**, 941 (1987); also: "Anomalous diffusion on a random comblike structure", *Phys.Rev.A* **36**, 1403 (1987).
- [157] G.H.Weiss and S.Havlin: "Use of Anomalous diffusion on a random comblike structure" *Phys.Rev.A* **36**, (1987) 1403.
- [158] C. W. Gardiner: "Handbook of Stochastic Methods". Springer Verlag, 2nd. edition (1985).
- [159] Pabo A. Alemany, Manuel O. Cáceres and Carlos E. Budde: "Random bias as an example of global dynamical disorder in continuous-time random-walk theories", *Phys. Rev. A* **38**, 3664 (1988).
- [160] Carlos E. Budde and Manuel O. Cáceres: "Diffusion in presence of external anomalous noise", *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2712 (1988).
- [161] A. Bunde, S. Havlin, and H.E. Roman, *Phys. Rev. A* **42**, 6274 (1990).
- [162] S. Havlin and D.Ben Avraham, *Adv. Phys.* **36**, 695 (1987).
- [163] Amnon Aharony: "Plenitude of Fractal Dimensionalities Describing Physics on Fractals", in *Advances on Phase Transitions and Disordered Phenomena*, pag.185. Busiello, De Cesare, Manoni and Merinaro (Eds.). World Scientific (1986).
- [164] R.Hilfer and A. Blumen: "Renormalization on symmetric fractals" *J. Phys.A* **17**, L783 (1984).
- [165] R.Hilfer and A. Blumen: "Renormalization on Sierpinsky-type fractals" *J. Phys.A* **17**, L537 (1984).
- [166] R.Rammal and G.Toulouse, *J. Phys. (Paris) Lett.* **44**, L13 (1983).
- [167] Daniel ben-Avraham: "Diffusion in disordered media" *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **10**, 117 (1991).
- [168] J.Klafter, G.Zumofen and A.Blumen: "On the propagator of Sierpinsky gaskets", *J. Phys. A* **24**, 4835 (1991).
- [169] E.W. Montroll and G.H. Weiss, *J. Math. Phys.* **6**, 167 (1965).
- [170] H.Scher and M.Lax, *Phys.Rev. B Stochastic Transport in a disordered solid.*, 4491; 4502 (1973).
- [171] H.Scher and E.W.Montroll, *Phys.Rev. B* **12**, 2455 (1975).
- [172] J-P Bouchaud y A.Georges: *Phys.Rep.* **195**, 127 (1990).
- [173] P.A. Alemany: "Fractional diffusion equation for fractal-time continuous time random walk", *Chaos, Solitons and Fractals*, **6**, 7-10 (1995).
- [174] R. Hilfer and L. Anton: "Fractional master equations and fractal time random walks", *Phys. Rev. E*, **51**, R848 (1985).
- [175] *Handbook of Mathematical Functions*, edited by M. Abramowitz and I.A. Stegun (Dover Publications, New York, 1972).
- [176] R.A. Guyer: "Diffusive motion on a fractal; $G_{nm}(t)$ ", *Phys. Rev. A*, **32**, 2324 (1985).
- [177] R.Metzler, W.G.Glöckle and T.F.Nonnenmacher: "Fractional model equation for anomalous diffusion", *Physica A*, **211**, 13 (1994).
- [178] H. E. Roman , and P.A. Alemany: "Continuous time random walks and the fractional diffusion equation"; *J. Phys. A*, **27**, 3407 (1994).
- [179] I.M.Sokolov and A.Blumen, *Phys. Rev. A*, **43**, 2714 (1991).
- [180] G.Honig and U. Hirdes, "Berichte der Kernforschungsanlage Jülich", Nr. 1672, Jülich (1979).
- [181] Horst Schnörer "Modellrechnungen zur Photoleitung in dispersiven Medien mit Vergleichsmessungen an Siloxan 3", Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Alemania, (1987).
- [182] Horst Schnörer: "Anomale Kinetik bei Transportvorgängen in ungeordneten Strukturen und bei bimolekularen Reaktionen", Doktorarbeit, Universität Bayreuth, Alemania, (1990).
- [183] Stefan Luding: "Modelle für Reaktionen in eingeschränkten Medien", Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Alemania, (1990).
- [184] Anja Stemmer: "Dynamik katalytischer Reaktionen in Reaktions-Diffusions-Systemen", Diplomarbeit, Universität Freiburg, Alemania, (1994).
- [185] Manuel O. Cáceres: "Coupled generalized Master Equations for Brownian motion anisotropically scattered"; *Phys. Rev. A*, **33**, 647 (1986).

- [186] C. B. Briozzo, C. E. Budde and M. O. Cáceres: "Continuous-Time Random-Walk model for superionic conductors"; *Phys. Rev. A*, **39**, 6010 (1989).
- [187] G.N.Watson: "A treatise on the theory of Bessel functions", Cambridge University Press, 1944, 2nd edition.
- [188] Glasser and Zucker, *Proc. Nat.Acad.Sci. USA*, (1977).
- [189] A.Blumen, J.Klafter, B.S.White, G.Zumofen, *Phys.Rev.Lett.* **53**, 1301 (1984).
- [190] G.Köhler and A.Blumen, *J.Phys.A* **20**, 5627 (1987).
- [191] J.Klafter and R.Silbey: "On electronic energy transfer in disordered systems", *J. Chem. Phys.* **72**, 843 (1980).
- [192] J.Klafter and R.Silbey: "A comment on the dynamics of excitation trapping in molecular crystals", *J. Chem. Phys.* **74**, 3510 (1981).
- [193] V. M. Kenkre and R. S. Knox: "Generalized-master-equation theory of excitation transfer", *Phys. Rev. B*, **9**, 5279 (1974).
- [194] J. B. Birks: "Photophysics of Aromatic Molecules". Wiley-Interscience, New York (1970).
- [195] J.M.Ziman: "Models of disorder. The theoretical physics of homogeneously disordered systems". Cambridge University Press, London 1979.
- [196] S.Alexander, J.Bernasconi, W.R. Schneider and R. Orbach: "Excitation dynamics in random one-dimensional systems", *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 175 (1981).
- [197] S.Alexander, R. Orbach, *J. Phys. Lett.*, **43**, L675 (1982).
- [198] A.Blumen, J.Klafter and G.Zumofen: "Recombination in amorphous materials as a continuous-time random-walk problem." *Phys. Rev. B*, **27**, 3429 (1983).
- [199] M. F. Shlesinger, J. Klafter and Y. M. Wong: "Random Walks with Infinite Spatial and Temporal Moments", *J. Stat. Phys.*, **27**, 499, (1982).
- [200] J. Klafter, A. Blumen and M. F. Shlesinger: "Stochastic pathway to anomalous diffusion", *Phys. Rev. A*, **35**, 3081, (1987).
- [201] J. Klafter & R. Silbey, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 55 (1980).
- [202] L. F. Richardson, *Proc. Roy. Soc. London*, **A110**, 709 (1926).
- [203] T. Geisel, J. Nierwetberg and A. Zacherl: "Accelerated diffusion in Josephson junctions and related chaotic systems", *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 616 (1985).
- [204] M. F. Shlesinger and J. Klafter: "Comment on Accelerated diffusion in Josephson junctions and related chaotic systems" *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2551 (1985).
- [205] G. Zumofen, A. Blumen, J. Klafter & M.F.Shlesinger: "Lévy walks for Turbulence: A Numerical Study", *J.Stat.Phys.* **54**, 1519 (1989).
- [206] A. Blumen, G. Zumofen and J. Klafter: "Transport aspects in anomalous diffusion: Lévy walks". *Phys. Rev. A* **40**, 3964 (1989).
- [207] A.Blumen, J.Klafter and G.Zumofen: "Stochastic approach to enhanced diffusion: Lévy walks". *Europhys. Lett.* **13**, 223 (1990).
- [208] M. F. Shlesinger and J. Klafter: "Lévy representations of dynamical processes".
- [209] J.Klafter, G.Zumofen and M. F. Shlesinger: "Anomalous Diffusion and Lévy Statistics in Intermittent Chaotic Systems", *Proceeding of the Karpacz Winter School on Dynamical Systems*. Springer-Verlag (1995).
- [210] A. Blumen, G. Zumofen and J. Klafter: "Anomalous Diffusion: New Extensions of CTRW-Methods", *J. Luminescence*, **45**, 90 (1990).
- [211] F.Bardou, J.P.Bouchaud, O.Emile, A.Aspect and C.Cohen-Tannoudji: "Subrecoil Laser Cooling and Lévy Flights", *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 203, (1994).
- [212] J.Reichel, F.Bardou, M.Ben Dahan, E.Peik, S. Rand, C. Salomon and C.Cohen-Tannoudji: "Raman Cooling of Cesium below 3 nK: A New Approach Inspired by Lévy Flights", submitted to *Phys. Rev. Lett.*, (July 1995).
- [213] Hans C. Fogedby: "Langevin Equations for Continuous Time Lévy Flights", preprint submitted to *Phys. Rev. E*, (Feb. 1994).

- [214] Guy Jumarie: "A Fokker-Planck equation of fractional order with respect to time", *J. Math. Phys.*, **33**, 3536 (1992).
- [215] Hans C. Fogedby: "Lévy Flights in Random Environments", *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2517 (1994).
- [216] Comunicación privada con Hans C. Fogedby.
- [217] G. Zumofen and J. Klafter: "Reaction dynamics controlled by enhanced diffusion", *Phys. Rev. E*, **50**, 5119 (1994).
- [218] P. P. Oliva and D. H. Zanette: "Reaction kinetics of annihilating particles with anomalous diffusion", *Phys. Rev. E*, **51**, 6258 (1995).
- [219] Rosario Nunzio Mantegna: "Time evolution of the probability distribution in stochastic and chaotic systems with enhanced diffusion", *J. Stat. Phys.*, **70**, 721 (1993).
- [220] Rosario Nunzio Mantegna: "Lévy walks and enhanced diffusion in Milan stock exchange", *Physica A*, **179**, 232 (1991).
- [221] J. Moon and H. Nakanishi: "Self-avoiding Lévy walk: A model for very stiff polymers", *Phys. Rev. E*, **42**, 3221 (1990).
- [222] A. Ott, J.P.Bouchaud, D. Langevin and W. Urbach: "Anomalous Diffusion in "Living Polymers": A Genuine Lévy Flight?", *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2201 (1990).
- [223] Bruce J. West and William Deering: "Fractal physiology for physicists: Lévy statistics", *Phys. Rep.*, **246**, 1 (1994).
- [224] D. Vandembroucq, A.C.Boccara and S.Roux: "Hyperdiffusion from rough surfaces", *Europhys. Lett.*, **30**, 209 (1995).
- [225] P. P. Oliva, D. H. Zanette y P. A. Alemany: "Analytical approach to coagulation and annihilation of particles with anomalous diffusion", submitted to *Phys. Rev. E* (1995).
- [226] D. H. Zanette: "Interplay of reaction and transport in a perfect fluid", *Phys. Rev. E*, **50**, 1171 (1994).
- [227] Pablo A. Alemany and Daniel ben-Avraham: "Inter-Particle Distribution Functions for One-Species Diffusion-Limited Annihilation, $A + A \rightarrow 0$ ", *Phys. Lett. A*, **206**, 18 (1995)..
- [228] Z.Rácz "Diffusion-Controlled Annihilation in the presence of particles sources: exact results in one dimension.", *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1707 (1985).
- [229] C.R.Doering and D. ben-Avraham "Diffusion-Limited Coagulation in the presence of particle input: exact results in one dimension", *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2563 (1989).
- [230] Daniel ben-Avraham and Charles R.Doering "Equilibrium of two species annihilation with input", *Phys. Rev. A* **37**, 5007 (1988).
- [231] Jian-Cheng Lin, Charles R. Doering and Daniel ben-Avraham: "Joint density closure schemes for a diffusion-limited reaction", *Chem. Phys.* **146**, 355 (1990).
- [232] C. R. Doering, *Physica A* **188**, 386 (1992).
- [233] Daniel ben-Avraham "The coalescence process, $A + A \rightarrow A$, and the method of interparticle distribution functions", *Book - Ed. by V.Privman* , (1995).
- [234] H. Schnörrer, A. Blumen, J. Singh and A. Thilagam, *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 80 (1989).
- [235] H. Schnörrer and A. Blumen: "Long-time tails in continuous-time random walks", *Phys. Rev. A*, **41**, 5702 (1990).
- [236] G. Zumofen, J. Klafter and A.Blumen: "Models for Anomalous Diffusion", chap. 8 of "Disorder Effects on Relaxational Processes. Glasses. Polymers. Proteins". Eds.: R. Richert & A. Blumen, (Springer Verlag, Berlin, 1994).
- [237] H. E. Roman, *Phys. Rev. E*, , (1995).
- [238] Stefan Barta and Peter Dieska: "A computer-simulation study of anomalous diffusion on percolating clusters near to the critical point", *Physica A*, **215**, 251 (1995).
- [239] P. A. Alemany: "A Paradox in the theory of diffusion-limited reactions". Presentación mural al "Schmerwitz-Seminar", Berlin, (1995).
- [240] Gleb Oshanin and Pablo A. Alemany: "Quasi-exact solutions for coalescence and annihilation diffusion-controlled reactions in two and higher dimensions.", *Theoretische Polymerphysik*, Universität Freiburg, Germany (1994, not published).

- [241] Günther Köhler: *Tesis Doctoral*, Universidad de Bayreuth, Alemania (1990).
- [242] Vladimir Privman: "*Exact results for a three-body reaction-diffusion system*", *Phys. Rev. A*, **46**, R6140 (1992).
- [243] Daniel ben-Avraham: "*Diffusion-limited three-body reactions in one dimension*", *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3733 (1993).
- [244] Vladimir Privman and Marcelo Grynberg: "*Fast-diffusion mean-field theory for the k -body reactions in one dimension*", *J. Phys. A*, **25**, 6567 (1992).
- [245] G. Polya, *Math. Ann.*, **84**, 149 (1921).

Capítulo 16

Apéndices

16.1 Apéndice A: Teorema Tauberiano

En este apéndice resumimos la versión de teorema tauberiano (Ref. [73], pag. 208) que hemos usado a lo largo de este trabajo¹.

Sea $F(t)$ real y $\mathcal{L}\{F\} = f(u)$ su transformada de Laplace, que converge para $u > 0$. Sea $L(x)$ una función continua y positiva para $x > 0$, con la propiedad

$$\frac{L(zx)}{L(x)} \rightarrow 1 \text{ para todo } z > 0, \text{ cdo. } x \rightarrow \infty \text{ (o } x \rightarrow 0). \quad (16.1)$$

Si

$$f(u) \sim Cu^{-\gamma} L(1/u) \quad (\gamma \geq 0) \text{ para } u \rightarrow 0 \text{ (o } u \rightarrow \infty, \text{ respectivamente)}. \quad (16.2)$$

y $F(t) \geq 0$, entonces vale que

$$\Phi(t) = \int_0^t F(\tau) d\tau \sim \frac{C}{\Gamma(\gamma+1)} t^\gamma L(t) \text{ para } t \rightarrow \infty \text{ (o } t \rightarrow 0, \text{ respectivamente)}. \quad (16.3)$$

Si uno hace la suposición adicional de que $F(t)$ es monótona creciente:

$$F(t_1) \leq F(t_2) \quad \text{para} \quad 0 < t_1 \leq t_2$$

entonces *para el caso en que* $L(x) = 1$, uno puede describir, para ambos casos extremos ($t \rightarrow 0, t \rightarrow \infty$), no sólo el comportamiento asintótico de $\int_0^t F(\tau) d\tau$, sino también el de $F(t)$:

$$F(t) \sim \frac{C\gamma}{\Gamma(\gamma+1)} \text{ para } t \rightarrow \infty \text{ (o } t \rightarrow 0, \text{ respectivamente)}. \quad (16.4)$$

16.2 Apéndice B: Función de Bessel $I_n(x)$

A lo largo de este trabajo aparece repetidamente la función de Bessel $I_n(x)$, como consecuencia de trabajar en un espacio discreto (en la red). A los fines de claridad, resumimos en este apéndice

¹Al terminar esta tesis apareció el libro de ref. [25] con un capítulo donde G. Weiss por primera vez explica detalladamente algunos aspectos del uso de los Teoremas Tauberiano, frecuentemente mencionado en sus artículos. Ver también ref. [74]

algunas propiedades usadas: Definición:

$$I_n(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi dx \cos(nx) e^{t \cos(x)} \quad ; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (16.5)$$

En la representación de Laplace es

$$\int_0^\infty dt e^{-ut} I_n(\lambda t) = \frac{1}{\sqrt{u^2 - \lambda^2}} \left(\frac{\lambda}{u + \sqrt{u^2 - \lambda^2}} \right)^{|n|} \quad (16.6)$$

$$I_n(t) = I_{-n}(t) \quad (16.7)$$

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} z^n I_n(t) = \exp\left[\frac{t}{2}(z + 1/z)\right] \quad (16.8)$$

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} I_n(t) I_{n+r}(t) = I_r(2t) \quad (16.9)$$

Cuando el índice r es grande, el desarrollo asintótico es:

$$I_{r \rightarrow \infty}(\tau \rightarrow \infty) = \frac{e^\tau}{\sqrt{2\pi\tau}} [1 - 1/\tau]^{-r^2/2 - 1/8} \quad (16.10)$$

16.3 Apéndice C: Desarrollo de la Función de Green de redes hipercúbicas

En este apéndice se reseña la manera de obtener un desarrollo sistemático de la integral de red hipercúbica. Está basado en discusiones con Larry Glasser [91] y complementa el método usado en el capítulo 12.

Para considerar un ejemplo concreto, consideremos la red sc tetradimensional:

$$P_4(0, z) = \frac{1}{\pi^4} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{dk_1 dk_2 dk_3 dk_4}{1 - \frac{z}{4} [\cos(k_1) + \cos(k_2) + \cos(k_3) + \cos(k_4)]}$$

Reescribimos esta integral en la forma

$$\begin{aligned} P_4(0, z) &= 4 \int_0^\infty e^{-4x} I_0(xz)^4 dx \\ &= 4 [A(z) + B(z)] \end{aligned} \quad (16.11)$$

donde

$$A(z) = \int_0^1 e^{-4x} I_0(xz)^4 dx \quad \text{and} \quad B(z) = \int_1^\infty e^{-4x} I_0(xz)^4 dx$$

Un desarrollo en serie de Taylor para $(1 - z)$ pequeños conduce a

$$A(z) = A(1) + a(1 - z) + \dots,$$

con $a = -4 \int_0^1 dx e^{-4x} x I_0(x)^3 I_1(x) = -0.0666256621337\dots$

Para $B(z)$ podemos usar la forma asintótica de $I_0(xz)^4$:

$$\begin{aligned} B(z) &= \frac{1}{4\pi^2 z^2} \int_1^\infty dx e^{-4(1-z)x} \left[1 + \frac{1}{2xz} + \frac{3}{8x^2 z^2} + \dots \right] \frac{1}{x^2} \\ &= \frac{E_2[4(1-z)]}{4\pi^2 z^2} + \frac{E_3[4(1-z)]}{8\pi^2 z^3} + \frac{3E_4[4(1-z)]}{32\pi^2 z^4} + \dots, \end{aligned}$$

donde

$$E_n(z) = \int_1^\infty \frac{e^{-xz}}{x^n} dx$$

es la función exponencial integral (o “Schlömlich function”) definida en ref. [72]. Desarrollando hasta el primer orden en $1 - z$ obtenemos

$$B(z) = cte. + \frac{1}{\pi^2}(1 - z) \ln(1 - z) + b(1 - z) + \frac{1}{\pi^2}(1 - z)^2 \ln(1 - z) + \mathcal{O}(1 - z)^2$$

donde $b = [\ln(4) - 11/16 - \gamma^*/4]/\pi^2 = 0.0561816282\dots$, con $\gamma^* = 0.5772156649\dots$ la constante de Euler. De esta manera encontramos que

$$P_4(\mathbf{0}, z) = P_4(\mathbf{0}, 1) + \frac{4}{\pi^2}(1 - z) \ln(1 - z) + 4(a + b)(1 - z) - \frac{4}{\pi^2}(1 - z)^2 \ln(1 - z) + \mathcal{O}(1 - z)^2 \quad (16.12)$$

con $P_4(\mathbf{0}, 1) = 1.239467116424\dots$ calculada numéricamente mediante la expresión (16.11).

AGRADECIMIENTOS.

Esta es la sección más importante de este trabajo, y su desarrollo representa un desafío superior al de todas las secciones anteriores: a lo largo de los años transcurridos² se han sumado tantos agradecimientos, que su sólo mención demandaría un volumen porcentual considerable de esta tesis, que ya de por sí es larga; con el riesgo de omitir mencionar, injustamente, a alguien o no acertar el orden justo (si es que tal orden existe) de aparición en la lista. Por tal motivo, opto por expresar, en un primer lugar compartido, mi profundo agradecimiento a *todos*, y mencionar explícitamente sólo a las instituciones involucradas:

- **Theoretische Polymerphysik**, de la Universidad de Freiburg, Alemania,
- **Física Estadística**, del *Instituto Balseiro* y *Centro Atómico Bariloche*, Argentina,

en donde, por partes iguales, se ha desarrollado este trabajo. Y a

-**Deutsche Akademische Austauschdienst (DAAD)**, por la beca que hizo posible mi primera estadía de trabajo, en *Goethe Institut Freiburg* (Ago.90-Set.90), en *Universität Bayreuth* (Oct.90-Jul.91) y luego en *Universität Freiburg* (Ago.91-Dic.92), Alemania;

-**Sonderforschungsprojekt (SFB 60) für Theoretische Polymerphysik**, que hizo posible mi segunda (May-Ago. 1994) y tercera (Dic.94-Feb.94) visita de trabajo a la *Universität Freiburg*,

-**Fundación Antorchas, Argentina**, por el subsidio que contribuyó mi tercera visita a "T-Poly" (Dic. 1994-Feb.1995) y la primera al

-**Department of Physics of Clarkson University, NY**, al que estoy muy agradecido por la hospitalidad y posibilidad brindada de presentar y discutir problemas de interés común;

-**Instituto Balseiro y Universidad Nacional de Cuyo**, por el cargo de "Jefe de Trabajos Prácticos" que en 1993 me posibilitó continuar con estas investigaciones, luego de la beca del DAAD;

-**Fundación Balseiro** por el adelanto del monto de los pasajes (reintegrados a mi regreso) para la segunda y tercera visita mencionadas;

-**Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina**, por otorgamiento de una "Beca Doctoral" (Abr.89-Jul.90) y una "Beca de Perfeccionamiento" (Abr.94-Abr.1996).

²El formalismo de CTRW desde el punto de vista de procesos de renovación, en este trabajo adaptado al estudio del efecto de distribuciones fractale en los sistemas de reacción-difusión, también puede ser aplicado al estudio de las partículas con vínculos, formando una cadena o macromolécula. Sin embargo, por limitaciones de espacio esta aplicación a la dinámica de polímeros llevada a cabo paralelamente durante el tiempo transcurrido no ha sido incluida en esta tesis [18, 12, 13, 14, 15, 16, 17].