



274
Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

EVENTOS PRIMARIOS EN FOTOSINTESIS.
DIFUSION DE ENERGIA DE EXCITACION A
INTENSIDAD DE ILUMINACION DEBIL.

T E S I S

Que para obtener el título de

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

LUIS FRANCISCO WOODHOUSE AGUILAR



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tesis 1977
DE 11-40
ECHA
RDC
8



QUÍMICA

Jurado asignado según el tema:

PRESIDENTE Jaime Keller Torres

VOCAL Andoni Garritz Ruiz

SECRETARIO Alberto Robledo Nieto

1er. SUPLENTE Alfredo Echegaray Aleman

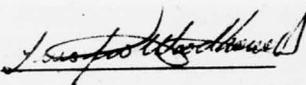
2do. SUPLENTE Jorge Soto Soria

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Físicoquímica
División de Estudios Superiores
Facultad de Química
U.N.A.M.

Sustentante

Luis Francisco Woodhouse Aguilar



Asesor del tema:

Dr. Alberto Robledo Nieto



Con mucho cariño a mis Padres
y a mi Hermano Jorge.

A mi mejor Maestro:

El Sr. Ismael Chavez Castro.

A Patricia.

Agradezco al Dr. Alberto Robledo Nieto

por su invaluable Enseñanza y Orientación.

Asimismo la amistad que tiene conmigo.

P R E F A C I O

En este trabajo presentamos el cálculo de la duración de los llamados eventos primarios de la fotosíntesis de acuerdo con un modelo de unidad fotosintética cuyas principales características son: i) un centro de reacción de acuerdo al modelo propuesto por F. K. Fong, el cual tiene la propiedad de duplicar el requerimiento cuántico de la fotosíntesis a condiciones de iluminación poco intensa. ii) el centro de reacción ocupa un sitio en un cristal o malla periódica formada por moléculas de clorofila que actúan como antenas o receptoras de fotones a los cuales convierten en energía de excitación o excitones. iii) la migración de dicha energía de excitación al centro de reacción (excitones incoherentes) se presenta como caminatas aleatorias sobre la malla periódica.

Para dicho modelo de unidad fotosintética la duración del evento primario, a bajas intensidades de iluminación, se reduce al cálculo de la vida media de dos caminantes aleatorios en una malla periódica que contiene una trampa irreversible,.

En el capítulo primero se presenta una breve introducción al fenómeno de la fotosíntesis. En él describimos las diversas partes que componen el aparato fotosintético así como su localización en la estructura de la planta.

Asimismo distinguimos la etapa de los eventos primarios. En el capítulo segundo se describe en mayor detalle a los eventos primarios haciendo énfasis sobre la naturaleza de excitación o excitones y su transferencia al centro de reacción. Se mencionan también varios modelos propuestos de la unidad fotosintética. En el tercer capítulo se hace referencia a las teorías existentes sobre la cinética de la migración y atrapamiento de la energía de excitación. Aquí presentamos una discusión amplia del modelo migratorio de caminatas al azar. Dicho formulismo nos permitirá abordar más adelante, en el Capítulo V, el problema estadístico que surge al incorporar las ideas propuestas por Fong sobre el Centro de Reacción a la unidad fotosintética. En el capítulo IV describimos el funcionamiento del centro reactivo de Fong.

I N D I C E

Página

<u>Capítulo I</u>	Fotosíntesis	1
I.1	Generalidades	1
I.2	Eventos Primarios	3
I.3	Las Clorofilas	5
I.4	Pigmentos Accesorios	7
I.5	Estructura de la hoja	8
I.6	Reacciones de luz y Fotosistemas	9
I.7	Unidades Fotosintéticas	10
I.8	Requerimiento Cuántico	11
<u>Capítulo II</u>	Eventos Primarios de la Fotosíntesis....	13
II.1	Introducción	13
II.2	Transferencia de Excitones	16
II.3	Estados Electrónicos Excitados en Sistemas Condensados	17
II.4	Modelos de Organización Fotosintética	19
II.5	Reacciones Fotoquímicas Primarias	21
<u>Capítulo III</u>	Métodos Analíticos para un Caminante Aleatorio	25
III.1	Introducción	25
III.2	Ecuación de Stern-Volmer	26
III.3	Ecuación Maestra	27
III.4	Teoría de Caminantes al Azar	31
III.4-1	Generalidades	31
III.4-2	Formalismo General	37

III.4-3	Probabilidades de Primera Visita	50
III.4-4	Momentos de $F_n(\underline{L})$	54
III.4-5	Número Promedio de Sitios Visitados durante una Caminata de n Pasos	56
III.4-6	Efecto de una o más Trampas sobre una caminata al Azar en una Malla Periódica	59

Capítulo IV

	Requerimiento Cuántico de la Fotosíntesis.....	65
IV.1	Introducción	65
IV.2	Papel de los Estados Triplete en Fotosíntesis..	65
IV.3	Modelo de F. K. Fong	66
IV.4	Fotosíntesis a Bajas y Altas Intensidades de Iluminación	67

Capítulo V

	Métodos Analíticos para K Caminantes Aleatorios.	70
V.1	Modelo de Unidad Fotosintética	70
V.2	Formalismo para K Caminantes en la Presencia de una Trampa	72
V.3	Cálculo de $R^{(k)}(Z)$ y $S^{(k)}(Z)$	80
V.4	Vida Media de K Caminantes en la Presencia de una Trampa en un Anillo Unidimensional	83
V.5	K Caminantes que se Atrapen en una Malla con un número Infinito de Puntos	92

<u>Discusión</u>	94
------------------------	----

<u>Apéndice A</u>	95
<u>Apéndice B</u>	98
<u>Apéndice C</u>	103
<u>Apéndice D</u>	109
<u>Bibliografía</u>	115

C A P I T U L O I

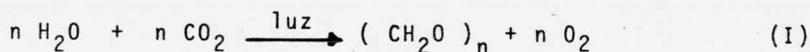
F O T O S I N T E S I S

I.1 Generalidades.

La fotosíntesis en vegetales es el empleo de la energía lumínica para la biosíntesis de compuestos esenciales para la vida, tales como carbohidratos, lípidos, proteínas, etc., a partir de bióxido de carbono y agua. Por regla general se origina el desprendimiento de oxígeno libre.

Los organismos capacitados para realizar este proceso se hallan localizados en los procariotes (alga azul bacteria verde, bacteria purpúrea) y eucariotes (plantas verdes superiores hasta algas caféas, algas rojas, algas verdes, los dinaflagelados y diatomeas).

La ecuación química global para este proceso es la siguiente:



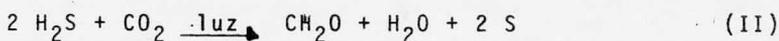
$$\Delta G = 675 \text{ Kcal/mol de hexosa}$$

donde el oxígeno desprendido proviene del agua.

Como se puede observar es un proceso endergónico, ya que el flujo neto de electrones en la reacción I es en contra de un potencial de reducción (o sea, se "sube una colina de potencial" con la energía absorbida del

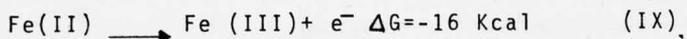
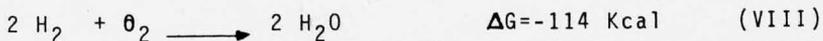
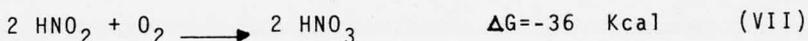
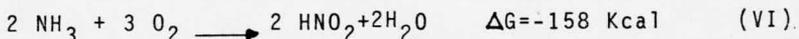
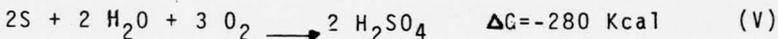
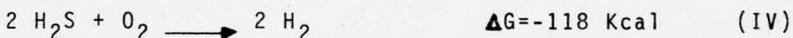
exterior).

Las bacterias fotosintéticas que no utilizan agua como donador de electrones, y por lo que no desprenden oxígeno molecular, son capaces de utilizar compuestos inorgánicos como ácido sulfhídrico, ión tiosulfato o gas hidrógeno, o incluso compuestos orgánicos como el isopropanol. Reacciones típicas de algunos de ellos son:



También existen algunas especies de bacterias que, por verse privados de los pigmentos necesarios para absorber radiación, obtienen la energía necesaria para reducir el dióxido de carbono por medio de una reacción química. Proceso llamado quimosíntesis.

Los organismos que utilizan este proceso se conocen como quimoautótrofos. Ejemplos de reacciones que suministran esta energía son:



En reacciones como la IX el organismo debe de almacenar la energía de varias reacciones sucesivas antes de poder utilizarla en la quimosíntesis.

La fotosíntesis es un proceso muy eficiente. La energía lumínica que recibe la superficie de la tierra es del orden de 2×10^{24} joules (J)/año, de los cuales 6×10^{23} J son absorbidos por las plantas. Solo 1-2% de la energía absorbida por las plantas se emplea en la conversión de unas 700,000 toneladas de dióxido de carbono al año en sustancias vegetales.

Aproximadamente el 90% de la fotosíntesis mundial la realizan las algas marinas y de agua dulce. El 10% restantes se debe a la actividad de las plantas terrestres.

I-2 Eventos Primarios

Se distinguen en la fotosíntesis dos etapas. La primera está caracterizada por fenómenos puramente físicos, que comienzan con la absorción de fotones incidentes por los pigmentos del organismo fotosintético, difundándose a continuación en forma de energía de excitación o excitones hasta el llamado centro de reacción. La segunda etapa, que es predominantemente química, involucra la formación de azúcares, proteínas, lípidos, etc., a partir de la energía capturada en el centro de reacción.

En este trabajo solo nos interesará la parte fun-

damentalmente física de la fotosíntesis, es decir aquella que comienza con la absorción de los fotones y termina cuando éstos son capturados por los centros de reacción.

Los eventos primarios de la fotosíntesis engloban la siguiente sucesión de eventos (8):

- 1) Absorción de la luz incidente, en forma de fotones o cuantos de luz, por los pigmentos del organismo fotosintético con la formación de estados electrónicos excitados.
- 2) La energía de excitación es transferida a una molécula vecina, regresando la primera a su estado no excitado. El proceso continúa a través de las moléculas de los pigmentos, hasta que...
- 3) Se captura la excitación en una trampa llamada centro de reacción o centro activo.
- 4) Iniciación de las reacciones químicas por medio de la transferencia de electrones de donadores a aceptores, regresando la trampa a su estado original.

La primera etapa, la de los eventos primarios, será tratada brevemente en el siguiente capítulo. En lo que resta de este capítulo se describen, en forma somera, los diversos accesorios empleados por las plantas para efectuar la absorción de la luz visible, así como su

localización en la estructura de la planta dentro del aparato fotosintético. Una discusión más amplia se puede hallar en (1), (2), (6) y (7).

I-3 Las Clorofilas.

Las clorofilas son los pigmentos esenciales de la fotosíntesis. No se conoce organismo que efectúe la fotosíntesis sin la presencia de **clorofilas**. En las plantas se localizan en su totalidad en unos organelos llamados cloroplastos. En las bacterias fotosintéticas y algas procariotes, la clorofila se localiza en la membrana de la célula.

Dentro de las clorofilas las más importantes, en relación a la actividad fotosintética, son: las Clorofilas a y b en plantas o algas eucariotes y las bacterioclorofilas a ó b en bacterias fotosintéticas. Otros tipos de clorofilas conocidos son la clorofila c, en algas pardas y diatomeas, y la clorofila d en algas rojas, cuyas fórmulas están en estudio (ver Fig. I).

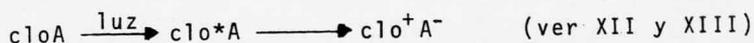
A partir de estudios de fluorescencia y dicroísmo circular, se ha hecho evidente que la clorofila in vivo forma parte de complejos moleculares con moléculas de proteína o incluso con otras moléculas de clorofila (formando en este caso dímeros o polímeros, con moléculas de agua actuando como puentes entre las moléculas de clorofila). En las plantas superiores y algas se han identi-

ficado entre 8 y 10 variedades espectrales de clorofila. Se identifica cada variedad por la zona del espectro que le es característica: clo663, clo670, clo678, clo683, clo685, clo690. Existen también unos pigmentos conocidos como P890 en bacterias y P700 en cloroplastos, que son complejos moleculares cuya función es transformar la energía absorbida por el resto del pigmento en energía química potencial.

La absorción de un fotón por una molécula está determinada por la relación de Planck: $\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$, donde ν es la frecuencia del fotón absorbido, c es la velocidad de la luz, h es la constante de Planck, E_1 y E_0 son las energías de la molécula en el estado final e inicial respectivamente, λ es la longitud de onda de absorción.

Al ser excitada una molécula de clorofila por un fotón tiene lugar un rearrreglo en la distribución electrónica, primordialmente en los electrones π del anillo de la porfirina.

Estos estados de mayor energía dan lugar a que el electrón excitado esté débilmente unido al sistema y, que en presencia de una molécula (A) asociada a la clorofila (clo) sea cedida a esta última, resultando un par iónico:



La molécula excitada de clorofila puede regresar a su estado basal por remisión del fotón absorbido, fenómeno conocido como fluorescencia.

Los estados de excitación alcanzados debido a la absorción de un fotón por una clorofila en estado basal son singuletes, con una vida media al parecer de 0.5 nseg (4). Existe otro conjunto de estados excitados en las clorofilas, los triplete, con tiempo de vida media de 10^{-3} seg; y muchos autores creen que éstos están directamente involucrados en la transformación de la energía de excitación en energía química potencial (2).

I-4 Pigmentos Accesorios.

Existe en las plantas vegetales superiores, algas, diatomeas, bacterias fotosintéticas, etc., una gama de pigmentos directamente involucrados en el proceso de absorción de fotones durante la fotosíntesis.

Son compuestos coloridos por la presencia de enlaces dobles conjugados. Sus frecuencias de absorción, en la región del visible se encuentran dentro del intervalo de frecuencias de absorción de las clorofilas. Se les conoce como pigmentos accesorios y dentro de éstos se hallan los carotinoides, ficocianinas, ficoerotrininas e incluso la clorofila b.

Los carotinoides engloban carotenos (hidrocarburos

altamente insaturados y xantofilas (hidrocarburos no saturados oxigenados).

Aquellos carotinoides que participan de alguna manera en la fotosíntesis se designan como carotinoides primarios. Dentro de éstos están algunos carotenos de fórmula general $C_{40}H_{50}$ (alfa, beta y gama carotinas) y xantofilas (luteína, violaxantina, zeaxantina, criptoxantina).

Los carotinoides no primarios o secundarios, que no participan en la fotosíntesis, forman parte de los cromoplastos de flores y frutos principalmente.

Las ficocianinas y ficoeritrinas, son pigmentos hallados casi exclusivamente en algas azules y algas rojas.

I-5 Estructura de la Hoja

Solo de un 2 a 3% de la luz que incide sobre la hoja, es absorbida por la clorofila de los cloroplastos durante la reacción fotoquímica. El resto se refleja o pasa a través de la hoja, sin ser absorbida.

Las hojas de las plantas están bien adaptadas a la fotosíntesis, constan de tres tejidos: 1) Epidermis, que protege e impide el paso de CO_2 y la excesiva evaporación de agua (el CO_2 es admitido al interior de la hoja por medio de los estomas, situados en la epidermis

inferior de la hoja). 2) Mesófilo formado por dos tipos de células: las cercanas a la epidermis superior (de forma cilíndrica, en arreglo compacto) y las situadas cerca de la epidermis inferior (de forma variada, con espacios libres entre células). Las células de este tejido contienen, cloroplastos. 3) el tercer tipo de tejido es el conductor, encargado del transporte de agua al mesófilo y de llevar los alimentos sintetizados por las células del tejido.

I-6 Reacciones de Luz y Fotosistemas.

En los organismos fotosintéticos que desprenden oxígeno, se ha comprobado la existencia de dos reacciones asociadas a los fotosistemas I ó II.

Se cree que estos fotosistemas no actúan independientemente, sino que están acoplados formando la unidad fotosintética de los organismos. (ver sección I-7).

El fotosistema I tiene el P700 como centro de reacción. Es activado por longitudes de onda largas, cediendo un electrón a un aceptor asociado como consecuencia de la excitación (actúa como fuente de electrones).

El fotosistema II es el menos conocido. Su centro de reacción se desconoce, aunque el P680 es un posible candidato. Es activado por longitudes de onda más cortas, disociando una molécula de agua, liberando una molécula de oxígeno a la atmósfera. Los átomos de hidrógeno liberados son utilizados, junto con el CO₂ absor-

bido, en las reacciones oscuras para la síntesis de carbohidratos.

I-7 Unidades Fotosintéticas y Centros Activos

En 1932, Emerson y Arnold (11) demostraron que la reacción fotoquímica puede separarse en dos partes: Una reacción fotoquímica limitada por la luz (independiente de la temperatura, pero dependiente de la concentración de CO_2 , seguida de una etapa oscura (independiente de la luz pero dependiente de la temperatura). Esta última es más lenta. Además sugirieron la existencia de la unidad fotosintética, un bloque formado por los pigmentos básicos de la fotosíntesis.

Por estudios recientes se sabe que la concentración de moléculas fotoquímicamente activas es menor del 1% en cloroplastos y del orden 1% en bacterias fotosintéticas (2). A estas moléculas con actividad fotoquímica se les conoce como centros de reacción o centros activos.

Los centros de reacción son identificados por cambios espectrales debido a la oxidación (pérdida de un electrón), asignándoles la frecuencia del espectro donde se hacen patentes. P890 es el centro de reacción de las bacterias fotosintéticas, P700 es el centro activo asociado al fotosistema I en plantas superiores y algas verdes P680 es el posible centro de reacción del fotosistema II en los organismos fotosintéticos que desprenden oxígeno.

Se ha determinado que en bacterias fotosintéticas hay entre 250-300 moléculas de clorofila, además de lípidos y carotinoides (conocidos como pigmento antena) asociados con un centro activo formando la unidad fotosintética.

Se cree que en plantas superiores y algas verdes hay entre 250-500 moléculas de pigmento antena por cada centro activo en la unidad fotosintética.

La estructura de los centros de reacción no se conoce, pero se consideran como complejos moleculares de clorofila-proteínas o clorofila-clorofila (2).

Los centros activos más estudiados son los de las bacterias fotosintéticas. Se sabe que al menos existen en ellas cuatro moléculas de bacterioclorofila y dos de bacteriofeofitina (2). Los centros activos de las plantas y algas superiores son menos conocidos ya que no se ha podido aislar el centro activo libre de pigmento antena.

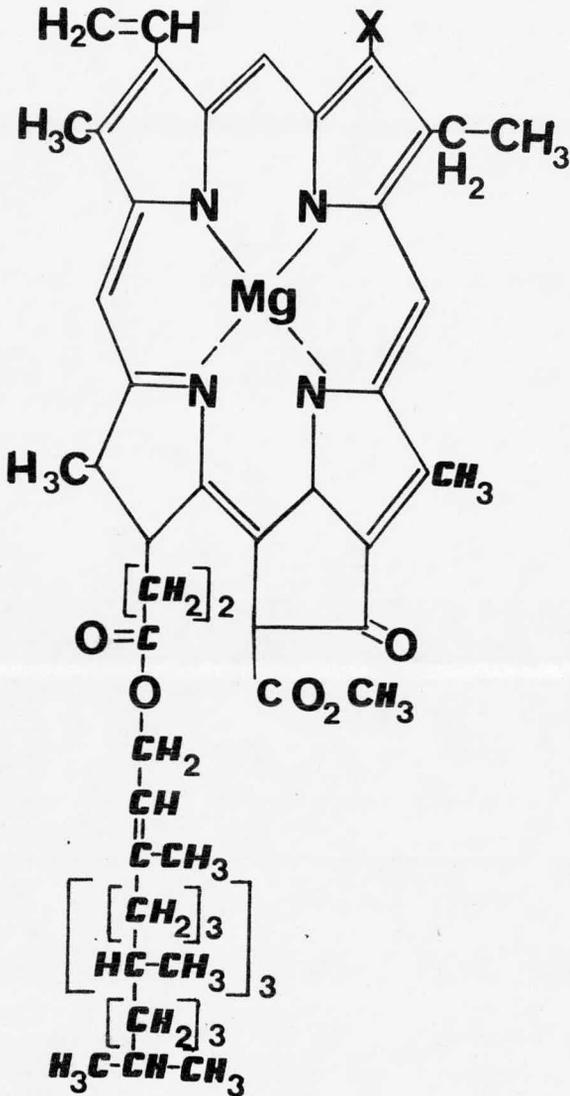
I-8 Requerimiento Cuántico.

Experimentalmente se ha encontrado un requerimiento de 8-10 cuantos de luz por molécula de oxígeno desprendida, para la reacción fotoquímica.



Clorofila

Bacterioclorofila



$\text{X} = -\text{CH}_3$ Tipo a

$\text{X} = -\text{CHO}$ Tipo b

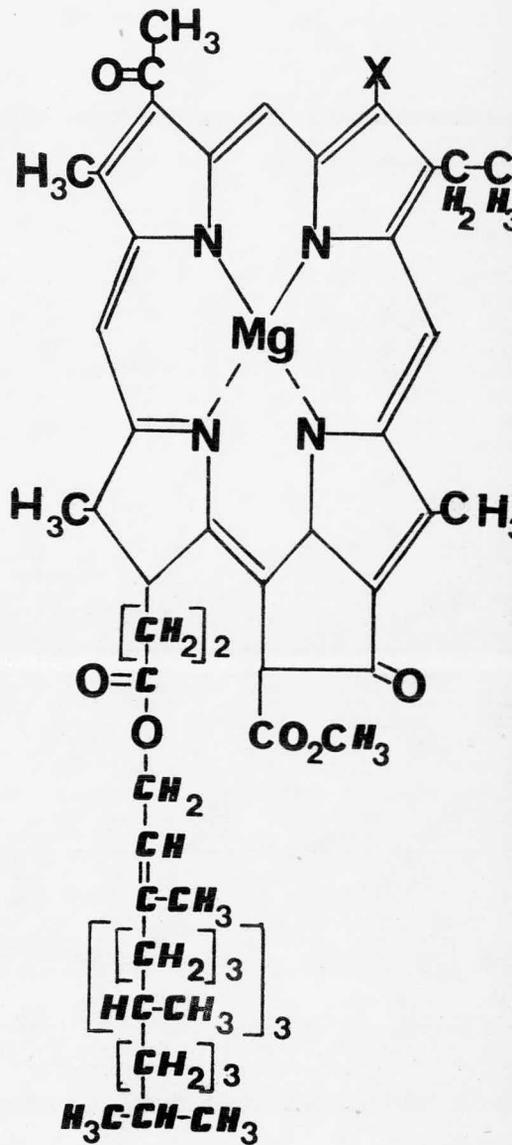


FIGURA 1

C A P I T U L O I I

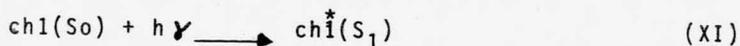
EVENTOS PRIMARIOS DE LA FOTOSINTESIS

II-1 Introducción

En un principio se desarrollaron teorías de transporte de energía al centro activo suponiendo que los portadores de la misma eran especies moleculares, atómicas, etc., dichas teorías fueron rápidamente descartadas. En las teorías actualmente aceptadas el mecanismo de transferencia de energía solo involucra la transferencia de energía de excitación, o excitones, de una especie molecular a otra, hasta que ésta eventualmente es recibida por el centro activo. Es entonces que se disparan las reacciones químicas que culminan con la síntesis de carbohidratos, lípidos y proteínas esenciales.

Esta serie de pasos conocidos como eventos primarios de la fotosíntesis pueden ser divididos de acuerdo con la siguiente cadena (2, 3, 18).

- 1) Absorción o almacenamiento de un fotón



- 2) Transferencia de la excitación a moléculas vecinas



- 3) Transferencia de la excitación al centro activo



- 4) Fotoquímica



- 5) Regeneración del centro de reacción



donde chl y (chl) representan respectivamente el pigmento antena y el centro de reacción.

La absorción de un fotón por una molécula de pigmento (reacción XI) es el primer paso de la fotosíntesis y consiste en la excitación del estado basal S_0 (Singulete) del pigmento al estado excitado S_1 (Singulete) de más baja energía.

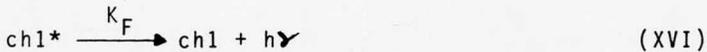
Luego de ser almacenada en uno de los pigmentos de la planta la energía de excitación es transmitida al centro de reacción por medio de las reacciones XII y XIII. En este centro se efectúa la reacción fotoquímica (reacción XIV) al donar el centro de reacción un electrón al aceptor electrónico A formando el par iónico $(\text{chl})^+ \text{A}^-$. El ciclo de la reacción fotoquímica se cierra con la regeneración del catión $(\text{chl})^+$ a su estado neutro (reacción XV) al aceptar un electrón del donador D^- .

La energía atrapada por los pigmentos se puede perder en el transcurso de su viaje al centro de reacción, principalmente como fluorescencia (ésta se produce cuando una molécula decae espontáneamente a su estado basal emitiendo radiación).

La fluorescencia en las clorofilas es de especial importancia, ya que proporciona información sobre procesos muy cercanos a los eventos primarios. Los procesos más importantes responsable del decaimiento del

estado excitado se muestran a continuación:

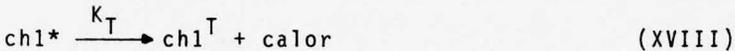
Fluorescencia



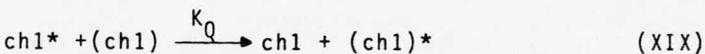
Conversión interna (sin radiación)



Cruzamiento de intersistemas a estado triplete



Atrapamiento por el centro de reacción



Pueden aparecer nuevos procesos de decaimiento en circunstancias especiales, tales como muy altas intensidades de excitación y presencia de donadores o aceptores de electrones (2). La vida media de las chl* está determinada por el valor de las constantes de velocidad de las reacciones de decaimiento de la energía de excitación.

Resulta más sencillo referirse a estos procesos en términos del rendimiento cuántico ϕ_F , el cual está dado por la expresión

$$\phi_F = \frac{K_F}{K_F + K_I + K_T + K_Q + \dots} \quad (\text{II.1})$$

La constante K_F es considerada como una propiedad in-

trínseca de la molécula que solo depende de las propiedades mecánico-cuánticas de los estados basal y excitado. Su recíproco, $t_0 = 1/K_F$, es la vida media natural del estado excitado (en ausencia de otros procesos de decaimiento). En la práctica se trabaja con la vida media observada, $t = (K_F + K_I + K_T + K_Q + \dots)^{-1}$, por la cual la ecuación II.1 se reduce a

$$\phi_F = \frac{t}{t_0} \quad . \quad (II.2)$$

Se supone que las constantes K_F y K_I no varían al cambiar las condiciones fisiológicas (4), sin embargo el valor de K_Q si depende de las condiciones funcionales de los centros reactivos adquiriendo su valor máximo cuando los centros de reacción están libres, habiendo entonces una mínima fluorescencia. Alcanza su valor mínimo cuando los centros de reacción están cerrados (una vez que el centro de reacción ha sido excitado no es capaz de aceptar más energía sin antes haber regresado a su estado original).

Por medio de mediciones de la fluorescencia se sabe que la energía es absorbida en forma de singulete y como tal es transmitida al centro de reacción requiriendo un tiempo promedio para atraparse del orden de 0.5 nseg (en bacterias fotosintéticas) (4).

II-2 Transferencia de Excitaciones.

El paso de la energía de excitación a través de un arreglo molecular implica interacciones entre esta-

dos excitados reales (excitones). El estudio de estas interacciones se puede dividir en dos ramas: la energética y la cinética (28). La rama energética es la más sofisticada y tiene mayor interés en el estudio de cristales moleculares, cuyos estados excitados se describen en términos de los excitones de Frenkel (28). La rama cinética se ha desarrollado a través de caminos diferentes enfocados a explicar un cierto número de fenómenos físicos y biológicos. Estos incluyen la difusión, caminata al azar o proceso gobernado por una ecuación maestra de estados excitados en cristales orgánicos, polímeros, soluciones rígidas o sistemas fotosintéticos (28). En la rama cinética los estados excitados se describen en términos de los excitones de Förster (3).

A continuación se hablará brevemente sobre excitones de Frenkel y Förster - Dexter.

II-3 Estados Electrónicos Excitados en Sistemas Condensados.

"Un cristal consiste de celdas elementales idénticas que pueden ser átomos, moléculas o iones. Si un cristal es excitado, la excitación puede estar localizada en cualquiera de estas celdas. Tal excitación localizada no representa un estado estacionario. El acoplamiento entre las partículas en el cristal y la resonancia debido a la igualdad de las celdas elementales

tiene como consecuencia que la energía de excitación sea transferida de una celda a otra". Este es el concepto de transferencia de energía de excitación sugerido por Frank y Teller (9).

Los excitones transportan energía electrónica a través de sólidos sin transportar masa o carga (3). Estos se clasifican en: 1) El excitón de Frenkel, de unión fuerte o excitón molecular, es un estado excitado de un sistema condensado (que se parece mucho a un estado molecular excitado), ya sea como una combinación de estados deslocalizada coherentemente o como una excitación localizada que salta de sitio en sitio. La característica principal de cualquier excitación de Frenkel es su correspondencia con algún estado atómico o molecular. 2) El excitón de Förster-Dexter (excitón de Wannier de Mott o de unión débil) es un estado extremo de transferencia de carga. Ocurre en materiales con constante dieléctrica alta, donde el estado de unión excitado de menor energía es un excitón con un radio muy grande (los términos unión fuerte o unión débil significan que el acoplamiento entre el electrón excitado y el resto de la molécula es fuerte o débil comparado con el acoplamiento intermolecular).

Es de esperar que los excitones de Förster-Dexter sean de fácil movilidad. Se espera que los excitones

de Frenkel, sean en su mayoría de baja movilidad, ya que su tamaño es del orden de las constantes de la red (3). Sin embargo habrá casos en que se pueden considerar de alta movilidad.

Para el caso de dos moléculas, en el cual una de ellas actúa como donadora (D) de energía y la otra como receptora (A), el modelo de Förster-Dexter es llevado a satisfacer las siguientes ecuaciones simultáneas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_D(t)}{\partial t} &= -\frac{1}{\tau_D} p_D(t) - F_{AD} p_D(t) + F_{DA} p_A(t) \\ \frac{\partial p_A(t)}{\partial t} &= -\frac{1}{\tau_A} p_A(t) - F_{DA} p_A(t) + F_{AD} p_D(t) \end{aligned} \quad (II.3)$$

siendo $p_i(t)$ la probabilidad de que la molécula i esté excitada al tiempo t , τ_A y τ_D son las vidas medias unimoleculares observadas del donador y aceptor respectivamente, F_{ij} es la constante de velocidad de Förster para la transferencia del sitio molecular j al sitio molecular i (3).

II-4 Modelos de Organización Fotosintética.

Se han propuesto modelos de la unidad fotosintética en una, dos y tres dimensiones. De éstos, los modelos en dos dimensiones son los que concuerdan mejor con los experimentos de iluminación con luz intermitente (8).

El modelo más reciente es el de piedrecillas. Este consiste en una repetición en todas direcciones de las

unidades fotosintéticas ("piedrecilla") a lo largo de una superficie bídimensional. Las unidades fotosintéticas se encuentran en un arreglo compacto. Cada unidad contiene los fotosistemas I y II (plantas superiores) con su centro activo correspondiente. En cada unidad están integrados los aceptores primarios de electrones y los cofactores del transporte electrónico, junto con lípidos incoloros que mantienen junta la unidad. Se han propuesto varios modelos de "piedrecillas" variando el grado de rigidéz de las mismas para una gran variedad de membranas celulares (2).

En otro modelo, propuesto por Seely (5 y 6), se considera que las diferentes variedades espectrales de la clorofila a están agrupadas alrededor del centro de reacción en forma de bandas. La banda más cercana al centro de reacción está formada por la especie de clorofila que absorbe la longitud de onda más larga, las bandas sucesivas están formadas por moléculas de clorofila a que absorben longitudes de onda cada vez más corta. A cada banda le asigna una orientación definida del momento de transición electrónica. Su modelo permite el paso de la excitación electrónica del fotosistema I al fotosistema II (6).

Existen otros modelos basados en el problema estadístico (18) sugerido por la serie de eventos primarios (reacciones I-V). Se considera una unidad fotosintética

compuesta de N moléculas iguales formando una red o enrejado en una, dos o tres dimensiones. Una de las moléculas actúa como trampa absorbiendo irreversiblemente la excitación electrónica (excitón) que le es transferida por sus vecinas. Las restantes $N-1$ moléculas actúan como antenas, absorbiendo fotones incidentes. El excitón formado (excitón de Förster) inicia un "paseo" a través de la malla, empleando un proceso de transferencia a la molécula vecina más cercana según la teoría del excitón de Förster. (3).

Otros modelos consideran una distribución más o menos homogénea de trampas en el aparato fotosintético, en el cual el excitón puede ser atrapado por cualquiera de las trampas (3, 8, 12, 14, y 18).

En el capítulo III se describirá sucintamente el lenguaje matemático utilizado para cada modelo, con especial referencia a las técnicas analíticas desarrolladas por E. W. Montroll (16-18).

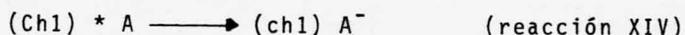
II-5 Reacciones Fotoquímicas Primarias.

Una vez excitado el centro activo del fotosistema éste es incapaz de aceptar energía adicional sin antes haber regresado a su estado natural no excitado. Los fotones absorbidos por los pigmentos antena en esta etapa de los eventos primarios, al no poder ser absorbidos por el centro de reacción, se canalizan por las

reacciones XVI-XIX de decaimiento de energía. La energía de excitación es reemitida principalmente como fluorescencia (2).

Para que el centro de reacción retorne a su estado basal es preciso que ceda su energía de excitación a otra molécula de la unidad fotosintética. La evidencia experimental sugiere que las primeras reacciones químicas, luego de ser atrapada la excitación por el centro activo, son de óxido-reducción (2).

El primer proceso identificado es la formación de un par iónico, por cesión de un electrón excitado del centro de reacción (chl) a un receptor primario A de electrones asociados al centro de reacción:



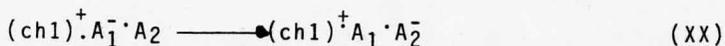
Este proceso es muy rápido (menos de 20-50 nseg) teniendo una eficiencia cuántica del orden de la unidad siendo independiente de la temperatura (2).

La identidad del receptor primario A de electrones sigue siendo un misterio (2 y 4). Se han propuesto como candidatos para el fotosistema I varios compuestos (quinonas, pteridinas, ferredoxina, citocromos, otra molécula de clorofila, una flavina o algún pigmento identificado como P430) (1).

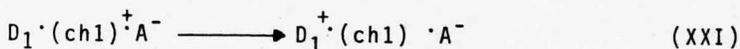
Las reacciones de óxido-reducción que siguen a la

reacción XIV y que culminan con la recuperación del centro activo oxidado a su estado original no oxidado, tampoco se conocen. Sin embargo se consideran las siguientes posibilidades:

- 1) El aceptor primario puede ceder su electrón a uno o varios aceptores secundarios:



- 2) Un donador (D_1) asociado al centro de reacción, puede ceder un electrón al centro de reacción:



- 3) Se puede invertir el proceso, regenerándose el centro de reacción por reemisión de la excitación (fluorescencia):



- 4) Las especies oxidadas y reducidas pueden estar acopladas a un ciclo electrónico externo:



La reacción XX continúa a través de un cierto mecanismo de transporte electrónico hasta el aceptor último de electrones, (en plantas superiores es el CO_2).

La reacción XXI se extiende hasta el donador último de electrones.

Los reactivos primarios para el fotosistema II de las plantas superiores son menos conocidas. La identificación de los aceptores y donadores primarios y secundarios para los fotosistemas I y II (en bacterias y plantas superiores), es actualmente objeto de intensa investigación (1 y 2).

C A P I T U L O I I I

METODOS ANALITICOS PARA UN CAMINANTE ALEATORIO

III-1 Introducción.

En este capítulo presentamos en primer término y de manera somera (limitándonos únicamente a las expresiones más importantes) algunos modelos para la migración y atrapamiento de excitones (excitones incoherentes de Förster-Dexter) basados en la teoría de colisiones (sección III-2) y en el empleo de ecuaciones maestras, (sección III-3).

Posteriormente discutiremos más ampliamente el mismo problema de migración y atrapamiento en términos de un modelo basado en la teoría de caminatas al azar (sección III-4), donde cada excitón quedará representado por un caminante en una red o espacio discreto con condiciones a la frontera periódicas, uno de los puntos de la red actuará como una trampa irreversible.

III-2 Ecuación de Stern-Volmer (3)

La ecuación de Stern-Volmer se refiere a un modelo en el que todas las trampas son igualmente accesibles para el excitón y se considera el aparato fotosintético como una solución sólida de moléculas de clorofila con una distribución homogénea de trampas.

La concentración de excitones, según este modelo está gobernada por:

$$\frac{d B^*}{dt} = CI - \frac{B^*}{t} - k \cdot B \cdot X \quad (\text{III-1})$$

en donde B y B* son la concentración de moléculas y excitones, respectivamente, con $B^* \ll B$, X es la concentración de trampas, CI es la producción de excitones (I es la intensidad de la luz y C es un factor apropiado), $1/t$ es la rapidez de decaimiento de la excitación por molécula y k una constante de rapidez de colisiones entre excitones y trampas (con pérdida del excitón) (3).

El rendimiento fluorescente se obtiene de la ecuación anterior,

$$\phi_F = \frac{\phi_F^0}{1 = C Ft (1 - \eta) \frac{X}{B}} \quad (\text{III.2})$$

donde ϕ_F^0 está dado por la ecuación (II.2) y η es la fracción de trampas cerradas (3). La ecuación III.2 resulta ser una aproximación pobre y por lo tanto únicamente utilizada para el cálculo de ordenes de magnitud (3).

El mismo método puede generalizarse para estudiar un modelo en el que cada trampa tenga asociada un grupo específico de moléculas del cual la excitación no puede escapar. Para el caso de una unidad con N moléculas conteniendo una trampa, siendo $X / B = 1/N$

se obtiene (3):

$$\phi_F = (1 - \eta) \frac{\phi_F^0}{1 + \frac{CF\tau}{N}} + \eta \phi_F^0 \quad (\text{III.3})$$

La evidencia, sin embargo, está a favor del modelo anterior (el descrito por la ecuación III.2) ya que solo se encuentra una vida media en contraposición a las dos asociadas en el modelo descrito por III.3 (ver (3) para referencias). Sin embargo ambos modelos coinciden en el límite $\eta = 0$ que corresponde a pocas trampas cerradas.

III.3 Ecuación Maestra.

Este modelo se basa en la aplicación del conjunto de ecuaciones maestras de Förster (ver ecuaciones II.3) las cuales describen la transferencia de excitación electrónica entre N moléculas idénticas.

El movimiento de un excitón de Förster-Dexter en una colección de N moléculas idénticas, en ausencia de procesos de decaimiento, queda descrito (7) por la siguiente ecuación maestra y es el resultado de generalizar las ecuaciones II.3 para N moléculas con $F_{AD} = F_{DA}$:

$$\frac{d}{dt} p_l(t) = - \sum_{l'=1}^N F_{ll'} (p_{l'}(t) - p_l(t)), \quad (\text{III.4})$$

donde $p_l(t)$ es la probabilidad de que la molécula l esté en un estado excitado en el tiempo t , $F_{ll'}$ es la cons-

tante de rapidez de Förster-Dexter para la transferencia de la excitación de la molécula l a la molécula l' .

La ecuación III.4 se puede expresar en términos de la matriz inversa de Montroll y Schuler (15). Este método emplea la teoría de procesos estocásticos para tiempos de primera visita. Consiste en incluir en un arreglo matricial G , todos los procesos de transferencia y decaimiento de la excitación en la molécula l . Así, la ecuación III.4 se expresa (14) en los siguientes términos:

$$\frac{d}{dt} \rho_l(\tau) = - \sum_{l'=1}^N G_{ll'} \rho_{l'}(\tau) . \quad (\text{III.5})$$

De la ecuación anterior se puede deducir, en términos de la matriz inversa de G , una expresión sencilla para el rendimiento de la fluorescencia cuando las N moléculas son iguales:

$$\phi_F = \frac{1}{N \tau_0} \sum_{l=1}^N \sum_{l'=1}^N (G^{-1})_{ll'} \quad (\text{III.6})$$

donde τ_0^{-1} es la rapidez natural de radiación de una molécula (14). Al considerar que una de las N moléculas actúa como aceptor irreversible del excitón, o trampa de excitones, la ecuación maestra que describe el flujo de excitones se expresa ahora como (28).

$$\frac{d}{dt} \rho_l(\tau) = \sum_{l'=1}^{N-1} F_{ll'} (\rho_{l'}(\tau) - \rho_l(\tau)) - F_{lQ} \rho_l(\tau) , \quad (\text{III.7})$$

donde F_{lQ} es la constante de rapidez de Förster-Dexter para la transferencia (irreversible) de la excitación en la molécula l a la trampa Q . La ecuación anterior queda expresada en términos de la matriz de probabilidad G de la siguiente manera (3):

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = - \sum_{l'=1}^{N-1} G_{ll'} \rho(t) - E_l \quad (\text{III.8})$$

De esta última expresión se entiende para el rendimiento fluorescente:

$$\phi_F = \sum_{l=1}^N \sum_{l'=1}^N \frac{1}{\tau_{0l}} (G^{-1})_{ll'} f_l \quad (\text{III.9})$$

donde f_l es la fracción de luz absorbida por la molécula l , y τ_{0l}^{-1} es la rapidez natural de la molécula

(3). En el caso de excitones de Frenkel se considera que cada estado molecular forma una estrecha banda de excitones (28). La energía en cada nivel de Frenkel en una banda dada (singulete) o triplete) está deslocalizada coherentemente sobre el agregado molecular.

Despreciando procesos de decaimiento, el movimiento de un paquete de excitones de Frenkel en una banda está dado (para N moléculas iguales) por:

$$\frac{d}{dt} a_l(t) = -i \sum_{l'=1}^N \omega_{ll'} a_{l'}(t) \quad (\text{III.10})$$

donde $\omega_{\ell\ell'} = \omega_{\ell'\ell}$ es un elemento de matriz de interacción entre pares de moléculas, $a_{\ell}(\tau)$ es la amplitud de la probabilidad de excitación de la molécula ℓ al tiempo τ , o sea $|a_{\ell}(\tau)|^2 = e_{\ell}(\tau)$ (28)

Si ahora se considera que una de las N moléculas actúa como aceptora irreversible de excitones, con una interacción con sus vecinas del tipo Förster-Dexter (28) la ecuación que describe el flujo de excitones es (28).

$$\frac{d}{d\tau} a_{\ell}(\tau) = -i \sum_{\ell'=1}^{N-1} \omega_{\ell\ell'} a_{\ell'}(\tau) - \frac{F_{\ell Q}}{2} a_{\ell}(\tau) \quad (\text{III.11})$$

siendo $F_{\ell Q}$ función de todas las interacciones

Las ecuaciones III.10 y III.11 son similares a las ecuaciones III.4 y III.7 para excitones de Förster y se presentan aquí para fines de comparación (ver el tratamiento de R. M. Pearlstein (28) para excitones de Frenkel en una cadena lineal).

El empleo de la ecuación maestra para el cálculo del rendimiento de fluorescencia y tiempo de atrapamiento de la excitación es equivalente a un tratamiento basado exclusivamente en la teoría de caminatas al azar. La conexión entre ambas teorías se reduce al establecimiento de relaciones entre los parámetros empleados en ambas (14). En relación a la equivalencia de ambos métodos se pueden consultar los artículos de

R. S. Knox (14), D. Bedeaux et al. (24), y Lakatos-Lindenberg et al. (25).

III- 4. Teoría de Caminatas al Azar

III-4.1 Generalidades

La serie de eventos primarios de la reacción fotoquímica, reacciones XI-XV, sugieren un modelo sencillo de la unidad fotosintética: Las moléculas de clorofila dentro del aparato fotosintético forman una red con un espaciamiento periódico entre las moléculas (8).

Se supone además una distribución regular de trampas, una trampa por cada N moléculas de clorofila. El valor de N queda comprendido entre 250-500 moléculas.

Un fotón incidente puede ser absorbido con igual probabilidad por cualquiera de las moléculas de clorofila (8), para luego, por un mecanismo de transferencia de energía, caminar al azar a través del enrejado hasta que llega al centro de reacción por primera vez, momento en el que se dispara una reacción química relacionada con la biosíntesis de carbohidratos.

En este modelo se trabaja con los excitones de Förster-Dexter que concuerdan con la imagen de una excitación localizada en una molécula que salta de molécula a molécula (solo se consideran saltos a primeros vecinos) describiendo en su "paseo" una caminata al azar (3).

Este modelo de unidad fotosintética sugiere el siguiente problema estadístico (8): Dada una red infinita de celdas unitarias (cada celda conteniendo N sitios de los cuales $N-1$ son moléculas de pigmento antena -complejos de clorofila principalmente- y una actúa como trampa) y si se excita una molécula arbitraria del pigmento antena ¿cuántos pasos debe dar el excitón en una caminata al azar antes de ser atrapado?, o, equivalentemente, ¿cuál es el número de pasos que debe dar el excitón, describiendo una caminata al azar, para llegar por primera vez a la trampa?.

El modelo de una red infinita de celdas unitarias, cada una de las celdas formada por $N-1$ moléculas y una trampa, es exactamente equivalente (ver figura 2) a trabajar con un modelo formando con una sola celda unitaria pero con condiciones periódicas a la frontera. En una dimensión esto se logra formando un anillo al unir los extremos de la celda unitaria (figura 3), en dos dimensiones, con red cuadrada, se unen los extremos opuestos, formando un toro por el que "pasea" el caminante al azar. En otras palabras la estadística de atrapamiento de un excitón sobre una red infinita donde se tiene acceso a todas las trampas es igual a la estadística de atrapamiento de un excitón en un toro formado por una celda unitaria que contiene únicamente una trampa.

Este problema ha sido estudiado en una, dos y tres dimensiones por varios autores para distintos tipos de enrejado. R. M. Pearlstein (27) y R. S. Knox (14) presentan resultados para redes en dos dimensiones en términos de la ecuación maestra; G. W. Robinson (12) ha estudiado el problema en dos dimensiones en términos de teoría de caminatas con matriz de probabilidades, E. W. Montroll (18) presenta soluciones analíticas para el número promedio de pasos para atraparse en una, dos y tres dimensiones para diferentes clases de red (cuadrada, hexagonal, cúbica simple), en términos de la teoría de caminatas al azar, usando funciones generadas de probabilidades.

Los resultados obtenidos se enlistan a continuación:

(a) Cadena en una dimensión (18):

$$\langle n \rangle = \frac{N(N+1)}{6} .$$

(b) Red en dos dimensiones

(cuadrada) $\langle n \rangle = \frac{4N}{3} - \sqrt{N}$ (ref.13)

(cuadrada) $\langle n \rangle = 0.3184N \ln N + \dots$ (ref.27)

(cuadrada) $\langle n \rangle = 0.3128N \ln N + 0.259N$ (ref.12)

(cuadrada) $\langle n \rangle = 0.3184N \ln N + 0.2060N + 2.500$ (ref.14)

(triangular) $\langle n \rangle = 0.2757N \ln N + 0.2400N + 2.520$ (ref.14)

(cuadrada) $\langle n \rangle = \pi^{-1} N \ln N + 0.195056N - 0.1170$
 $- 0.051N^{-1} + O(N^{-2})$ (ref.18)

(c) Red cúbica simple (18):

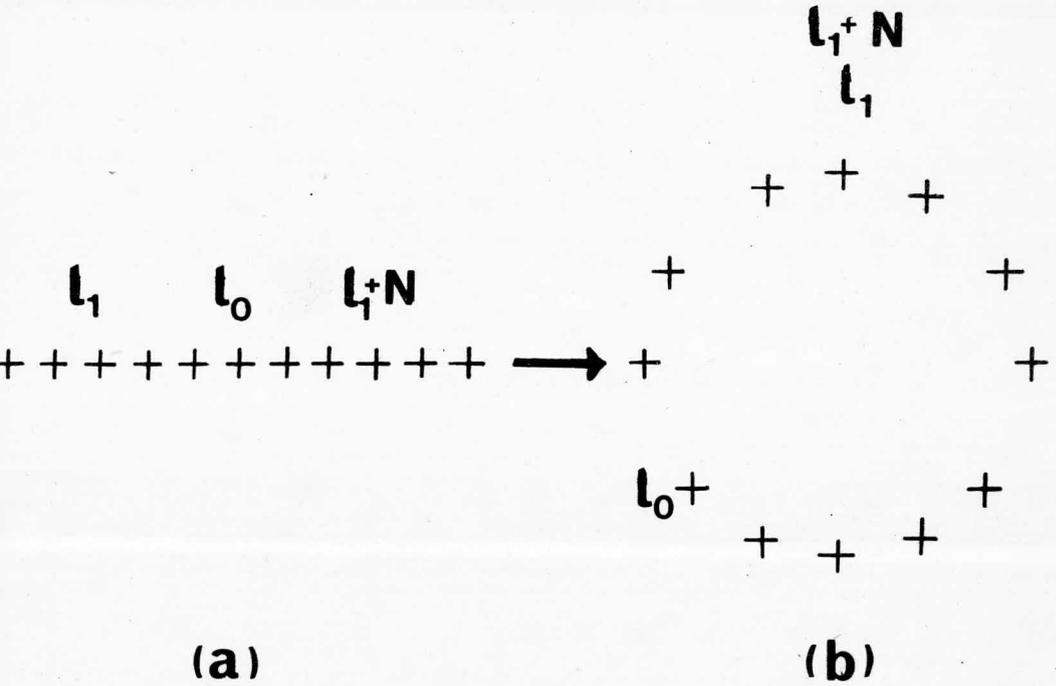
$$\langle n \rangle = 1.5164N + O(N^{1/2})$$

donde $\langle n \rangle$ es el número promedio de pasos requeridos para atraparse.

En la que sigue se hará un tratamiento de la teoría de caminatas al azar basado en la elegante formulación de Montroll y colaboradores (16-18). Esta formulación hace uso de la función de Green de la red o función generadora de probabilidades asociadas al caminante. Nos restringiremos a caminatas simétricas con saltos a primeros vecinos únicamente y cada celda unitaria conteniendo una sola trampa.

El método de las funciones de Green como generadoras de probabilidades ha sido extendido para considerar caminatas simétricas con saltos a primeros y segundos vecinos (25), saltos con probabilidades exponenciales (25), caminatas no simétricas con saltos a primeros vecinos (23), caminatas simétricas con saltos irregulares en el tiempo a primeros vecinos (19, 23). También se ha considerado el problema de más de una trampa por celda unitaria (20) y la presencia de líneas o barreras de trampas (19).

FIGURA 3



(a)

(b)

En (a) se representa una cadena unidimensional con trampas (l_1) espaciadas regularmente ($l_1 + N, l_1 + 2N$ etc.). El número promedio de pasos para atraparse en (a) es el mismo que el que se requiere en un anillo unidimensional con una sola trampa (b).

III-4.2 Formalismo General

En esta sección presentamos con cierto detalle el formalismo de la teoría de caminatas al azar desarrolladas por Montroll (16).

En primer término consideramos el problema de un caminante en una malla perfecta finita con condiciones periódicas a la frontera en s dimensiones. Mas adelante incluiremos una trampa en la malla y deduciremos expresiones para el número promedio de pasos requeridos por un caminante para atraparse.

Comenzamos nuestra discusión definiendo las condiciones periódicas. Matemáticamente las condiciones periódicas se establecen al requerir que los puntos $\underline{l} = (\underline{l}_1, \underline{l}_2, \dots, \underline{l}_s)$ de una malla en s dimensiones satisfagan la condición.

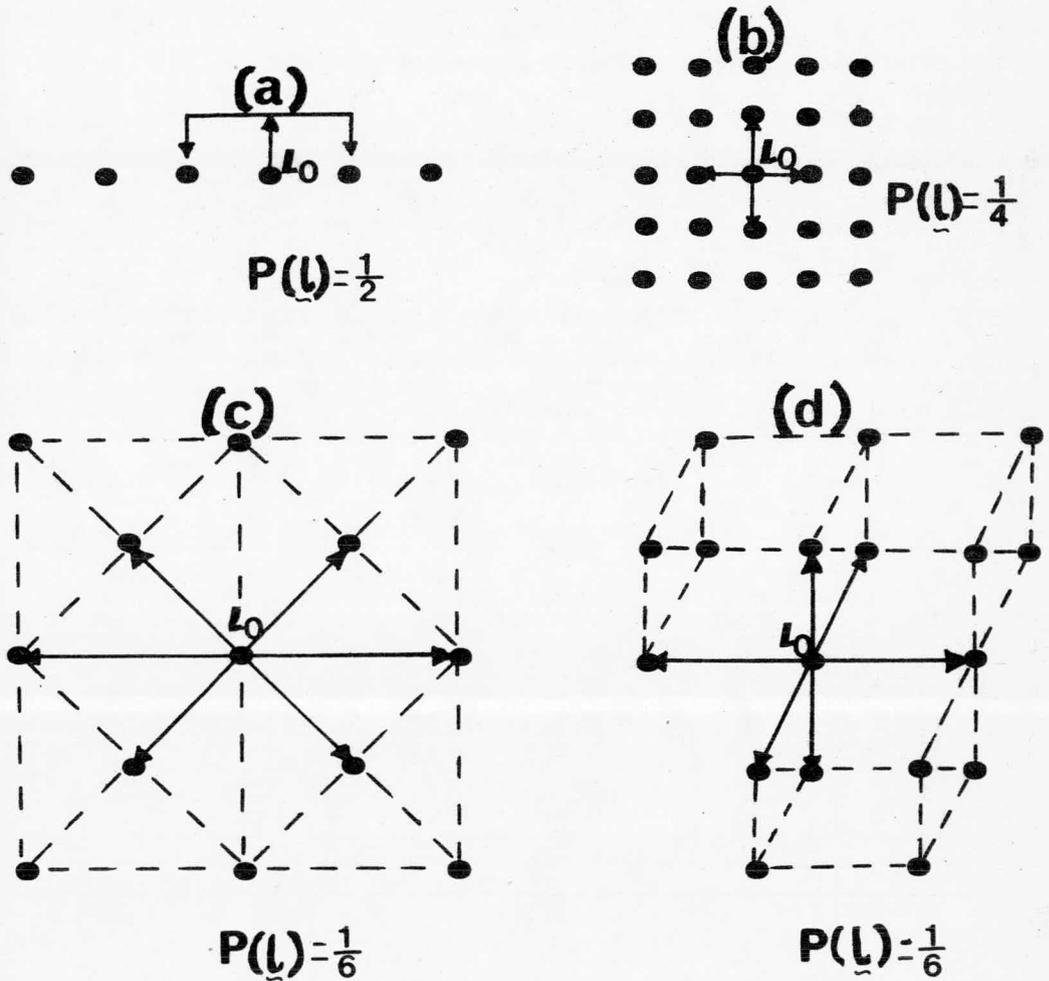
$$(\underline{l}_1 + j_1 N, \underline{l}_2 + j_2 N, \dots, \underline{l}_s + j_s N) = (\underline{l}_1, \underline{l}_2, \dots, \underline{l}_s) \quad (\text{III.12})$$

donde j_i ($i=1, 1, \dots, s$) y N son enteros.

La igualdad III.12 asegura que al dar N pasos en la dirección indicada por el vector desplazamiento (j_1, j_2, \dots, j_s) se regresa siempre al punto de partida.

Hay un total de N^s puntos en la malla considerada. Sea $p(\underline{l})$ la probabilidad de dar un salto -paso- a cualquier vecino más cercano en una caminata simétrica (ver

FIGURA 4



La probabilidad de dar un paso al vecino más cercano se inclina para algunas clases de mallas: (a) una dimensión, (b) malla cuadrada, (c) malla triangular, (d) malla cúbica simple.

figura 4). Como los caminantes se conservan en una malla perfecta tenemos la condición

$$\sum_{\underline{l}} p(\underline{l}) = 1. \quad (\text{III.13})$$

La suma se extiende a todos los sitios de la malla (se toma como convención la suma para todos los valores del índice).

Sea $P_n(\underline{l})$ la probabilidad de que el caminante se encuentre en el sitio \underline{l} en el n ésimo paso, sin importar cuantas veces haya pisado a \underline{l} durante la caminata.

Por la igualdad III.12 $P_n(\underline{l})$ satisface

$$P_n(\underline{l}_1 + j_1 N, \underline{l}_2 + j_2 N, \dots, \underline{l}_s + j_s N) = P_n(\underline{l}_1, \underline{l}_2, \dots, \underline{l}_s) \quad (\text{III.14})$$

para todo sitio $(\underline{l}_1, \underline{l}_2, \dots, \underline{l}_s)$ de la malla.

La $p(\underline{l})$ y la $P_n(\underline{l})$ están relacionadas (18) por la siguiente relación de recurrencia:

$$P_n(\underline{l}) = \sum_{\underline{l}'} p(\underline{l} - \underline{l}') P_n(\underline{l}') \quad (\text{III.15})$$

(aquí la suma solo considera primeras vecinas de \underline{l}).

La relación de recurrencia III.15 divide el proceso de que el caminante esté en \underline{l} en el n ésimo paso en dos partes. Primero considera la probabilidad de que en el $(n-1)$ ésimo paso se encuentre en cualquiera de los sitios \underline{l}' que son primeros vecinos a \underline{l} , para luego

considerar la probabilidad de que salte a $\underline{\ell}$.

Se puede evaluar $P_n(\underline{\ell})$, para cada n , mediante el uso de las transformadas de Fourier. Para hacerlo se definen (15) las siguientes transformadas de Fourier:

$$\Lambda(\phi) \equiv \sum_{\underline{\ell}} p(\underline{\ell}) e^{i\phi \cdot \underline{\ell}}, \quad (\text{III.16})$$

$$V_n(\phi) \equiv \sum_{\underline{\ell}} P_n(\underline{\ell}) e^{i\phi \cdot \underline{\ell}}, \quad (\text{III.17})$$

$$\phi = \frac{2\pi \underline{\kappa}}{N}, \quad (\text{III.18})$$

$$\phi \cdot \underline{\ell} = \frac{2\pi}{N} (\kappa_1 \ell_1 + \kappa_2 \ell_2 + \dots + \kappa_s \ell_s), \quad (\text{III.19})$$

$$\kappa_j = 0, 1, 2, \dots, N-1, \quad \mathbf{1 \leq j \leq s}. \quad (\text{III.20})$$

Si se aplica la fórmula de recurrencia III.15 para descomponer III.17 se obtiene

$$\sum_{\underline{\ell}} P_n(\underline{\ell}) e^{i\phi \cdot \underline{\ell}} = \sum_{\underline{\ell}} \sum_{\underline{\ell}'} p(\underline{\ell} - \underline{\ell}') P_{n-1}(\underline{\ell}') e^{i\phi \cdot \underline{\ell}}. \quad (\text{III.21a})$$

Multiplicando y dividiendo III.21 por $e^{i\phi \cdot \underline{\ell}'}$

$$\sum_{\underline{\ell}} P_n(\underline{\ell}) e^{i\phi \cdot \underline{\ell}} = \sum_{\underline{\ell}} \sum_{\underline{\ell}'} p(\underline{\ell} - \underline{\ell}') e^{i\phi(\underline{\ell} - \underline{\ell}')} P_{n-1}(\underline{\ell}') e^{i\phi \cdot \underline{\ell}'}. \quad (\text{III.21b})$$

Finalmente, haciendo uso de las definiciones III.16 y III.17, se obtiene

$$V_n(\phi) = \lambda(\phi) V_{n-1}(\phi) . \quad (\text{III.22})$$

Si a su vez descomponemos $V_{n-1}(\phi)$ por el mismo procedimiento para obtener III.22, o sea

$$V_{n-1}(\phi) = \lambda(\phi) V_{n-2}(\phi) , \quad (\text{III.23})$$

$$V_n(\phi) = \lambda^2(\phi) V_{n-2}(\phi) . \quad (\text{III.24})$$

Si continuamos este procedimiento de descomposición, obtenemos finalmente:

$$V_n(\phi) = \lambda^n(\phi) V_0(\phi) . \quad (\text{III.25})$$

Para identificar la naturaleza de $V_0(\phi)$, recordar la definición III.17:

$$V_0(\phi) = \sum_{\underline{l}} p_0(\underline{l}) e^{i\phi \cdot \underline{l}} , \quad (\text{III.26})$$

donde $p_0(\underline{l})$ representa la probabilidad de que el caminante esté en el sitio \underline{l} al iniciar su caminata, por lo que solo toma los valores de 1 ó 0 dependiendo si \underline{l} es o no el origen. Esto se representa por medio de la delta de Kronecker:

$$P_0(\underline{l}) = \delta_{\underline{l}, \underline{e}}. \quad (\text{III.27})$$

Si se efectúa la suma en III.26, recordando III.27 tenemos

$$V_0(\phi) = 1. \quad (\text{III.28})$$

La transformada III.25 es finalmente

$$V_n(\phi) = \hat{\lambda}^n(\phi). \quad (\text{III.29})$$

Al invertir III.29, para obtener $P_n(\underline{l})$, se obtiene la expresión (17)

$$P_n(\underline{l}) = \frac{1}{N^s} \sum_{\underline{k}} \hat{\lambda}^n(\phi) e^{-i\phi \cdot \underline{l}} \quad (\text{III.30a})$$

$$= \frac{1}{N^s} \sum_{k_1=0}^{N-1} \cdots \sum_{k_s=0}^{N-1} \hat{\lambda}^n(\phi) e^{-i\phi \cdot \underline{l}}, \quad (\text{III.30b})$$

donde la función $\hat{\lambda}(\phi)$ se le conoce como función de estructura de la caminata. Esta función es fácil de evaluar, por ejemplo:

- i) Para una caminata simétrica en una dimensión, con saltos a izquierda y derecha, $\underline{l} = \pm 1$, del origen (figura 4a)

$$\hat{\lambda}(\phi) = \frac{1}{2} \left(e^{i\phi_1} + e^{-i\phi_1} \right). \quad (\text{III.31a})$$

ii) Para caminata simétrica en malla cuadrada con saltos a $(\pm 1, 0)$ y $(0, \pm 1)$. En este caso

$$\phi = (\phi_1, \phi_2) \text{ (figura 4b):}$$

$$h(\phi) = \frac{1}{4} \left(e^{i\phi_1} + e^{i\phi_2} + e^{-i\phi_1} + e^{-i\phi_2} \right). \quad (\text{III.31b})$$

iii) Para caminata simétrica en malla cúbica simple con saltos a $(0, 0, \pm 1)$, $(0, \pm 1, 0)$ y $(\pm 1, 0, 0)$. En este caso $\phi = (\phi_1, \phi_2, \phi_3)$ por requerirse tres ángulos para localizar cada sitio (figura 4d):

$$h(\phi) = \frac{1}{6} \left(e^{i\phi_1} + e^{i\phi_2} + e^{i\phi_3} + e^{-i\phi_1} + e^{-i\phi_2} + e^{-i\phi_3} \right). \quad (\text{III.31c})$$

iv) Por último, para una caminata simétrica en una malla cúbica centrada en el cuerpo

$$h(\phi) = \frac{1}{8} \left(e^{i(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)} + e^{i(\phi_1 + \phi_2 - \phi_3)} + e^{i(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)} \right. \\ \left. + e^{i(-\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)} + e^{i(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)} + e^{i(-\phi_1 + \phi_2 - \phi_3)} \right. \\ \left. + e^{i(-\phi_1 - \phi_2 + \phi_3)} + e^{-i(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)} \right). \quad (\text{III.31d})$$

Por la definición de $e^{i\phi_j}$ se obtienen los siguientes resultados para la función de estructura

$$\lambda(\phi) = \begin{cases} \cos \phi_1, & \text{para una dimensión} \\ (\cos \phi_1 + \cos \phi_2) / 2 & \text{malla cuadrada} \\ (\cos \phi_1 + \cos \phi_2 + \cos \phi_3) / 3 & \text{malla cúbica simple} \\ \cos \phi_1 \cos \phi_2 \cos \phi_3 & \text{malla cúbica centrada en el cuerpo} \end{cases} \quad (\text{III.32})$$

siendo $\phi_i = \frac{2\pi k_i}{N}$.

Las propiedades de las caminatas al azar se describen en forma efectiva a través de las funciones generadas de probabilidades asociadas a las caminatas al azar. El uso de las funciones generadoras nos provee con una formulación muy elegante y poderosa para responder a diversas cuestiones de interés en la teoría de caminatas al azar.

Se define una función generadora de probabilidades como sigue:

$$P(\underline{z}, z) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\underline{z}) z^n. \quad (\text{III.33})$$

En III.33 se incluyen todas las caminatas que terminan en el sitio \underline{z} de la malla, independientemente del nú-

mero de pasos involucrados.

Las funciones generadoras de probabilidades satisfacen la ecuación de Green:

$$P(\underline{z}, z) - z \sum_{\underline{z}'} P(\underline{z}-\underline{z}') P(\underline{z}', z) = \delta_{\underline{z}, \mathbf{e}}, \quad (\text{III.34})$$

donde $\delta_{\underline{z}, \mathbf{e}}$ está dado por III.27, refiriéndose a caminatas que empiezan o no en el origen.

La ecuación III.34 se puede resolver empleando transformadas de Fourier para espacios discretos. Se define para ésto la transformada de la función de Green

$$U(z, \phi) = \sum_{\underline{z}} P(\underline{z}, z) e^{i\phi \cdot \underline{z}}, \quad (\text{III.35})$$

donde ϕ está dada por III.18.

Si se multiplica la ecuación III.34 por $e^{i\phi \cdot \underline{z}}$ y se suma para todo sitio de la red,

$$\sum_{\underline{z}} P(\underline{z}, z) e^{i\phi \cdot \underline{z}} - z \sum_{\underline{z}} \sum_{\underline{z}'} P(\underline{z}-\underline{z}') P(\underline{z}', z) e^{i\phi \cdot \underline{z}} = 1, \quad (\text{III.36})$$

de manera similar a la obtención de III.22 y teniendo en cuenta las definiciones III.17 y III.35, se obtiene

$$U(z, \phi) = \frac{1}{1 - z \Lambda(\phi)}. \quad (\text{III.37})$$

Al invertir III.37 se obtiene $p(\underline{z}, Z)$:

$$P(\underline{z}, Z) = \frac{1}{N^s} \sum_{\underline{k}} \frac{e^{-i\phi \cdot \underline{z}}}{1 - Z \chi(\phi)} \quad (\text{III.38a})$$

$$= \frac{1}{N^s} \sum_{k_1=0}^{N-1} \dots \sum_{k_s=0}^{N-1} \frac{e^{-i\phi \cdot \underline{z}}}{1 - Z \chi(\phi)}. \quad (\text{III.38b})$$

Las fórmulas III.30 y III.38 se pueden extender al caso de mallas con un número infinito de sitios.

En este caso tenemos:

$$P_n(\underline{z}) = \frac{1}{(2\pi)^s} \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} \chi^n(\phi) e^{-i\phi \cdot \underline{z}} d^s \phi. \quad (\text{III.39})$$

La función generadora de estas últimas cantidades se obtiene al sustituir III.39 en III.33, resultando

$$P(\underline{z}, Z) = \frac{1}{(2\pi)^s} \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{-i\phi \cdot \underline{z}} d^s \phi}{1 - Z \chi(\phi)}. \quad (\text{III.40})$$

Si en III.33 se suma sobre todos los sitios de la malla

$$\sum_{\underline{z}} P(\underline{z}, Z) = \sum_n \sum_{\underline{z}} P_n(\underline{z}) Z^n,$$

y como se suponen los caminantes se conservan

$$\sum_{\underline{z}} P_n(\underline{z}) = 1, \quad (\text{III.41})$$

se obtiene un resultado sencillo

$$\sum_{\underline{z}} P(\underline{z}, Z) = (1-Z)^{-1} \quad (\text{III.42})$$

Una cantidad de especial interés es $P(\underline{0}, Z)$, la función generadora de probabilidades asociadas a las caminatas que empiezan y terminan en el origen, se obtiene al hacer $\underline{z} = \underline{0}$ en III.38b:

$$P(\underline{0}, z) = \frac{1}{N^s} \sum_{k_1=0}^{N-1} \dots \sum_{k_s=0}^{N-1} \frac{1}{1 - Z \chi(\phi)} \quad (\text{III.43a})$$

Para una malla infinita tenemos

$$P(\underline{0}, z) = \frac{1}{(2\pi)^s} \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d^s \phi}{1 - Z \chi(\phi)} \quad (\text{III.43b})$$

Como estamos interesados en espacios discretos finitos en 1, 2, y 3 dimensiones, con un número de sitios entre 250 y 500 nos interesa conocer la forma de $P(\underline{0}, Z)$ para una malla de estas dimensiones, ya que el valor de N está directamente relacionado con el número promedio de pasos para atraparse (o duración del evento primario), como se verá más adelante:

i) Una dimensión

$$P(\underline{0}, z) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \frac{1}{1 - Z \cos \frac{2\pi k}{N}} \quad (\text{III.44a})$$

ii) dos dimensiones

$$P(\underline{0}, Z) = \frac{1}{N^2} \sum_{k_1=0}^{N-1} \sum_{k_2=0}^{N-1} \frac{1}{1 - \frac{Z}{2} \left(\cos \frac{2\pi k_1}{N} + \cos \frac{2\pi k_2}{N} \right)} \quad (\text{III.44b})$$

iii) Tres dimensiones

$$P(\underline{0}, Z) = \frac{1}{N^3} \sum_{k_1=0}^{N-1} \sum_{k_2=0}^{N-1} \sum_{k_3=0}^{N-1} \frac{1}{1 - \frac{Z}{3} \left(\cos \frac{2\pi k_1}{N} + \cos \frac{2\pi k_2}{N} + \cos \frac{2\pi k_3}{N} \right)} \quad (\text{III.44c})$$

La forma que toma $P(\underline{0}, Z)$ para los tres casos de interés cuando $N \rightarrow \infty$ se muestra a continuación:

i) Una dimensión (apéndice A)

$$P(\underline{0}, Z) = \frac{1}{\sqrt{1-Z^2}} = 1 + \frac{1}{2} Z^2 + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} Z^4 + \dots \quad (\text{III.45a})$$

ii) Dos dimensiones (18):

$$P(\underline{0}, Z) = \underline{2} K(|Z|) = 1 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 Z^2 + \left(\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}\right)^2 Z^4 + \dots \quad (\text{III.45b})$$

iii) Tres dimensiones

$$P(\underline{0}, Z) = 1 + \left(\frac{1}{2}\right)^3 Z^2 + \left(\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}\right)^3 Z^4 + \dots \quad (\text{III.45c})$$

siendo $K(|Z|)$ la función elíptica completa de primera clase. Los coeficientes en las series III.45a y III.45c vienen a ser las $P_n(\underline{0})$ de la serie que define a $P(\underline{0}, Z)$ -comparar con la ecuación III.33 haciendo $\underline{l} = \underline{0}$.

Se tiene una interpretación sencilla de $P(\underline{0}, Z)$ al considerar $Z = 1$ en III.45a - III.45c, $P(\underline{0}, 1)$ es la probabilidad de que regrese el caminante al punto de partida, siendo interesante que en una y dos dimensiones $P(\underline{0}, 1)$ diverge a infinito, pero en tres dimensiones la serie $P(\underline{0}, 1)$ converge dándose en la tabla I valores de ésta última serie (17):

TABLA I

$P(\underline{0}, 1)$	mallas
1.5164	cúbica simple
1.3446	cúbica centrada en las caras
1.3932	cúbica centrada en el cuerpo

La función de Green de una malla de N sitios con condiciones a la frontera periódicas, $P_N(\underline{l}, Z)$ (ver sección III-4.1), por la condición III.15 está dada en términos de la función de Green de una malla infinita, $P(\underline{l}, Z)$:

$$P_N(\underline{l}, Z) = P(\underline{l}, Z) + P(\underline{l} + N, Z) + P(\underline{l} + 2N, Z) + \dots$$

$$+ P(\underline{l} - N, Z) + P(\underline{l} - 2N, Z) + \dots \quad (\text{III.46})$$

$P_N(\underline{z}, Z)$ es fácil de evaluar para una dimensión en el caso de caminatas simétricas. Sustituyendo los resultados A.9a y A9b para $P(\underline{r}, Z)$ en la ecuación anterior, obtenemos:

$$P_N(\underline{z}, Z) = \frac{1}{\sqrt{1-Z^2}} (X^{\underline{z}} + X^{\underline{z}+N} + X^{\underline{z}+2N} + \dots X^{\underline{z}-N} + X^{2N-\underline{z}} + \dots) \quad (\text{III.47a})$$

$$= \left(\frac{X^{\underline{z}} + X^{N-\underline{z}}}{1 - X^N} \right) \frac{1}{\sqrt{1-Z^2}} \quad (\text{III.47b})$$

donde

$$X = \frac{1 - \sqrt{1-Z^2}}{Z} \quad (\text{III.48})$$

III-4.3 Probabilidades de Primera Visita

Definimos a $F_n(\underline{z})$ como la probabilidad de que un caminante que parte del origen llegue al sitio \underline{z} por vez primera en n pasos. $F_n(\underline{z})$ está relacionado con la $P_n(\underline{z})$ de la sección anterior por medio de la siguiente expresión

$$P_n(\underline{z}) = \delta_{n,0} \delta_{\underline{z},0} + \sum_{j=1}^n F_j(\underline{z}) P_{n-j}(\underline{z}) \quad (\text{III.49})$$

ya que el caminante al describir una trayectoria de n pasos al azar, para hallarse al final de su camino en el sitio \underline{z} , tuvo que haber llegado al sitio \underline{z} por vez primera en j pasos, y en los restantes $(n-j)$ pasos describir una trayectoria cerrada en la que parte

y retorne otra vez a g , lo cual queda tomado en cuenta por $P_{n-j}(Q)$.

La relación entre las funciones generadoras

$$F(g, z) = \sum_{n=1}^{\infty} F_n(g) Z^n \quad (\text{III.50})$$

y $P(g, Z)$ se obtiene a continuación. Primero, de III.49 tenemos

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} P_n(g) Z^n &= \sum_{n=0}^{\infty} \delta_{n,0} \delta_{g,0} Z^n + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^n F_j(g) P_{n-j}(Q) Z^n \\ &= \delta_{g,0} + \sum_{n=0}^{\infty} P_n(Q) Z^n \sum_{j=1}^{\infty} F_j(g) Z^j, \end{aligned}$$

que por III.33 y III.50 resulta

$$P(g, z) = \delta_{g,0} + P(Q, z) F(g, z) \quad (\text{III.51a})$$

ó

$$F(g, z) = \frac{P(g, z) - \delta_{g,0}}{P(Q, z)} \quad (\text{III.51b})$$

Para una dimensión obtenemos una expresión explícita de III.51b al sustituir el resultado A.9 del apéndice A :

$$F(g, z) = \left[\frac{1 - \sqrt{1 - z^2}}{z} \right]^{|g|}. \quad (\text{III.52})$$

Si se toma $Z = 1$ en (III.51b) obtenemos

$$F(\underline{Q}, 1) = \frac{P(\underline{Q}, 1)}{P(\underline{Q}, 1)}, \quad (\text{III.53})$$

la probabilidad de que el caminante visite alguna vez al sitio \underline{Q} de la malla. Como es fácil de notar en una dimensión, ecuación III.52, al hacer que Z tienda a la unidad, $F(\underline{Q}, Z)$ tiende a su vez a la unidad. Por lo que el caminante en una dimensión siempre llegará a cualquier sitio \underline{Q} de la malla. Lo mismo sucede para el caso de dos dimensiones (16). En tres dimensiones, en cambio, la probabilidad de llegar al sitio \underline{Q} es proporcional a su localización en la malla, siendo menor que la unidad (16).

La probabilidad de que el caminante regrese al origen alguna vez,

$$F(0,1) = 1 - [P(0,1)]^{-1}, \quad (\text{III.54})$$

es la unidad para el caso de una y dos dimensiones (ver discusión luego de ecs. III.45), regresando siempre al punto de partida el caminante. Para en el caso de tres dimensiones, al convergir $P(\underline{Q}, 1)$ (ver Tabla I), la probabilidad de que el caminante regrese al origen de la caminata es menor que la unidad, existiendo la posibilidad de que no regrese al sitio de partida. Esto se

comprende al considerar la dimensionalidad de la malla. En dimensiones superiores a dos el caminante puede evadir por otro camino, que no existe en una y dos dimensiones, el pisar de nuevo su punto de partida.

En la Tabla II se dan valores de $F(Q,1)$ para varias mallas infinitas tridimensionales (16).

TABLA II

$F(Q,1)$	Malla
0.34053	Cúbica simple
0.28223	Cúbica centrada en el cuerpo
0.25631	Cúbica centrada en las caras

La probabilidad de que no regrese al origen es simplemente $1 - P(Q,1)$, y ha sido calculada por Vineyard (21) para mallas infinitas tridimensionales, ver Tabla III:

TABLA III

$1 - F(Q,1)$	Malla
0.65946	Cúbica simple
0.71777	Cúbica centrada en el cuerpo
0.74368	Cúbica centrada en las caras

Para mallas finitas unidimensionales tenemos
(ver ecuación III.47b):

$$F_N(\underline{x}, Z) = \frac{X^{\underline{x}} + X^{N-\underline{x}}}{1 - X^N} \quad (\text{III.55})$$

con X dada por la ecuación (III.48).

III-4.4 Momentos de $F_n(\underline{x})$.

Los diversos momentos, valores promedio o esperados, de interés en caminatas al azar (como por ejemplo el número promedio de pasos para llegar al sitio por vez primera), se obtienen muy fácilmente de las funciones generadoras ya estudiadas.

Sea $\langle n^{(j)}(\underline{x}) \rangle$ el j -ésimo de la distribución $F_n(\underline{x})$ dado por

$$\langle n^{(j)}(\underline{x}) \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} n^j F_n(\underline{x}) . \quad (\text{III.56})$$

En términos de $F(\underline{x}, Z)$ tenemos

$$\langle n^{(j)}(\underline{x}) \rangle = \left(Z \frac{\partial}{\partial Z} \right)^j F(\underline{x}, Z) \Big|_{Z=1} \quad (\text{III.57})$$

En particular, el primer momento de

$$P(\underline{x}, Z) = \frac{1}{N^s(1-Z)} + \frac{1}{N^s} \sum' \frac{e^{i\underline{x} \cdot \underline{\lambda}}}{1 - Z \Lambda(\underline{\lambda})} \quad (\text{III.58a})$$

$$= \frac{1}{N^S(1-Z)} + \phi(\underline{L}, Z) \quad (\text{III.58b})$$

(el apóstrofe indica que la suma no incluye el término $\underline{K} = \underline{Q}$) se obtienen al sustituir la expresión anterior en III.57a, resultando

$$\langle n(\underline{Q}) \rangle = \lim_{Z \rightarrow 1} Z \frac{1 + (1-Z) [N^S \phi(\underline{Q}, Z) - \phi(\underline{Q}, Z) - N^S(1-Z) \phi(\underline{Q}, Z)]}{[1 + N^S(1-Z) \phi(\underline{Q}, Z)]^2} \quad (\text{III.59a})$$

$$\begin{aligned} \langle n(\underline{L}) \rangle = \lim_{Z \rightarrow 1} \{ & [-N^S \phi(\underline{L}, Z) + N^S(1-Z) \phi(\underline{L}, Z)] [1 + N^S(1-Z) \phi(\underline{Q}, Z)] \\ & - [1 + N^S(1-Z) \phi(\underline{L}, Z)] [-N^S \phi(\underline{Q}, Z) + N^S(1-Z) \phi(\underline{Q}, Z)] \} \\ & \times Z [1 + N^S(1-Z) \phi(\underline{Q}, Z)]^{-2} \quad (\text{III.59b}) \end{aligned}$$

6

$$\langle n(\underline{L}) \rangle \begin{cases} = N^S & \underline{L} = \underline{Q} & (\text{III.60a}) \\ = N^S [\phi(\underline{Q}, 1) - \phi(\underline{L}, 1)] & \underline{L} \neq \underline{Q} & (\text{III.60b}) \end{cases}$$

Lo que indica que el número de pasos esperados para regresar al origen es N^S el número total de sitios en la malla. El número promedio de pasos para llegar a cualquier sitio depende de la estructura de la malla, como lo indican las funciones $\phi(\underline{Q}, 1)$ y $\phi(\underline{L}, 1)$.

III-4.5 Número Promedio de Sitios Visitados durante una Caminata de n Pasos.

Sea S_n el número promedio de sitios diferentes visitados en n pasos. S_n está relacionado con las probabilidades de primera visita de la siguiente manera:

$$S_n = 1 + \sum_{\ell \neq 0} [F_1(\ell) + F_2(\ell) + \dots + F_n(\ell)] \quad (\text{III.61})$$

$$= 1 + \sum_{\ell \neq 0} \sum_{j=1}^n F_j(\ell) \quad (\text{III.62})$$

Donde el uno aparece debido a que el caminante ya estaba en el origen antes de iniciar la caminata. La suma expresa el hecho de que el sitio ℓ sea visitado al menos una vez en las n pasos. Es conveniente definir aquí la cantidad Δ_n que es el número promedio de sitios visitados en el n -ésimo paso, dada por

$$\Delta_n = S_n - S_{n-1} \quad (\text{III.63})$$

$$= \sum_{\ell \neq 0} F_n(\ell) \quad (\text{III.64})$$

$$= -F_n(0) + \sum_{\ell} F_n(\ell) \quad (\text{III.65})$$

La función generadora de los números Δ_n es

$$\Delta(Z) = \sum_{n=1}^{\infty} \Delta_n Z^n \quad (\text{III.66})$$

$$= -\sum_{n=1}^{\infty} F_n(\varrho) Z^n + \sum_{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} F_n(\ell) Z^n \quad (\text{III.67})$$

$$= -F(\varrho, Z) + \sum_{\ell} F(\ell, Z) \quad (\text{III.68})$$

Tomando en cuenta III.42 y III.51b

$$F(\varrho, Z) = -1 + [P(\varrho, Z)]^{-1} \quad (\text{III.69})$$

$$\sum_{\ell} F(\ell, Z) = \sum_{\ell} \frac{P(\ell, Z) - \delta_{\ell, \varrho}}{P(\varrho, Z)} \quad (\text{III.70a})$$

$$= \frac{1}{(1-Z)P(\varrho, Z)} - \frac{1}{P(\varrho, Z)} \quad (\text{III.70b})$$

$\Delta(Z)$ queda expresada como

$$\Delta(Z) = -1 + \frac{1}{(1-Z)P(\varrho, Z)} \quad (\text{III.71})$$

A partir de esta última expresión podemos obtener la función generadora de los números S_n (ver 22 para la evaluación de valores asintóticos de S_n , $S(Z)$), ya que

$$\begin{aligned}
 S_0 &= 1 \\
 S_1 &= 1 + \Delta_1 \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 S_n &= 1 + \Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n \quad \text{etc.}, \quad (\text{III.72})
 \end{aligned}$$

y

$$S(Z) = S_0 + S_1 Z + S_2 Z^2 + \dots + S_n Z^n + \dots \quad (\text{III.73})$$

$$= 1 + (1 + \Delta_1)Z + (1 + \Delta_1 + \Delta_2)Z^2 + \dots + (1 + \sum_{j=1}^n \Delta_j)Z^n + \dots \quad (\text{III.74})$$

Agrupando términos semejantes en la expresión III.74 obtenemos

$$S(Z) = \frac{1}{(1-Z)} + \frac{\Delta(Z)}{(1-Z)} \quad (\text{III.75})$$

Empleando la ecuación III.71 tenemos finalmente

$$S(Z) = \frac{1}{(1-Z)^2 P(Q, Z)} \quad (\text{III.76})$$

La función generadora $S(Z)$ nos será de mucha utilidad al tratar el problema de dos o más caminantes.

III-4.6 Efecto de una o más Trampas sobre una Caminata al Azar en una Malla Periódica.

Considerese primero una malla finita, con condiciones periódicas a la frontera, en la que se ha sustituido uno de los sitios, digamos \underline{l}_1 , por una trampa (acceptor irreversible de la excitación o caminante).

Si el caminante inicia su "paseo" en un sitio \underline{l}_0 que no sea la trampa ($\underline{l}_0 \neq \underline{l}_1$), la probabilidad de que no se atrape en el enésimo paso es

$$\sum_{\underline{l} \neq \underline{l}_1} P_n(\underline{l}) \quad (\text{III.77})$$

donde la suma procede sobre todos los sitios de la malla, excepto la trampa, en las que finaliza el caminante su "Paseo". La probabilidad de que el caminante se atrape justo en el enésimo paso, partiendo de \underline{l}_0 , es (19, 20):

$$G_n(\underline{l}_0) = \sum_{\underline{l} \neq \underline{l}_1} [P_{n-1}(\underline{l}) - P_n(\underline{l})] \quad (\text{III.78})$$

Esta relación se puede entender como sigue: la probabilidad de que el caminante se atrape después del enésimo paso, partiendo del sitio \underline{l}_0 , con $\underline{l}_0 \neq \underline{l}_1$, es

$$1 - \sum_{\underline{l} \neq \underline{l}_2} P_n(\underline{l}) \quad (\text{III.79})$$

y la probabilidad de que el caminante se atrape después del $n-1$ ésimo paso es

$$1 - \sum_{\underline{l} \neq \underline{l}_2} P_{n-1}(\underline{l}) \quad (\text{III.80})$$

La probabilidad de que el caminante se atrape en el enésimo paso es simplemente la diferencia entre III.79 y III.80, es decir

$$\left(1 - \sum_{\underline{l} \neq \underline{l}_2} P_n(\underline{l}) \right) - \left(1 - \sum_{\underline{l} \neq \underline{l}_2} P_{n-1}(\underline{l}) \right) \quad (\text{III.81})$$

o sea $G_n(\underline{l}_0)$.

Si ahora tomamos en cuenta que el punto de partida \underline{l}_0 puede ser con igual probabilidad cualquier sitio \underline{l} (con $\underline{l} \neq \underline{l}_1$) de la malla, se debe efectuar en $G_n(\underline{l}_0)$ un promedio sobre todos los posibles puntos de partida:

$$G_n = \frac{1}{N-1} \sum_{\underline{l} \neq \underline{l}_1} G_n(\underline{l}) \quad (\text{III.82})$$

G_n es la probabilidad de que el caminante se atrape en el enésimo paso, independientemente del sitio en la malla donde empezó a caminar. Como no se incluye a la trampa,

$$G_0 = 0. \quad (\text{III.83})$$

La función generadora de las probabilidades G_n es

$$G(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} G_n Z^n, \quad (\text{III.84})$$

que por III.82 se puede expresar como

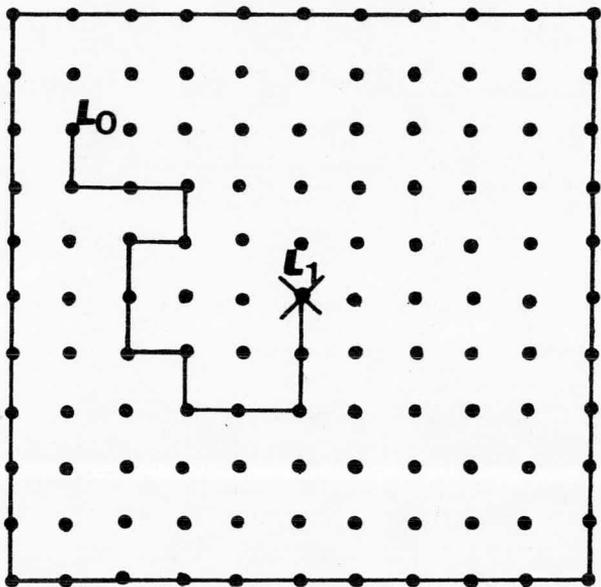
$$G(Z) = \frac{1}{N-1} \sum_{l+l_1} \sum_{n=1}^{\infty} G_n(l) Z^n \quad (\text{III.85})$$

$$= \frac{1}{N-1} \sum_{l+l_1} G(l, Z). \quad (\text{III.86})$$

Notese que por la definición de trampa como aceptora irreversible del caminante o excitación, basta con que el caminante pise la trampa por vez primera durante una caminata para que éste quede atrapado. O sea, que la probabilidad de que el caminante partiendo de l_0 ($l_0 \neq l_1$) se atrape está íntimamente ligada al problema de primeras visitas. En la figura 5 se puede ver claramente que, si se coloca el origen en la trampa, la probabilidad de que el caminante partiendo de l_0 , $G_n(l_0)$, se atrape al dar el n -ésimo paso es exactamente igual que la probabilidad de pisar el sitio l_0 por primera vez cuando se parte del origen (suponiendo que ahora no actúa como trampa), es decir

$$G_n(l_0) = F_n(l_0). \quad (\text{III.87})$$

FIGURA 5



$$\begin{array}{ll}
 L_0 \rightarrow L_1 & G_n(L_0) \\
 L_0 \leftarrow L_1 & F_n(L_0)
 \end{array}$$

Por la simetría de las caminatas consideradas (que no dependen del tiempo ni del sentido del "salto") la gráfica de las n saltos que unen por vez primera a l_1 y l_0 debe ser la misma independientemente si uno parte de l_0 y llega a l_1 por vez primera ($G_n(l_0)$) que si se parte de l_1 y se llega a l_0 por vez primera ($F_n(l_0)$).

Entonces el problema de una malla con condiciones periódicas a la frontera conteniendo una trampa se reduce al problema de primeras visitas en una malla perfecta con condiciones periódicas a la frontera.

En estos términos G_n se puede escribir como

$$G_n = \frac{1}{N-1} \sum_{\underline{q} \neq \underline{0}} F_n(\underline{q}) \quad (\text{III.88})$$

La función generadora $G(Z)$ se puede expresar, con ayuda de III.49, III.87 y III.88, como

$$G(Z) = \frac{1}{N-1} \sum_{\underline{q} \neq \underline{0}} F(\underline{q}, Z) \quad (\text{III.89})$$

$$= \frac{1}{N-1} \left[\sum_{\underline{q}} F(\underline{q}, Z) - F(0, Z) \right] \quad (\text{III.90})$$

ó, empleando III.69 y III.70b, se puede escribir finalmente como

$$G(Z) = \frac{1}{N-1} \left[-1 + \frac{1}{(1-Z)P(0, Z)} \right] \quad (\text{III.91})$$

Así pues $G(Z)$ queda expresada en función de $P(\underline{0}, Z)$, la función generadora de las probabilidades asociadas a las caminatas que empiezan y terminan en el origen.

El número promedio de pasos requeridos para llegar al origen por vez primera, es decir para atraparse, se

encuentra al sustituir III.91 en III.57:

$$\langle n \rangle = \left. \frac{\partial}{\partial Z} G(Z) \right|_{Z=1} \quad (\text{III.92})$$

$$= \frac{1}{N-1} \left. \frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{1}{(1-Z)P(0,Z)} \right] \right|_{Z=1} \quad (\text{III.93})$$

y basta con conocer $P(Q,Z)$ para una malla particular para poder evaluar $\langle n \rangle$. Desafortunadamente $P(Q,Z)$ sólo se conoce analíticamente para una dimensión. Para dos y tres dimensiones se ha evaluado cuando N es grande, en forma aproximada (18,20).

La ecuación III.93 se puede expresar en términos de $S(Z)$ (ec. III.76) ,

$$\langle n \rangle = \frac{1}{N-1} \left. \frac{\partial}{\partial Z} \left[(1-Z)S(Z) \right] \right|_{Z=1} \quad (\text{III.94})$$

REQUERIMIENTO CUANTICO DE LA FOTOSINTESIS

IV-1 Introducción

Se ha determinado que el rendimiento cuántico de la fluorescencia in vivo de los organismos fotosintéticos eucariotes aumenta al incrementar la intensidad de la fuente luminosa, hasta duplicarse en las condiciones normales de iluminación. Este fenómeno se atribuye al fotosistema II, ya que el rendimiento fluorescente del fotosistema I, aparte de ser bajo, parece ser independiente de la intensidad luminosa (29).

Diversos modelos de centros de reacción o trampas han sido propuestos para explicar el fenómeno anterior. En este breve capítulo se describe someramente uno de estos modelos de centro de reacción en el que juegan un papel importante las interacciones entre excitones singulete y excitones triplete. El resultado más interesante es que en este modelo se duplica el requerimiento cuántico de la fotosíntesis a bajas intensidades luminosas, aunque a condiciones normales de iluminación se recupera el rendimiento cuántico aceptado.

IV-2 Papel de los Estados Triplete en Fotosíntesis.

Se sabe que los excitones que se mueven en un

cristal pueden sufrir colisiones, y como resultado del choque pueden destruirse emitiendo radiación, o bien fusionarse para crear un nuevo excitón (3). Se cree que las colisiones entre excitones singulete y triplete que resultan en la creación de un nuevo excitón triplete, de mayor energía, pueden tener algún papel importante en el atrapamiento de la energía de excitación, para su conversión en energía química (3, 29).

IV-3 Modelo F. K. Fong.

Según este modelo, el centro de reacción está formado por dos moléculas de clorofila a levorotatorias, unidas por dos moléculas de agua, que sirven como puente entre el ión magnesio de una molécula de clorofila y la parte ceto del grupo esterificado del anillo V (ver figura I) de la otra molécula de clorofila.

Las principales características de estos puentes de agua se pueden ver en (29) y (30). Debido a que las moléculas de clorofila a en el centro de reacción están sujetas a un fuerte acoplamiento electrónico, el centro de acción propuesto presenta un nuevo nivel de energía, triplete, postulado por Fong (30) que participaría en las últimas etapas de los eventos primarios como intermediario en la conversión de la energía de excitación a energía química.

IV-4 Fotosíntesis a Bajas y Altas Intensidades de Iluminación.

Aunque el modelo propuesto requiere de la suma de dos excitaciones, duplicándose el requerimiento cuántico de la fotosíntesis, se encuentra que el rendimiento fluorescente depende linealmente de la intensidad de la luz incidente, de tal forma que en condiciones de iluminación normal se recupera el rendimiento cuántico aceptado de un fotón por equivalente químico de oxígeno.

A intensidad de iluminación débil los eventos primarios de la fotosíntesis seguirían por la siguiente cadena de reacciones:

- 1) Absorción de fotones por el pigmento antena:



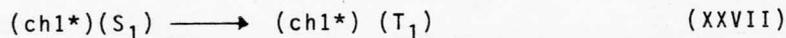
- 2) Transferencia de la excitación a moléculas vecinas



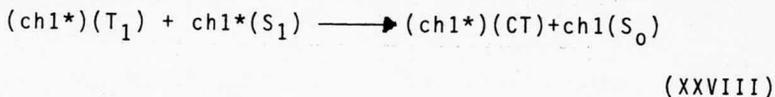
- 3) Transferencia de la excitación al centro de reacción



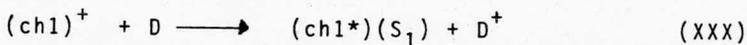
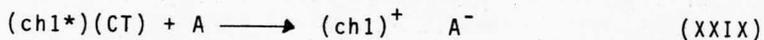
- 4) Transferencia Interna



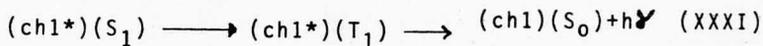
- 5) Fusión de dos excitones



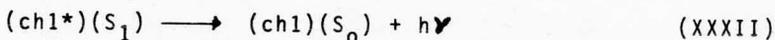
6) Fotoquímica



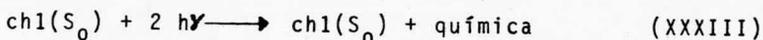
7) Regeneración del centro activo



6



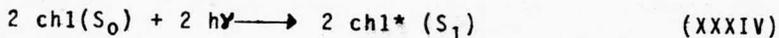
La reacción neta es



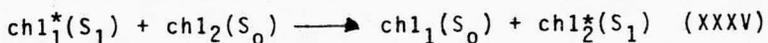
o sea dos fotones por electrón requerido ó 16 fotones por molécula de oxígeno desprendida (29, 30).

En condiciones de intensidad a luminosa normal la serie de eventos primarios según este modelo sería como sigue:

1) Absorción de excitones por el pigmento antena



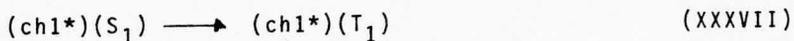
2) Transferencia de la excitación



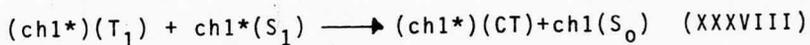
3) Transferencia de la excitación al centro reactivo



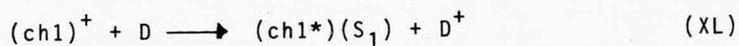
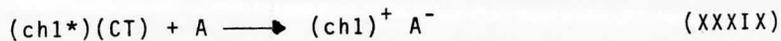
4) Transferencia interna



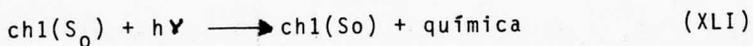
5) Atrapamiento de un nuevo excitón



6) Fotoquímica



siendo la reacción neta en estas condiciones



O sea se utiliza un fotón por equivalente químico (el otro fotón permanece atrapado en la trampa) de oxígeno.

C A P I T U L O V

METODOS ANALITICOS PARA K CAMINANTES ALEATORIOS

V-1 Modelo de Unidad Fotosintética

La secuencia de eventos primarios a intensidades de iluminación débil, sugerida por el modelo de centro de reacción de Fong (descrita en el capítulo anterior) sugiere a su vez el siguiente modelo de unidad fotosintética:

Las moléculas de clorofila dentro del aparato fotosintético forman un tipo de enrejado con un espaciamiento periódico entre las moléculas. Existiendo, con una distribución regular, una trampa o centro de reacción por cada N moléculas. N toma un valor comprendido entre 250-500 moléculas (8). Dos fotones son atrapados por el pigmento antena, iniciando cada uno una caminata al azar a través del enrejado. Uno de los excitones, durante su viaje llega por vez primera a una de las trampas donde es atrapado. Las reacciones químicas se disparan cuando el segundo excitón se atrape en la misma trampa. Solo uno de los dos fotones se utiliza en las reacciones fotoquímicas, aunque se requiere de los dos para iniciarlas (el otro permanece atrapado o se reemite).

En condiciones de iluminación débil la trampa retorna a su estado basal por emisión del fotón no utilizado (29, 30), pero en condiciones de iluminación normal no se da lugar a esta fluorescencia, permaneciendo el fotón atrapado.

En condiciones de iluminación normal las reacciones fotoquímicas se disparan cada vez que se atrapa un excitón en una trampa ya excitada (30).

Este modelo de unidad fotosintética sugiere el siguiente problema estadístico:

Dada una red infinita de celdas unitarias, cada una conteniendo N sitios, de las cuales $N-1$ sitios actúan como pigmento antena y uno funciona como trampa, Si se excitan al mismo tiempo dos sitios arbitrarios del pigmento antena y cada excitación describe una caminata al azar, ¿ cuántos pasos en promedio se requieren para que se atrapen dos caminantes en la misma trampa condicionado a que primero se atrape uno ? .

Consideraremos el problema más general de K caminantes al azar que se crean simultáneamente en el pigmento antena, requiriendo entonces el número promedio de pasos para que el K -ésimo caminante se atrape condicionado a que antes los $(K-1)$ caminantes restantes se hayan atrapado en la misma trampa durante la caminata del K -ésimo caminante.

V-2 Formalismo para K Caminantes en la Presencia de una Trampa.

Para tratar el problema de varios caminantes se hacer primero las siguientes hipótesis:

- a) Se trabaja en el límite de los excitones incoherentes de Förster.
- b) Se permite que varios caminantes pisen simultáneamente un mismo sitio de la malla, sin causar interferencias entre ellos (son independientes).
- c) Los K caminantes se crean al mismo tiempo en el pigmento antena, y cada sitio del pigmento antena tiene la misma probabilidad de recibir a uno o más caminantes.
- d) Cada uno de los K caminantes al azar describe una caminata simétrica con saltos primeros vecinos únicamente. Dando pasos al azar todos los K caminantes en forma simultánea. Es decir cada paso ocurre a intervalos de tiempo fijos.
- e) Los K caminantes son indistinguibles

Considerese una malla finita con condiciones periódicas a la frontera en un espacio discreto de s dimensiones, conteniendo N sitios. $N-1$ sitios actúan como antena y uno funciona como trampa irreversible.

Las condiciones periódicas están dadas por III.13, habiendo N^s sitios en la malla. Es conveniente colocar el origen en la trampa $\mathcal{L} = Q$.

Debido a la independencia de los caminantes, todos los conceptos desarrollados en el capítulo III para un caminante son aplicables a cada uno de los K caminantes.

Para un caminante se definió $F_n(\underline{l})$ como la probabilidad de que un caminante que parta del sitio \underline{l} se atrape en el n ésimo paso. La función generadora de las $F_n(\underline{l})$ está dado por III.50,

$$F_n(\underline{l}, z) = \sum_{n=1}^{\infty} F_n z^n.$$

El número promedio de pasos para atraparse, tomando en cuenta todos los posibles puntos de partida, está dado por

$$\langle n \rangle^{(1)} = \frac{1}{N-1} \sum_{\underline{l} \neq \underline{0}} \frac{\partial}{\partial z} F_n(\underline{l}, z) \Big|_{z=1}, \quad (V.1)$$

que resulta al sustituir III.89 en III.92.

Debido a la invariación translacional de una malla periódica, $F_n(\underline{l})$ es para la misma malla (pero removiendo la trampa) la probabilidad de que un caminante, empezando en el origen, llegue al sitio \underline{l} por vez primera. Esto permite desarrollar el formalismo en términos de una malla perfecta (ver capítulo III).

Es conveniente definir aquí las siguientes cantidades: sea R_n el número promedio de sitios diferentes

visitados (excepto el origen) durante una caminata al azar de n pasos. R_n está dado por

$$R_n = \sum_{l \neq 0} \sum_{j=1}^n F_j(l), \quad (\text{V.2})$$

con

$$R_0 = 0. \quad (\text{V.3})$$

Esta expresión (ver III.64) se relaciona con S_n , el número promedio de sitios diferentes, incluyendo el origen, que son visitados durante una caminata al azar de n pasos,

$$S_n = R_n + 1 \quad (\text{V.4})$$

con

$$S_0 = 1. \quad (\text{V.5})$$

Por III.63 y III.64 se tiene que

$$R_n - R_{n-1} = \sum_{l \neq 0} F_n(l). \quad (\text{V.6})$$

La función generadora de las R_n está dada por

$$R^{(1)}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} R_n z^n. \quad (\text{V.7})$$

Ahora, dado que

$$\begin{aligned}
 \sum_{\underline{z} \neq \underline{0}} F_N(\underline{z}, z) &= \sum_{n=1}^{\infty} \left(\sum_{\underline{z} \neq \underline{0}} F_n(\underline{z}) \right) z^n \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} (R_n - R_{n-1}) z^n \\
 &= (1-z) R^{(1)}(z), \quad (V.8)
 \end{aligned}$$

la ecuación V.1 se puede escribir en términos de la función generadora de las cantidades R_n , es decir,

$$\langle n \rangle^{(1)} = \frac{1}{N-1} \frac{\partial}{\partial z} (1-z) R^{(1)}(z) \Big|_{z=1}. \quad (V.9)$$

$R^{(1)}(z)$ se puede escribir en términos de la función generadora $S^{(1)}(z)$, dada por III.66, como sigue:

$$R^{(1)}(z) = S^{(1)}(z) - \frac{1}{1-z}. \quad (V.10)$$

ó empleando III.76, obtenemos

$$R^{(1)}(z) = \left[(1-z)^2 P_N(0, z) \right]^{-1} - (1-z)^{-1}, \quad (V.11)$$

donde $P_N(0, z)$ es la función generadora de caminatas que empiezan y terminan en el origen, sin importar cuantas

visitas previas al origen se ha efectuado antes de terminar la caminata.

Al sustituir V.11 en V.9 se obtiene un resultado ya conocido ver (III.93):

$$\langle n \rangle^{(1)} = \frac{1}{N-1} \frac{\partial}{\partial Z} [(1-Z)P_N(Q,Z)]^{-1} \Big|_{Z=1}.$$

Se define ahora la cantidad $H_n^{(k)}(\underline{l}_1, \underline{l}_2, \dots, \underline{l}_k)$ como la probabilidad de que el caminante K -ésimo que parte del sitio \underline{l}_k se atrape en el n -ésimo paso condicionado a que los restantes $(K-1)$ caminantes, que parten de los sitios $\underline{l}_1, \underline{l}_2, \dots, \underline{l}_{k-1}$ respectivamente, se haya atrapado durante la caminata del k -ésimo caminante. Siendo su función generadora

$$H^{(K)}(\underline{l}_1, \dots, \underline{l}_k; Z) = \sum_{n=1}^{\infty} H_n^{(k)}(\underline{l}_1, \underline{l}_2, \dots, \underline{l}_k) Z^n. \quad (V.12)$$

Es fácil comprobar que la vida media para k caminantes expresada en términos de la función generadora V.12 viene dada por la expresión

$$\langle n \rangle^{(K)} = \frac{1}{(N-1)^K} \sum_{\underline{l}_1} \sum_{\underline{l}_2} \dots \sum_{\underline{l}_K} \frac{\partial}{\partial Z} H^{(K)}(\underline{l}_1, \underline{l}_2, \dots, \underline{l}_K; Z) \Big|_{Z=1}. \quad (V.13)$$

Para dos caminantes tenemos, $K=2$:

$$H_n^{(2)}(\underline{l}_1, \underline{l}_2) = F_n(\underline{l}_1) \sum_{j=1}^n F_j(\underline{l}_2) + F_n(\underline{l}_2) \sum_{j=1}^{n-1} F_j(\underline{l}_1), \quad (V.14)$$

y es fácil demostrar por medio de V.2 y V.6 que

$$\sum_{\underline{l}_1 \neq \underline{l}_2} \sum_{\underline{l}_1 \neq \underline{l}_2} H_n^{(2)}(\underline{l}_1, \underline{l}_2) = R_n^2 - R_{n-1}^2. \quad (V.15)$$

Definiendo a $R^{(2)}(Z)$ como la función generadora del cuadrado del número promedio de sitios diferentes, quitando el origen, visitados durante una caminata de n pasos, o sea

$$R^{(2)}(Z) = \sum_{n=1}^{\infty} R_n^2 Z^n \quad (V.16)$$

la vida media de dos caminantes queda expresada como

$$\langle n \rangle^{(2)} = \frac{1}{(N-1)^2} \frac{\partial}{\partial Z} (1-Z) R^{(2)}(Z) \Big|_{Z=1}. \quad (V.17)$$

En el apéndice B se demuestra que la vida media para K caminantes está por la expresión

$$\langle n \rangle^{(K)} = \frac{1}{(N-1)^K} \frac{\partial}{\partial Z} (1-Z) R^{(K)}(Z) \Big|_{Z=1}, \quad (V.18)$$

donde

$$R^{(k)}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} R_n z^n \quad (\text{V.19})$$

y

$$R^{(0)}(z) = \frac{1}{1-z} \quad (\text{V.20})$$

En el apéndice B se demuestra que la $R^{(k)}(z)$ se expresa en términos de las funciones generadoras $S^{(k)}(z)$:

$$R^{(k)}(z) = \sum_{j=0}^k (-1)^{k-j} \binom{k}{j} S^{(j)}(z), \quad (\text{V.21})$$

donde

$$S^{(j)}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} S_n^j z^n \quad (\text{V.22})$$

y $\binom{k}{j}$ son los coeficientes binomiales dados por B.14.

Alternativamente,

$$S^{(k)}(z) = \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} R^{(j)}(z) \quad (\text{V.23})$$

con

$$S^{(0)}(z) = \frac{1}{1-z} \quad (\text{V.24})$$

Teniendo entonces dos representaciones para la vida media de K caminantes:

$$\langle n \rangle^{(K)} = \frac{1}{(N-1)^K} \sum_{j=1}^K (-1)^{K-j} \binom{K}{j} \left. \frac{\partial}{\partial Z} (1-Z) S^{(j)}(Z) \right|_{Z=1} \quad (\text{V.25})$$

ó la ecuación V.18. En particular para 2 y 3 caminantes se tiene

$$\langle n \rangle^{(2)} = \frac{1}{(N-1)^2} \left. \frac{\partial}{\partial Z} (1-Z) S^{(2)}(Z) \right|_{Z=1} - \frac{2}{N-1} \langle n \rangle^{(1)} \quad (\text{V.26})$$

$$\begin{aligned} \langle n \rangle^{(3)} = \frac{1}{(N-1)^3} \left. \frac{\partial}{\partial Z} (1-Z) S^{(3)}(Z) \right|_{Z=1} - \frac{3}{(N-1)} \langle n \rangle^{(2)} \\ - \frac{3}{(N-1)^2} \langle n \rangle^{(1)}, \end{aligned} \quad (\text{V.27})$$

en donde

$$S^{(2)}(Z) = 1 + S_1^2 Z + S_2^2 Z^2 + \dots + S_n^2 Z^n + \dots \quad (\text{V.28})$$

$$S^{(3)}(Z) = 1 + S_1^3 Z + S_2^3 Z^2 + \dots + S_n^3 Z^n + \dots \quad (\text{V.28b})$$



V-3 Cálculo de $R^{(k)}(z)$ y $S^{(k)}(z)$.

Los coeficientes de las expansiones V.19 y V.22 para k caminantes se pueden evaluar fácilmente en términos de las transformadas de Fourier respectivas. Es decir, si empleamos el cambio de variable

$$z = e^{i\phi}, \quad (V.29)$$

tendremos que resolver la siguiente familia de integrales:

$$R_n^k = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\pi}^{\pi} R^{(k)}(\theta) e^{-in\theta} d\theta \quad (V.30)$$

y

$$S_n^k = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\pi}^{\pi} S^{(k)}(\theta) e^{-in\theta} d\theta. \quad (V.31)$$

Como las funciones generadoras se pueden considerar como transformadas en Z sobre espacios discretos, es posible evaluar V.19 y V.30 empleando la propiedad de convolución de dichas transformadas (33). Al aplicar la propiedad de convolución de la transformada Z cuando $k=2$ se encuentra que $R^{(2)}(z)$ está dada en términos de $R^{(1)}(z)$ por

$$R^{(2)}(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint R^{(1)}(z^{-1}z') R^{(1)}(zz') \frac{dz'}{z'}, \quad (V.32)$$

donde la integración es sobre el círculo unitario

$$Z = 1.$$

Para comprobar que V.32 queda expresado por V.32 se sustituye V.32 en V.30 teniendo en cuenta la ecuación V.29, es decir,

$$R_n^2 = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\pi}^{\pi} \left\{ \frac{1}{2\pi i} \int_{-\pi}^{\pi} R^{(1)}(\theta) R^{(1)}(\theta - \theta') d\theta' \right\} e^{-in\theta} d\theta, \quad (V.33)$$

V.33 puede reescribirse como

$$R_n^2 = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\pi}^{\pi} R^{(1)}(\theta) e^{-in\theta} d\theta \left\{ \frac{1}{2\pi i} \int_{-\pi-\theta}^{\pi-\theta} R^{(1)}(\sigma) e^{-in\sigma} d\sigma \right\} \quad (V.34)$$

$$= R_n^2$$

donde $\sigma = \theta - \theta'$.

De acuerdo a lo hecho V.33 y V.34 se identifican las variables de la siguiente forma

$$z' = e^{-i\theta'} \quad , \quad (V.35)$$

$$z = e^{i\theta} \quad . \quad (V.36)$$

Finalmente es fácil convencerse que para K caminantes se tiene

$$R^{(K)}(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint R^{(1)}(z^{-1}) R^{(K-1)}(zz') \frac{dz'}{z'} , \quad (V.37)$$

ó análogamente

$$S^{(K)}(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint S^{(1)}(z^{-1}) S^{(K-1)}(zz') \frac{dz'}{z'} . \quad (V.38)$$

Basta pues conocer $R^{(1)}(z)$ y $S^{(1)}(z)$ para evaluar V.37 y V.38 debido a la forma más simple de $S^{(1)}(z)$, ecuación III.76, comparada con la de $R^{(1)}(z)$. ecuación V.11, es más fácil trabajar con $S^{(K)}(z)$.

El caso más simple es el de dos caminantes, $K = 2$. En este caso tenemos que evaluar la siguiente integral.

$$S^{(2)}(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint S^{(1)}(z^{-1}) S^{(1)}(zz') \frac{dz'}{z'} , \quad (V.39)$$

que por III.76 se puede expresar como

$$S^{(2)}(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{z' dz'}{(z'-1)^2 (1-zz') P_N(\varrho, z^{-1}) P_N(\varrho, zz')} \quad (V.40)$$

En las siguientes secciones se resolverán las integrales V.37 y V.38 explícitamente para el caso de caminantes simétricas en un espacio discreto en una dimensión.

V-4 Vida Media de K Caminantes en la Presencia de una Trampa en un Anillo Unidimensional.

Para el caso de una dimensión, la condición (e) de la sección V.2 se expresa por medio de la delta de Kronecker

$$p(\ell) = \frac{1}{2} \delta_{|\ell|,1} \quad , \quad (V.41)$$

donde $p(\ell)$ es la probabilidad de que ocurra un salto a un vecino .

$P_N(0,Z)$ ya ha sido evaluada por un anillo unidimensional para caminatas simétricas con saltos a primeros vecinos (condiciones a la frontera periódicas), la expresión para $P_N(0,Z)$ es

$$P_N(0,Z) = \frac{1 + W^N}{1 - W^N} \frac{1}{\sqrt{1 - Z^2}} \quad , \quad (V.42)$$

en donde

$$W = \frac{1 - \sqrt{1 - Z^2}}{Z} \quad (V.43)$$

(ver III.47b con $\underline{l} = Q$).

Un Caminante:

La vida media para que se atrape un caminante en un anillo unidimensional con condiciones periódicas a la frontera, sujeto a V.41, ha sido evaluado por Montroll (18), obteniéndose

$$\langle \eta \rangle^{(1)} = \frac{N(N+1)}{6} . \quad (V.44)$$

Dos Caminantes

Sustituyendo la expresión III.76 en V.39 se encuentra que hay que evaluar la convolución V.40, en donde

$$P_N(0, Z^{-1}) = \sum_{\eta=0}^{\infty} P_{\eta}(0) Z^{-\eta} \quad (V.45)$$

y

$$P_N(0, ZZ) = \sum_{\eta=0}^{\infty} P_{\eta}(0) (ZZ)^{\eta} . \quad (V.46)$$

En el apéndice C se demuestra que V.45 y V.46 se pueden factorizar de la siguiente manera:

$$P_N(0, Z^{-1}) = \frac{Z^{N/2} \prod_{K=1}^{N/2} \left[Z - \cos \frac{2\pi(2K-1)}{2N} \right]}{\prod_{K=0}^{N/2} \left[Z - \cos \frac{2\pi K}{N} \right]} \quad (V.47)$$

y

$$P_N(0, ZZ') = \frac{\prod_{k=1}^{N/2} \left[1 - ZZ' \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N} \right]}{\prod_{k=0}^{N/2} \left[1 - ZZ' \cos \frac{2\pi k}{N} \right]}, \quad (V.48)$$

cuando N es par. Al sustituir en V.40 obtenemos

$$S^{(2)}(Z) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{\prod_{k=1}^{N/2} \left[Z' - \cos \frac{2\pi k}{N} \right] \prod_{k=1}^{N/2} \left[1 - ZZ' \cos \frac{2\pi k}{N} \right] dZ'}{(Z-1)(1-ZZ') \prod_{k=1}^{N/2} \left[Z' - \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N} \right] \prod_{k=1}^{N/2} \left[1 - ZZ' \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N} \right]} \quad (V.49)$$

Cuando $|Z| \leq 1$, las singularidades de la integral V.49 se localizan en los polos $Z' = 1$ y en

$$Z' = Z_\ell = \cos \frac{2\pi(2\ell-1)}{2N}, \quad (V.50)$$

siendo

$$\ell = 1, 2, \dots, \frac{N}{2}. \quad (V.51)$$

Al evaluar la integral V.49 por el método de los residuos (31), se encuentra que

$$S^{(2)}(Z) = \frac{\prod_{k=1}^{N/2} \left[1 - \cos \frac{2\pi k}{N} \right]}{\prod_{k=1}^{N/2} \left[1 - \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N} \right]} S^{(1)}(Z) + \sum_{\ell=1}^{N/2} \frac{1}{(1-Z_\ell)^2} \frac{\prod_{k=0}^{N/2} \left[Z_\ell - \cos \frac{2\pi k}{N} \right]}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq \ell}}^{N/2} \left[Z_\ell - \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N} \right]} S^{(1)}(Z_\ell) \quad (V.52)$$

Esta última ecuación se puede simplificar, notando, por C.8 y III.71 que

$$\frac{\prod_{k=1}^{N/2} [1 - \cos \frac{2\pi k}{N}]}{\prod_{k=1}^{N/2} [1 - \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N}]} = \frac{1}{(1-z)P_N(0, z)} \Big|_{z=1} \quad (V.53)$$

$$= \Delta(z) + 1 \Big|_{z=1} \quad (V.54)$$

y que, por III.66,

$$\Delta(z) + 1 \Big|_{z=1} = 1 + S_1 - S_0 + S_2 - S_1 + \dots + S_n - S_{n-1} \quad (V.55)$$

$$= \lim_{n \rightarrow \infty} S_n$$

$$= N \quad (V.56)$$

ya que el número máximo de sitios diferentes visitados, incluyendo el origen, en una malla periódica es N, el número total de sitios en la malla.

En el apéndice C demostramos que

$$\frac{\prod_{k=0}^{N/2} [z_R - \cos \frac{2\pi k}{N}]}{(1-z_R)^2 \prod_{k=1}^{N/2} [z_R - \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N}]} = -\frac{2}{N} \frac{1+z_R}{1-z_R} \quad (V.57)$$

De manera que V.52 se reduce a

$$S^{(2)}(Z) = N S^{(1)}(Z) - \frac{2}{N} \sum_{\ell=1}^{N/2} \frac{1+Z_{\ell}}{1-Z_{\ell}} S^{(1)}(Z_{\ell} Z) \quad (V.58)$$

Ahora calcularemos la vida media de dos caminantes que se atrapan, sustituyendo V.58 en V.26, y teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial Z} (1-Z) S^{(1)}(Z_{\ell} Z) &= -S^{(1)}(Z_{\ell} Z) \Big|_{Z=1} + (1-Z) \frac{\partial}{\partial Z} S^{(1)}(Z_{\ell} Z) \Big|_{Z=1} \\ &= -S^{(1)}(Z_{\ell}) \quad , \end{aligned} \quad (V.59)$$

ya que $S^{(1)}(Z)$ es analítica dentro del círculo unitario $|Z| \leq 1$. 0 sea

$$\langle n \rangle^{(2)} = \frac{N-2}{N-1} \langle n \rangle^{(1)} - \frac{2}{N(N-1)^2} \sum_{\ell=1}^{N/2} \frac{1+Z_{\ell}}{1-Z_{\ell}} S^{(1)}(Z_{\ell}) \quad (V.60)$$

Tres Caminantes

Siguiendo argumentos similares a los empleados en el caso de dos caminantes, hallamos

$$\langle n \rangle^{(3)} = \frac{2N-3}{N-1} \langle n \rangle^{(1)} - \frac{4}{N^2(N-1)^3} \sum_{\ell=1}^{N/2} \sum_{m=1}^{N/2} \frac{1+Z_{\ell}}{1-Z_{\ell}} \frac{1+Z_m}{1-Z_m} S^{(1)}(Z_{\ell} Z_m)$$

$$- \frac{N^2 - 4N + 3}{(N-1)^2} \langle \Gamma \rangle^{(2)}. \quad (V.61)$$

K Caminantes

Los polos de la convolución V.38 para K caminantes están siempre dados por $S^{(1)}(R_Z^{-1})$, localizados en $Z' = 1$ y en Z_R (ecuación V.50). Aplicando V.56 y V.57 obtenemos

$$S^{(K)}(Z) = N S^{(K-1)}(Z) - \frac{2}{N} \sum_{R=1}^{N/2} \frac{1+Z_R}{1-Z_R} S^{(K-1)}(Z_R Z), \quad (V.62)$$

donde

$$K = 2, 3, \dots \quad (V.63)$$

y

$$|Z| \leq 1. \quad (V.64)$$

Al sustituir V.62 en ella misma para $K=2, 3, \dots, K-1$, se obtiene $S^{(K)}(Z)$ en función de $S^{(1)}(Z)$, es decir

$$S^{(K)}(Z) = \sum_{j=0}^{K-1} (-1)^j 2^j N^{(K-2j-1)} \binom{K-1}{j} \sum_{R_1=R_2=\dots=R_j=1}^{N/2} \prod_{i=0}^j \frac{1+Z_{R_i}}{1-Z_{R_i}} S^{(1)}(Z_{R_1} Z_{R_2} \dots Z_{R_j} Z) \quad (V.65)$$

donde

$$Z_{\ell_0} = 0 \quad , \quad (V.66)$$

$$Z_{\ell_i} = \cos \frac{2\pi(2\ell_i - 1)}{2N} \quad , \quad (V.67)$$

con

$$\ell_i = 1, 2, \dots, \frac{N}{2} \quad . \quad (V.68)$$

No es difícil comprobar que

$$\begin{aligned} \frac{1}{(N-1)^K} \frac{\partial}{\partial Z} (1-Z) S^{(K)}(Z) \Big|_{z=1} &= \left(\frac{N}{N-1} \right)^{K-1} \langle \eta \rangle^{(1)} - \\ &- \left(\frac{N}{N-1} \right) \sum_j^{K-1} (-1)^j 2^j N^{-(2j-1)} \binom{K-1}{j} T_j \quad , \quad (V.69) \end{aligned}$$

en donde

$$T_j = \sum_{\ell_1=1}^{N/2} \sum_{\ell_2=1}^{N/2} \dots \sum_{\ell_j=1}^{N/2} \prod_{i=0}^j \frac{(1+Z_{\ell_i})}{(1-Z_{\ell_i})} S^{(j)}(Z_{\ell_1}, Z_{\ell_2}, \dots, Z_{\ell_j}) \quad (V.70)$$

V.69 es válida para más de dos caminantes ($K=2, 2, \text{etc.}$).

La vida media para K caminantes se obtiene al sustituir

V.65 en V.25, teniendo en cuenta V.59 y V.69

Es posible obtener una expresión aproximada para $\langle n \rangle^{(K)}$, para N grande y k pequeña analizando la suma en T_j proviene del término $\lambda_i = 1, i, 2, \dots, j$.

En el apéndice D se demuestra que cuando N es grande, éste término se puede expresar como

$$\tau_j = \left(\frac{1+z_1}{1-z_1} \right)^j S^{(1)}(z_1) \sim \frac{2^{2(j+1)} (N)^{2j+3}}{j^{3/2} (\pi)} \frac{1 - e^{-j^{1/2} \pi}}{1 + e^{-j^{1/2} \pi}} \quad (V.71)$$

El segundo término en importancia en T_j viene de los términos $\lambda_i = 1, i = 1, 2, \dots, j-1$ y $\lambda_j = 2$. El cual cuando N es grande resulta ser (ver apéndice D)

$$\mu_j = j \left(\frac{1+z_1}{1-z_1} \right)^{j-1} \frac{1+z_2}{1-z_2} S^{(1)}(z_1, z_2) \sim \frac{j 2^{2(j+1)} (N)^{2j+3}}{9(j+8)^{3/2} (\pi)} \frac{1 - e^{-(j+8)^{1/2} \pi}}{1 + e^{-(j+8)^{1/2} \pi}} \quad (V.72)$$

En el apéndice D se dan expresiones para las siguientes contribuciones más importantes en T_j

$$v_j = j \left(\frac{1+z_1}{1-z_1} \right)^{j-1} \frac{1+z_3}{1-z_3} S^{(1)}(z_1, z_3) \quad (V.73)$$

y

$$w_j = j(j-1) \left(\frac{1+z_1}{1-z_1} \right)^{j-2} \left(\frac{1+z_2}{1-z_2} \right)^2 S^{(1)}(z_1, z_2) . \quad (V.74)$$

En la Tabla IV se dan valores relativos de estos términos para $j = 1, 2, \dots, 8$. De esta Tabla se desprende que, para un número de caminantes no mayor de seis, los primeros dos términos en T_j , t_j y u_j , son los que más contribuyen.

La expresión para $\langle n \rangle^{(k)}$, ecuación V.25, cuando N es grande y K no es mayor de seis, se reduce a

$$\langle n \rangle^{(k)} \sim \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial Z} (1-Z) S^{(k)}(Z) \Big|_{Z=1} \quad (V.75)$$

la que se puede escribir en términos de t_j y u_j como

$$\langle n \rangle^{(k)} \sim a_k N^2, \quad (V.76)$$

en donde

$$a_k = \frac{1}{6} - \sum (-1)^j 2^{3j+2} \pi^{-(3j+2)} \binom{k-1}{j} \times \\ \times \left[j \frac{1 - e^{-j^{3/2}\pi}}{1 + e^{-j^{3/2}\pi}} + \frac{j(j+8)^{-3/2}}{9} \frac{1 - e^{-(j+8)^{1/2}\pi}}{1 + e^{-(j+8)^{1/2}\pi}} \right]. \quad (V.77)$$

Para más de seis caminantes será necesario añadir nuevos términos, tales como v_j y w_j en a_k .

En la Tabla V se dan valores para a_k , con $K=1, 2, \dots, 6$ y en las Tablas VI y VII se compara el valor de $\langle n \rangle^{(k)}$ tal como se calcula usando las ecuaciones V.25 y V.76 para dos y tres caminantes. Se puede observar que para N grande y K no mayor de seis, la expresión V.25 se aproxima con un error muy pequeño por la parábola V.76.

La diferencia $\langle n \rangle^{(K)} - \langle n \rangle^{(K-1)}$ es el número de pasos que en promedio debe dar de más el K -ésimo caminante para atraparse, una vez que los restantes $(k-1)$ caminantes ya se atraparon. Se puede observar en la Tabla V que $\langle n \rangle^{(K)} - \langle n \rangle^{(K-1)}$ tiende a cero conforme aumenta K . Esto se debe a que cada vez que se atrapa un caminante los restantes caminantes ya han efectuado un cierto número de pasos, faltándoles cada vez menos pasos en promedio para atraparse.

V-5 K Caminantes que se Atrapan en una Malla con un Número Infinito de Puntos.

En el caso más sencillo, hay que evaluar la siguiente convolución para una malla unidimensional infinita:

$$S^{(2)}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int \frac{z' dz'}{(z'-1)^2 P(0, z'^{-1})(1-zz') P(0, zz')} \quad (V.78)$$

Los polos de esta integral están en el intervalo $-1 \leq z \leq 1$. Conforme $N \rightarrow \infty$ el número de desigualdades de V.78 crece en

el intervalo $|Z| \leq 1$, hasta que en el límite hay que efectuar una integral de contorno sobre el intervalo $(-1, 1)$. Presentando cuatro puntos rama, en $Z = \pm 1$ y $Z' = \pm Z$, sin embargo la contribución del polo $Z=1$ es infinita y la integral diverge, este hecho está de acuerdo con el requerimiento de que la vida media de un caminante en una malla infinita conteniendo una trampa es infinita (18).

DISCUSION

Partiendo del principio de independencia de caminantes se ha hallado una expresión para la vida media de K caminantes, $\langle n \rangle^{(K)}$, que se atrapan en un anillo con condiciones periódicas a la frontera, en un espacio unidimensional.

$\langle n \rangle^{(K)}$ está completamente determinada por la estadística de un solo caminante. Presentando esta vida media cuando N es grande y K pequeño el ser proporcional a N^2 . El efecto de K sobre $\langle n \rangle^{(K)}$ disminuye conforme K aumenta.

Fué posible obtener una expresión para $\langle n \rangle^{(K)}$ en una dimensión, debido a que la función generadora $P_N(0,Z)$ tiene una factorización sencilla cuando $s=1$ tal como se demostró en el capítulo anterior. Para $s>1$, $P(Q,Z)$ no es posible expresarla tan concisamente como en la ecuación V.42. Así pues queda abierto el problema de la evaluación de los casos más interesantes $s>1$, sin embargo, es de esperarse que cualitativamente se tenga un comportamiento similar al que se obtuvo para $s=1$.

Otros problemas interesantes es el incluir la dexcitación de excitones por fusión de éstos, en la presencia de una trampa, lo que significa la pérdida de la independencia de los caminantes. Asimismo no se incluye aquí debido a las dificultades presentadas.

APENDICE A

En este apéndice se evalúa $P(\underline{\ell}, Z)$ para una red infinita unidimensional.

En una dimensión, $P(\underline{\ell}, Z)$ está dado por la integral compleja III.40b cuando $s = 1$

$$P(\underline{\ell}, Z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{-i\phi \ell} d\phi}{1 - Z \cos \phi} . \quad (\text{A.1})$$

Esta es una integral muy sencilla de evaluar. Primero reescribimos A.1, notando que

$$2 \cos \phi = e^{i\phi} + e^{-i\phi} , \quad (\text{A.2})$$

como sigue

$$P(\underline{\ell}, Z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{-i\phi \ell} d\phi}{1 - \frac{Z}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi})} . \quad (\text{A.3})$$

Se hace el siguiente cambio de variables:

$$\begin{aligned} \ell \geq 0 & \quad s = e^{-i\phi} & \quad d\phi = -\frac{ds}{is} \\ \ell \leq 0 & \quad s = e^{i\phi} & \quad d\phi = \frac{ds}{is} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

con $s = 1$.

La integral A.3 se transforma en una integral de contor-

no sobre el círculo unitario (32), es decir,

$$P(\lambda, Z) = \frac{1}{\pi Z} \oint \frac{s^{\lambda+1} ds}{s^2 - \frac{2s}{Z} + 1} \quad \lambda \geq 0 \quad (\text{A.5})$$

y

$$P(\lambda, Z) = -\frac{1}{\pi Z} \oint \frac{s^{-\lambda+1} ds}{s^2 - \frac{2s}{Z} + 1} \quad \lambda \leq 0 \quad (\text{A.6})$$

Las integrales A.5 y A.6 se resuelven por el teorema del residuo (32). Localizándose los polos al resolver.

$$s^2 - \frac{2s}{Z} + 1 = 0 \quad (\text{A.7})$$

A.7 tiene por solución:

$$s = \frac{1 \pm \sqrt{1 - Z^2}}{Z} \quad (\text{A.8})$$

Al tomar solo la raíz dentro del círculo unitario (32), resulta

$$P(\lambda, Z) = \left[\frac{1 - \sqrt{1 - Z^2}}{Z} \right]^{|\lambda|} \frac{1}{\sqrt{1 - Z^2}} \quad (\text{A.9})$$

Si se hace $\lambda = 0$, para considerar aquellas caminatas al azar que partiendo del origen siempre retornan al él, resulta

$$P(o, Z) = \frac{1}{\sqrt{1-Z^2}} \quad . \quad (A.10)$$

APENDICE B

Para dos caminantes $H_n^{(k)}(\underline{l}_1, \underline{l}_2, \dots, \underline{l}_k)$ está dado por

$$H_n^{(2)}(\underline{l}_1, \underline{l}_2) = F_n(\underline{l}_1) \sum_{j=1}^n F_j(\underline{l}_2) + F_n(\underline{l}_2) \sum_{j=1}^{n-1} F_j(\underline{l}_1), \quad (B.1)$$

donde $F_n(\underline{l}_i)$ es la probabilidad de primera visita y $\sum_{j=1}^n F_j(\underline{l}_i)$ es la probabilidad de que el caminante se atrape en cualquiera de los n pasos. B.1 toma en cuenta que los caminantes son indistinguibles. Al sumar B.1 sobre todo posible sitio de partida de ambos caminantes,

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{l}_1 \neq \underline{l}_2 \neq \underline{0}} \sum H_n^{(2)}(\underline{l}_1, \underline{l}_2) &= \left(\sum_{\underline{l}_1 \neq \underline{0}} F_n(\underline{l}_1) \right) \left(\sum_{\underline{l}_2 \neq \underline{0}} \sum_{j=1}^n F_j(\underline{l}_2) \right) \\ &\quad \left(\sum_{\underline{l}_2 \neq \underline{0}} F_n(\underline{l}_2) \right) \left(\sum_{\underline{l}_1 \neq \underline{0}} \sum_{j=1}^{n-1} F_j(\underline{l}_1) \right), \end{aligned} \quad (B.2)$$

y empleando las ecuaciones V.2 y V.6, obtenemos

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{l}_1 \neq \underline{l}_2 \neq \underline{0}} \sum H_n^{(2)}(\underline{l}_1, \underline{l}_2) &= (R_n - R_{n-1})(R_n + R_{n-1}) \\ &= R_n^2 - R_{n-1}^2. \end{aligned} \quad (B.3)$$

Para tres caminantes, $K=3$ $H_n^{(k)}(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_k)$ está dada por

$$\begin{aligned}
 H_n^{(3)}(\ell_1, \ell_2, \ell_3) &= F_n(\ell_1) \sum_{j=1}^n F_j(\ell_2) \sum_{r=1}^n F_r(\ell_3) + \\
 &+ F_n(\ell_2) \sum_{j=1}^{n-1} F_j(\ell_1) \sum_{r=1}^n F_r(\ell_3) + F_n(\ell_3) \sum_{j=1}^{n-1} F_j(\ell_2) \sum_{r=1}^{n-1} F_r(\ell_1) \quad (B.4)
 \end{aligned}$$

Al promediar sobre todos los sitios de partida posibles se tiene que

$$\sum_{\ell_1 \neq 0} \sum_{\ell_2 \neq 0} \sum_{\ell_3 \neq 0} H_n^{(3)}(\ell_1, \ell_2, \ell_3) = (R_n - R_{n-1})(R_n^2 + R_n R_{n-1} + R_{n-1}^2) \quad (B.5a)$$

$$= R_n^3 - R_{n-1}^3, \quad (B.5b)$$

y en general para K caminantes

$$\sum_{\ell_1 \neq 0} \sum_{\ell_2 \neq 0} \dots \sum_{\ell_k \neq 0} H_n^{(K)}(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_k) = (R_n - R_{n-1})(R_n^{K-1} + \quad (B.6)$$

$$+ R_n^{K-2} R_{n-1} + R_n^{K-3} R_{n-1}^2 + \dots + R_n^m R_{n-1}^r + \dots + R_n R_{n-1}^{K-2} + R_{n-1}^{K-1})$$

donde

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{k}{2} & r &= m-1 & (k \text{ par}) \\
 m &= r = \frac{k-1}{2} & & & (k \text{ impar}) \quad (B.7)
 \end{aligned}$$

De la cual obtenemos

$$\sum_{\underline{l}_1 \neq 0} \dots \sum_{\underline{l}_k \neq 0} H_n^{(K)}(\underline{l}_1, \underline{l}_2, \dots, \underline{l}_k) = R_n^K - R_{n-1}^K \quad (\text{B.8})$$

en donde

$$R_n^K = (S_n - 1)^K. \quad (\text{B.9})$$

La función generadora de las $H_n^{(K)}(\underline{l}_1, \underline{l}_2, \dots, \underline{l}_k)$ promediada sobre todo los sitios de la red, excepto el origen, debido a B.8 resulta ser

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\underline{l}_1 \neq 0} \dots \sum_{\underline{l}_k \neq 0} H_n^{(K)}(\underline{l}_1, \underline{l}_2, \dots, \underline{l}_k) Z^n = (1-Z)R^{(K)}(Z) \quad (\text{B.10})$$

donde $R^{(K)}(Z)$ se define como

$$R^{(K)}(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} R_n^K Z^n \quad (\text{B.11})$$

ó, empleando V.4, como

$$R^{(K)}(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} (S_n - 1)^K Z^n \quad (\text{B.12a})$$

$$= Z + (S_2 - 1)Z^2 + \dots + (S_n - 1)Z^n + \dots \quad (\text{B.12b})$$

ya que $R_0 = (S_0 - 1) = 0$.

como

$$(a+b)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} a^{n-k} b^k \quad (\text{B.13})$$

en donde $\binom{n}{k}$ son los coeficientes binomiales definidos como

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}, \quad (\text{B.14})$$

la ecuación B.13 se puede expresar como sigue

$$R^{(k)}(z) = \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} (-1)^{k-j} S^{(j)}(z) \quad (\text{B.15})$$

con $S^{(k)}(z)$ definida por

$$S^{(k)}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} S_n^k z^n, \quad (\text{B.16})$$

y

$$R^{(0)}(z) = S^{(0)}(z) = \frac{1}{1-z}. \quad (\text{B.17})$$

Con la ayuda de B.15, B.10 se puede expresar como

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l_1+l_2+\dots+l_k=n} H_n^{(K)}(l_1, l_2, \dots, l_k) Z^n = \sum_{j=0}^K (-1)^{K-j} \binom{K}{j} (1-Z) S^{(j)}(Z). \quad (\text{B.18})$$

Finalmente, la vida media para K caminantes se obtiene en forma sencilla al considerar en V.13 las relaciones V.12 y B.9, es decir

$$\langle n \rangle^{(K)} = \frac{1}{(N-1)^K} \frac{\partial}{\partial Z} (1-Z) R^{(K)}(Z) \Big|_{Z=1}. \quad (\text{B.19})$$

APENDICE C

En este apéndice se demuestra la factorización de

(a) $P(0, Z)$ y de (b) $P(0, Z^{-1})$, lo mismo que la evaluación de (c)

$$\frac{\prod_{k=0}^{N/2} [Z_k - \cos \frac{2\pi k}{N}]}{(1 - Z_k)^2 \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq R}}^{N/2} [Z_k - \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N}]}$$

a) Tomando como punto de partida la identidad (34)

$$\begin{aligned} \prod_{k=1}^{N-1} [X^2 - 2XY \cos(\alpha + \frac{2\pi k}{N}) + Y^2] &= \\ &= X^{2N} - 2X^N Y^N \cos \alpha N + Y^{2N} \end{aligned} \quad (C.1)$$

Cuando N es par, y se escoge que X , Y y Z cumplan las siguientes condiciones

$$X^2 + Y^2 = 1 \quad , \quad 2XY = Z \quad (C.2)$$

y

$$\alpha = -\frac{\pi}{N} \quad , \quad (C.3)$$

La identidad C.1 se reduce a

$$\prod_{k=1}^{N/2} [1 - Z \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N}] = X^N + Y^N \quad (C.4)$$

Si ahora tomamos $\alpha = 0$, obtenemos

$$\prod_{k=0}^{N/2} \left[1 - Z \cos \frac{2\pi k}{N} \right] = (Y^N - X^N)(1 - Z^2)^{1/2} \quad (C.5)$$

Finalmente, como

$$\frac{X}{Y} = \frac{1 - (1 - Z^2)^{1/2}}{Z}, \quad (C.6)$$

al dividir C.5 entre C.6 se obtiene

$$\frac{\prod_{k=1}^{N/2} \left[1 - Z \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N} \right]}{\prod_{k=0}^{N/2} \left[1 - Z \cos \frac{2\pi k}{N} \right]} = \frac{1 + W^N}{1 - W^N} \frac{1}{\sqrt{1 - Z^2}} \quad (C.7)$$

$$= P_N(0, Z), \quad (C.8)$$

en donde $W = X/Y$.

(C.9)

b) Si ahora empleamos los requerimientos

$$X^2 + Y^2 = 1, \quad 2XY = Z^{-1} \quad (C.10)$$

y

$$\alpha = -\frac{\pi}{N}, \quad (C.11)$$

C.1 se reduce a

$$\prod_{k=1}^{N/2} \left\{ 1 - Z^{-1} \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N} \right\} = X^N + Y^N. \quad (C.12)$$

Quando $\alpha = 0$, C.1 se transforma en

$$\prod_{k=0}^{N/2} \left\{ -Z^{-1} \cos \frac{2\pi k}{N} \right\} = (Y^N - X^N) \frac{(Z^2 - 1)^{1/2}}{Z}. \quad (C.13)$$

Puesto que

$$\frac{X}{Y} = \frac{Z - \sqrt{1 - Z^2}}{Z}, \quad (C.14)$$

si se divide C.12 entre C.13, obtenemos

$$\frac{\prod_{k=1}^{N/2} \left[1 - Z^{-1} \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N} \right]}{\prod_{k=0}^{N/2} \left[1 - Z^{-1} \cos \frac{2\pi k}{N} \right]} = \frac{Z \prod_{k=1}^{N/2} \left[Z - \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N} \right]}{\prod_{k=0}^{N/2} \left[Z - \cos \frac{2\pi k}{N} \right]} \quad (C.15)$$

$$= \frac{1 + W^N}{1 - W^N} \frac{1}{\sqrt{1 - Z^2}} \quad (C.16)$$

$$= P_N(0, Z^{-1}). \quad (C.17)$$

Al comparar C.16 y V.42 se ve que C.16 es igual a $P_N(0, Z^{-1})$.

c) Se puede escribir

$$\frac{\prod_{k=0}^{N/2} \left[Z_\ell - \cos \frac{2\pi k}{N} \right]}{(1 - Z_\ell)^2 \lim_{Z \rightarrow Z_\ell} \frac{\prod_{k=1}^{N/2} [Z - Z_k]}{Z - Z_k}}, \quad (C.18)$$

donde

$$Z_\ell = \cos \frac{2\pi(2\ell - 1)}{2N}, \quad \ell = 1, 2, \dots, \frac{N}{2} \quad (C.19)$$

y

$$Z_k = \cos \frac{2\pi(2k - 1)}{2N}, \quad k = 1, 2, \dots, \frac{N}{2} \quad (C.20)$$

Para hallar el límite en C.18 se emplea la regla de L'Hospital, obteniendose

$$\lim_{Z \rightarrow Z_\ell} \frac{\prod_{k=1}^{N/2} [Z - Z_k]}{Z - Z_k} = \lim_{Z \rightarrow Z_\ell} \left[\frac{\partial}{\partial Z} \prod_{k=1}^{N/2} (Z - Z_k) \right] \quad (C.21)$$

teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} \prod_{k=1}^{N/2} \left[Z - \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2N} \right] &= \\ &= 2^{N/2} \left[Z + (Z^2 - 1)^{1/2} \right]^{N/2} \left\{ 1 - \left[Z - (Z^2 - 1)^{1/2} \right]^N \right\} \end{aligned} \quad (C.22)$$

y que a C.18 (C.21 se anula al tomar el límite)

obtenemos

$$\begin{aligned} \lim_{z \rightarrow z_\ell} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{z + (z^2 - 1)^{1/2}}{2} \right]^{N/2} \left\{ 1 + \left[z - (z^2 - 1)^{1/2} \right]^N \right\} = \\ = \frac{N}{2} \left[\frac{z_\ell + (z_\ell^2 - 1)^{1/2}}{2} \right]^{N/2} \left\{ \frac{1 - \left[z_\ell - (z_\ell^2 - 1)^{1/2} \right]^N}{(z_\ell^2 - 1)^{1/2}} \right\} \quad (C.23) \end{aligned}$$

El numerador en C.18 se puede escribir, empleando C.14, como

$$\begin{aligned} \prod_{k=0}^{N/2} \left[z_\ell - \cos \frac{2\pi k}{N} \right] = \\ = \left[\frac{z_\ell + (z_\ell^2 - 1)^{1/2}}{2} \right]^{N/2} \left\{ 1 - \left[z_\ell - (z_\ell^2 - 1)^{1/2} \right]^N \right\} \frac{(z_\ell^2 - 1)^{1/2}}{2}, \quad (C.24) \end{aligned}$$

y finalmente obtenemos

$$\frac{\prod_{k=0}^{N/2} \left[z_\ell - \cos \frac{2\pi k}{N} \right]}{(1 - z_\ell)^2 \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq \ell}}^{N/2} \left[z_\ell - \cos \frac{2\pi(2k-1)}{2} \right]} = - \frac{2}{N} \frac{1 + z_\ell}{1 - z_\ell}. \quad (C.25)$$

En la tabla IV se dan valores relativos de estos primeros términos de T_j cuando N es grande.

APENDICE D

Desarrollamos aquí una expresión apropiada para los primeros términos en T_j , ecuación V.70, cuando N es grande! Se ilustra únicamente el método para el término más importante en T_j que es cuando $\lambda_i = 1$, $i = 1, 1, \dots, j$, es decir para

$$t_j = \left(\frac{1+z_1}{1-z_1} \right)^j S^{(j)}(z_1) \quad (D.1)$$

$$= \left(\frac{1+z_1}{1-z_1} \right)^j \frac{(1-z_1)^{j/2}}{(1-z_1)^2} \frac{z_1^N - [1 - (1-z_1)^{1/2}]^N}{z_1^N + [1 - (1-z_1)^{1/2}]^N} \quad (D.2)$$

donde

$$z_1 = \cos \frac{\pi}{N} = 1 - \frac{1}{2!} \frac{\pi^2}{N^2} + \frac{1}{4!} \frac{\pi^4}{N^4} - \frac{1}{6!} \frac{\pi^6}{N^6} + \dots \quad (D.3)$$

Se supone que N es lo suficientemente grande como para que

$$z_1 \sim 1 - \frac{\pi^2}{2N^2} \quad , \quad (D.4)$$

$$z_1^j \sim 1 - \frac{j\pi^2}{2N} \quad , \quad (D.5)$$

$$z_1^{2j} \sim 1 - \frac{j\pi^2}{N^2} \quad , \quad (D.6)$$

$$(1 - z_1^{2j})^{1/2} \sim j^{1/2} \frac{\pi}{N} , \quad (D.7)$$

$$(1 - z_1^j)^2 \sim j^2 \frac{\pi^4}{2^2 N^4} , \quad (D.8)$$

$$1 + z_1 \sim 2 , \quad (D.9)$$

$$\left[1 - j^{1/2} \frac{\pi}{N} \right]^N \sim e^{-j^{1/2} \pi} , \quad (D.10)$$

$$z_1^N \sim 1 . \quad (D.11)$$

Sustitución de D.4a D.11 en D.1 nos lleva directamente a la expresión V.71 para t_j . Se procede en forma similar para u_j , v_j y w_j .

Para v_j y w_j se tienen las siguientes expresiones cuando N es grande

$$v_j \sim \frac{j 4^{(j+1)}}{25(j+24)^{3/2}} \left(\frac{N}{\pi} \right)^{2j+3} \frac{1 - e^{-(j+24)^{1/2} \pi}}{1 + e^{-(j+24)^{1/2} \pi}} \quad (D.12)$$

$$w_j \sim \frac{j(j-1) 4^{(j+1)}}{81(j+16)^{3/2}} \left(\frac{N}{\pi} \right)^{2j+3} \frac{1 - e^{-(j+16)^{1/2} \pi}}{1 + e^{-(j+16)^{1/2} \pi}} \quad (D.13)$$

T A B L A IV

j	$\frac{u_j}{t_j}$	$\frac{v_j}{t_j}$	$\frac{w_j}{t_j}$
1	0.0044	0.0003	<hr/>
2	0.0020	0.0017	0.0009
3	0.0478	0.0044	0.0046
4	0.0858	0.0086	0.0133
5	0.1327	0.0143	0.0287
6	0.1872	0.0214	0.0528
7	0.2480	0.0300	0.0871
8	0.3143	0.0400	0.1330

Valores relativos de los primeros Términos de T_j ,
ecuación V.69, dados por V.70, V.71, D.11 y D.12.

T A B L A V

K	a_K	$a_K - a_{K-1}$
1	1/6	_____
2	0.2630021	0.06647
3	0.3294715	0.05034
4	0.3798106	0.04041
5	0.4202244	0.03320
6	0.4534176	_____

Valores del Coeficiente a_K en la expresión

$\langle n \rangle^{(K)} \sim a_K N^2$, dados por V.77 .

T A B L A VI

N	$\langle n \rangle^{(2)}$	$a_2 N^2$	%
10	27.74	26.30	5.47
20	108.89	105.20	3.50
30	242.34	236.70	2.38
40	428.08	420.80	1.73
50	667.08	657.50	1.45
100	2649.22	2630.02	0.73
150	5947.26	5917.55	0.50
200	10560.19	10520.08	0.38
250	16488.01	16437.63	0.30
300	23731.73	23670.19	0.26
350	32290.33	32217.75	0.23
400	42163.84	42080.33	0.20
450	53353.23	53257.92	0.18
500	65857.51	65750.52	0.16
550	79676.69	79558.14	0.15
600	94811.76	94680.76	0.14
650	111261.70	111118.39	0.13
700	129026.60	128871.03	0.12
750	148107.40	147938.68	0.114
800	168503.00	168321.35	0.108
850	190213.50	190019.02	0.102
900	213239.90	213031.70	0.097
950	237581.20	237359.40	0.093
1000	263237.50	263002.10	0.89

En esta Tabla se muestran valores de $\langle n \rangle^{(2)}$ para varios anillos unidimensionales. La primera columna calcula $\langle n \rangle^{(2)}$. Según la ecuación V.60, en tanto que la segunda hace $\langle n \rangle^{(2)} - a_2 N^2$; los valores de la tercera columna indican la diferencia entre las columnas dos y tres.

T A B L A VII

N	$\langle n \rangle^{(3)}$	$a_3 N^2$	%
30	302.2185	296.5244	1.88
50	833.3626	823.6788	1.16
100	3314.040	3294.7154	0.58
300	29712.00	29652.4388	0.2
400	52794.64	52715.446	0.15
500	82467.38	82367.8853	0.12

Valores para la vida media de tres caminantes calculada por la fórmula exacta V.61 y por la fórmula aproximada V.70 . La última columna indica en por ciento la diferencia entre V.61 y V.70 para cada N.

B I B L I O G R A F I A

- (1) C.P. Whittingham, El Mecanismo de la Fotosíntesis. H. Blume Ediciones, Madrid, España (1976).
- (2) K. Sauer, Primary Events and the Trapping of Energy. Bionergetics of Photosynthesis. Ed. Govindjee & R. S. Knox. Chapter 3. Academic Press Inc. (1975).
- (3) R. S. Knox, Excitation Energy Transfer: Theoretical Considerations. Bioenergetics of Photosynthesis, Ed. Govindjee & R. S. Knox. Chapter 4. Academic Press Inc. (1975)
- (4) R. K. Clayton, Physical Mechanisms in Photosynthesis: Past Elucidations and Current Problems. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 69, 44 (1972)
- (5) G. R. Seely, Effects of Spectral Variety and Molecular Orientation en Energy Trapping in the photosynthetic Unit: a Model Calculation. J. Theoret. Biol. 40, 173 (1973).
- (6) G. R. Seely, Energy Transfer in a Model of the Photosynthetic Unit of Green Plants. J. Theoret. Biol. 40, 189 (1973).
- (7) G. Richter, Fisiología del Metabolismo de las Plantas C.E.C.S. A., México (1972).

- (8) L. N. M. Duysens, *Progr. Biophys. Molec. Biol.* 14, 1 (1964).
- (9) J. Frank and E. Teller, *J. Chem. Phys.* 6, 861 (1938).
- (10) R. S. Knox, *Theory of Excitons*, Suppl. 5 of *Solid State Physics*. F. Seitz & D. Turnbull, Eds. (Academic Press, New York, 1963).
- (11) R. Emerson and W. Arnold, *J. Gen. Physiol.* 15, 391 (1932).
- (12) G. W. Robinson, *Brookhaven Symp. Biol.* 19, 16 (1967)
- (13) J. J. Bosch and Th. W. Ruijgrok, *J. Theoret. Biol.* 4, 225 (1963).
- (14) R. S. Knox, *On the Theory of Trapping of Excitation in the photosynthetic Unit*. *J. Theoret. Biol.* 21, 244 (1968).
- (15) E. W. Montroll and K. E. Schuler, *The Application of the Theory of Stochastic Processes to Chemical Kinetics*. *Advan. Chem. Phys.* 1, 361 (1958).
- (16) E. W. Montroll, *Random Walks en Lattices*. *Proceedings of the Symposium en Applied Mathematics*. 16, (American Mathematical Society, Providence R. L., 1964), p. 193.

- (17) E. W. Montroll and G. H. Weiss, Random Walks en Lattices. II. J. Math. Phys. 6, 167 (1965).
- (18) E. W. Montroll, Random Walks on Lattices. III. Calculations of First Passage Times with Application to Exciton Trapping in Photosynthetic Units. J. Math. Phys. 10, 753 (1969).
- (19) E. W. Montroll and Scher, Random Walks en Lattices. IV. Continuous-Time Walks and Influence of Absorbing Boundaries. J. Stat. Phys. 9, 101 (1973).
- (20) E. W. Montroll, Random Walks on Lattices Containing Traps. J. Phys. Sec. Japan 26 (suppl.), 6 (1969).
- (21) G. H. Vineyard, The Number of Distinct Sites Visited in a Random Walk on a Lattice. J. Math. Phys. 4, 1191 (1963).
- (22) K. E. Schuler, H. Silver and K. Lindenberg, A Simple Calculation for the Average Number of Steps to Trapping in Lattice Random Walks. J. Stat. Phys. 15, 393 (1976).
- (23) D. Bedeaux, K. Lakatos-Lindenberg and K. E. Schuler, On the Relation Between Master Equations and Random Walks and Their Solutions. J. Math. Phys. 12, 2116 (1971).
- (24) R. A. Elliot, K. Lakatos and R. S. Knox, The Effect

of Lattice Vibrations on Trap-Limited Exciton Lifetimes. J. Stat. Phys. 1, 253 (1969).

- (25) K. Lakatos-Lindenberg and K. E. Schuler, Random Walks with Nonnearest Neighbor Transitions. Analytic 1-D Theory for Next-Nearest Neighbor and Exponentially Distributed Steps. J. Math. Phys. 12, 633 (1971)
- (26) K. Lakatos-Lindenberg, R. P. Hemenger and R. M. Pearlstein, Solutions of Master Equations and Related Random Walks on Quenched Linear Chains. J. Chem. Phys. 56, 4852 (1963).
- (27) R. M. Pearlstein, Brookhaven Symp. Biol. 19, 8 (1967)
- (28) R. M. Pearlstein, Impurity Quenching of Molecular Excitons I. Kinetic Comparison of Forster-Dexter and Slowly Quenched Frenkel Excitons in Linear Chains. J. Chem. Phys. 56, 2431 (1972).
- (29) F. K. Fong, Energy Upconversion Theory of the Primary Photochemical Reaction in Plant Photosynthesis. J. Theoret. Biol. 46, 407 (1974).
- (30) F. K. Fong, Molecular Symmetry and Exciton Interaction in Photosynthetic Primary Events. Appl. Phys. 6, 151 (1975).
- (31) C. J. Tranter, Transformadas Integrales en la Física Matemática. Traducción del Inglés. U.T.E.H.A. México

(1964).

- (32) A. A. Hauser, Variable Compleja. Fondo Educativo Interamericano, S. A. . Bogotá, Colombia (1973).
- (33) M. R. Spiegel, Transformadas de Laplace, Serie de Compendios Schaums. Libros Mc-Graw-Hill de México S. A. de C. V. (1970).
- (34) I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, Table of Integrals, Series and Products. Academic Press, New York (1965).



Impresiones Lupita

MEDICINA No. 25

FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.

TEL. 548-49-79