

RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE FOKKER-PLANCK DEPENDIENTE DEL TIEMPO POR EL MÉTODO DE DIFERENCIAS FINITAS

Juan P. Umazano^{a,b}, Jorge A. Bertolotto^a

^a*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Avda. Uruguay 151,
6300 Santa Rosa, Argentina, pumazano@exactas.unlpam.edu.ar*

^b*Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)*

Palabras Clave: ecuación de Fokker-Planck, método de diferencias finitas, función de distribución orientacional.

Resumen. En mecánica estadística las propiedades macroscópicas de un sistema se obtienen a partir de los promedios estadísticos de sus correspondientes propiedades microscópicas. En general, la función de probabilidad necesaria para realizar dichos promedios resulta de resolver la ecuación diferencial de Fokker-Planck del sistema para el problema en consideración.

En particular, en el estudio de las propiedades electro-ópticas de macromoléculas resulta de interés conocer la función de distribución orientacional de las partículas en un campo eléctrico. Esta función representa la densidad de probabilidad de encontrar una macromolécula con una orientación comprendida dentro de un elemento diferencial de ángulo sólido en un instante dado.

En este trabajo se procede a calcular la función de distribución orientacional de fragmentos de la molécula ácido desoxirribonucleico (ADN) descriptos con un modelo de uso frecuente en las técnicas electro-ópticas, denominado modelo de arco, con propiedades eléctricas caracterizadas mediante su carga eléctrica y su tensor polarizabilidad correspondiente. Se estudian los transitorios de la función de distribución orientacional que tienen lugar al aplicar y al suprimir el campo eléctrico sobre la solución. Para ello se procede a resolver la ecuación de Fokker-Planck del sistema dependiente del tiempo mediante el método de diferencias finitas.

1 INTRODUCCIÓN

Las técnicas electro-ópticas, tales como las medidas de birrefringencia y dicroísmo eléctricos, constituyen algunas de las técnicas posibles para el estudio y caracterización de propiedades físicas de macromoléculas en solución (Fredericq y Houssier, 1973). Esencialmente, las técnicas electro-ópticas se basan en el estudio de la anisotropía óptica inducida en una solución por acción de un campo eléctrico externo. Éste último es requerido para que las moléculas, que en general poseen propiedades ópticas no isotrópicas, se orienten preferencialmente en el espacio y la solución exhiba también características ópticas no isotrópicas. En consecuencia, el estudio del proceso orientacional de moléculas en solución inducido por un campo eléctrico constituye un problema de gran interés para las técnicas electro-ópticas. Las mismas requieren, a efectos de realizar los promedios estadísticos que a ellas concierne, conocer la función de distribución orientacional o densidad de probabilidad de encontrar una molécula con una orientación comprendida entre Ω y $\Omega + d\Omega$.

En el caso de soluciones salinas de fragmentos de ADN con longitudes de cadena relativamente cortas la función de distribución orientacional, una vez alcanzado el estado estacionario, viene dada por la función de distribución de Boltzmann. Por relativamente cortas se quiere significar no mayores a su longitud de persistencia, valor éste que depende de la fuerza iónica del medio (Weers y Stellwagen, 2002). Esta clase de comportamiento está directamente relacionado con la simetría cilíndrica que exhiben las propiedades físicas de las moléculas con estas dimensiones. Mas específicamente, es la simetría en las propiedades hidrodinámicas la que conlleva a que la orientación preferencial de las moléculas se deba exclusivamente a la interacción entre sus propiedades eléctricas y el campo eléctrico aplicado y, dado el carácter conservativo de esta interacción, a que la función de distribución en el estado estacionario sea Boltzmanniana.

Algunos resultados empíricos provenientes de experiencias electro-ópticas con fragmentos de ADN con longitudes de cadena mayores a su longitud de persistencia solamente pueden ser interpretados sobre la base de modelos moleculares asimétricos (Porschke, 1994). La falta de simetría hace que exista un acoplamiento de tipo hidrodinámico entre los movimientos de traslación y rotación de las moléculas (Brenner, 1964), proceso que conjuntamente a los torques de origen eléctrico determinan el proceso orientacional. El acoplamiento hidrodinámico es un fenómeno disipativo y, por lo tanto, la función de distribución en el estado estacionario no es Boltzmanniana, sino que debe calcularse a través de la ecuación de Fokker-Planck del sistema.

En la actualidad, el efecto del acoplamiento hidrodinámico sobre las propiedades electro-ópticas de fragmentos ADN descritos con modelos asimétricos rígidos, tales como el modelo de macro-ión tipo varilla quebrada o el modelo de macro-ión tipo arco (MTA), eléctricamente cargados y polarizables, ha sido estudiado mediante métodos teóricos (Bertolotto et al. 2004, 2010; Bertolotto, 2007; Umazano y Bertolotto, 2011) y con técnicas de simulación computacional (Porschke y Antosiewicz, 2005; Antosiewicz y Porschke, 2009). El análisis teórico requiere obligadamente la resolución de la ecuación de Fokker-Planck para el modelo implementado. Tal ecuación no es fácilmente resoluble y obliga a la implementación de métodos aproximados. Bertolotto et al. (2004) han reportado soluciones analíticas para el estado estacionario y para los transitorios (Bertolotto et al. 2010), en ambos casos obtenidas por métodos de perturbación. Las soluciones obtenidas por éste método son adecuadas para describir la orientación de fragmentos de ADN inducida por campos eléctricos con intensidades de hasta 2KV/cm , aproximadamente. Soluciones válidas para campos eléctricos de mayor intensidad fueron obtenidas por Umazano y Bertolotto (2009, 2011) empleando el

método de diferencias finitas (MDF) para resolver numéricamente la ecuación de Fokker-Planck independiente del tiempo.

En el presente trabajo se extienden los procedimientos numéricos anteriormente implementados (Umazano y Bertolotto, 2009, 2011) y se procede a resolver la ecuación de Fokker-Planck dependiente del tiempo para campos eléctricos de intensidad arbitraria. Se calculan los transitorios de la función de distribución que tiene lugar al aplicar y suprimir un pulso de campo eléctrico rectangular sobre una solución de fragmentos de ADN descriptos con el modelo MTA. A efectos de estimar los errores de cálculo numérico se analizan algunos casos particulares en que la solución analítica exacta de la ecuación de Fokker-Planck es conocida.

2 TEORÍA

El sistema a estudiar es una solución diluida de fragmentos de ADN que se describen con el modelo MTA. La suposición de solución diluida permite omitir toda clase de interacción entre los fragmentos de ADN. La geometría de cada MTA se caracteriza por su arco de circunferencia de longitud S_0 , su radio de curvatura R y su ángulo de *bending* $2\gamma_0$. El MTA se dispone en el plano $X'Z'$ del sistema de coordenadas del cuerpo $O'X'Y'Z'$, cuyo origen O' coincide con el centro de masa del MTA.

Las propiedades eléctricas del modelo son su carga eléctrica q y su tensor polarizabilidad eléctrica $[\alpha^E]$, con elementos principales $\alpha_{x'x'}^E$, $\alpha_{y'y'}^E$ y $\alpha_{z'z'}^E$. Las propiedades hidrodinámicas del MTA están caracterizadas por su tensor de difusión rotacional $[R]$, con elementos principales $R_{x'x'}$, $R_{y'y'}$ y $R_{z'z'}$, y el tensor de difusión de acoplamiento traslación-rotación $[P]$, con elementos no nulos $P_{y'z'}$ y $P_{z'y'}$.

Consideramos que las moléculas se encuentran inicialmente orientadas al azar y que en cierto instante se aplica sobre la solución un pulso de campo eléctrico rectangular en la dirección del eje Z del sistema de coordenada del laboratorio.

En cada instante, la posición y orientación del MTA con respecto al sistema de coordenadas del laboratorio XYZ están dadas por las coordenadas x, y, z del origen del sistema de coordenadas del cuerpo y por los ángulos de Euler ϕ , θ y ψ .

Sea $f(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t)$, donde $\mathbf{r} = \langle x, y, z \rangle$ y $\mathbf{\Omega} = \langle \phi, \theta, \psi \rangle$, la función de distribución orientacional o densidad de probabilidad de encontrar una molécula con coordenadas entre $\langle \mathbf{r}, \mathbf{\Omega} \rangle$ y $\langle \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{\Omega} + d\mathbf{\Omega} \rangle$ en el instante t respecto del sistema del laboratorio. Para determinar $f(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t)$ debemos resolver la ecuación de Fokker-Planck del sistema. La misma viene dada por (Bertolotto, 2007)

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\sqrt{g}} \bar{\nabla}_{\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}} \cdot [\sqrt{g} \mathbf{J}(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t)], \quad (1)$$

donde $\bar{\nabla}_{\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}} = \langle \partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z, \partial/\partial \phi, \partial/\partial \theta, \partial/\partial \psi \rangle$, $g = \sin^2 \theta$ es el determinante del tensor métrico, y $\mathbf{J}(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t)$ es el vector corriente de probabilidad que se expresa en función de los momentos de deriva y difusión \mathbf{M}_1 y $[M_2]$, respectivamente, de la siguiente manera

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t) = \mathbf{M}_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t) - \frac{1}{2} [M_2] \bar{\nabla}_{\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}} f(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t). \quad (2)$$

La Ec.(1) se puede desarrollar empleando un sistema de coordenadas locales y posteriormente realizando la transformación al sistema de coordenadas del laboratorio. La deducción es algo extensa y los detalles de la misma son descriptos por Bertolotto (2007). Bajo la suposición de que el movimiento electroforético no alcanza a modificar apreciablemente la concentración espacial de moléculas en el tiempo en que se alcanza el equilibrio orientacional, por lo que la función de distribución resulta independiente de las coordenadas de posición, la ecuación de Fokker-Planck para el problema que nos concierne resulta (Bertolotto, 2007)

$$\left(Q_{\theta\theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + Q_{\psi\psi} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} + Q_{\psi\theta} \frac{\partial^2}{\partial \psi \partial \theta} + Q_{\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + Q_{\psi} \frac{\partial}{\partial \psi} + Q_{00} \right) f(\theta, \psi, t) = \frac{\partial f(\theta, \psi, t)}{\partial t}, \quad (3)$$

donde

$$Q_{\theta\theta} = (R_{x'x'} \cos^2 \psi + R_{y'y'} \sin^2 \psi),$$

$$Q_{\psi\psi} = (R_{x'x'} \sin^2 \psi \cot^2 \theta + R_{y'y'} \cos^2 \psi \cot^2 \theta + R_{z'z'}),$$

$$Q_{\psi\theta} = 2(R_{y'y'} - R_{x'x'}) \sin \psi \cos \psi \cot \theta,$$

$$Q_{\theta} = \cot \theta (R_{x'x'} \sin^2 \psi + R_{y'y'} \cos^2 \psi) - \frac{E^2}{k_B T} \cos \theta \sin \theta [(\alpha_{y'y'}^E - \alpha_{z'z'}^E) R_{x'x'} \cos^2 \psi - (\alpha_{z'z'}^E - \alpha_{x'x'}^E) R_{y'y'} \sin^2 \psi] + \frac{qE}{k_B T} P_{y'z'} \cos \theta \sin \psi,$$

$$Q_{\psi} = \frac{\cos \psi}{\sin^2 \theta} \left\{ \frac{E^2}{k_B T} [R_{z'z'} (\alpha_{y'y'}^E - \alpha_{x'x'}^E) \sin^2 \theta + R_{y'y'} (\alpha_{z'z'}^E - \alpha_{x'x'}^E) \cos^2 \theta + R_{x'x'} (\alpha_{y'y'}^E - \alpha_{z'z'}^E) \cos^2 \theta] \sin^2 \theta \sin \psi + \frac{Eq}{k_B T} \sin \theta (P_{y'z'} \cos^2 \theta - P_{z'y'}) + (R_{x'x'} - R_{y'y'}) \sin \psi (\cos^2 \theta + 1) \right\},$$

$$Q_{00} = -\frac{1}{\sin \theta} \left\{ \frac{qE}{k_B T} (P_{y'z'} - P_{z'y'}) \sin \psi \sin^2 \theta + \frac{E^2}{k_B T} R_{z'z'} (\alpha_{x'x'}^E - \alpha_{y'y'}^E) \sin^3 \theta (2 \cos^2 \psi - 1) + \frac{E^2}{k_B T} \sin \theta [R_{x'x'} (\alpha_{y'y'}^E - \alpha_{z'z'}^E) (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta \cos^2 \psi) R_{y'y'} (\alpha_{z'z'}^E - \alpha_{x'x'}^E) + (\sin^2 \theta \sin^2 \psi - \cos^2 \theta)] \right\}.$$

En las ecuaciones anteriores k_B es la constante de Boltzmann, E la intensidad del campo eléctrico aplicado y T la temperatura absoluta.

A partir de la Ec.(3) se observa que la función de distribución orientacional es independiente del ángulo ϕ . Esto se debe a que el campo eléctrico induce una simetría cilíndrica en el sistema alrededor del eje Z .

Por conveniencia, en este trabajo expresamos la función de distribución orientacional de la siguiente manera

$$f(\theta, \psi, t) = f^0 + f^E(\theta, \psi, t), \quad (4)$$

donde f^0 representa la función de distribución orientacional en el instante inicial, es decir antes de aplicar el campo eléctrico, y el término $f^E(\theta, \psi, t)$ representa las modificaciones en el instante t después de aplicado el mismo. Dado que inicialmente no había dirección preferencial en el espacio el término f^0 es simplemente una constante.

Reemplazando la Ec.(4) en la Ec.(3) se encuentra que la modificación $f^E(\theta, \psi, t)$ en la función de distribución orientacional satisface la siguiente ecuación diferencial

$$\hat{Q}f^E(\theta, \psi, t) = -Q_{00}f^0 + \frac{\partial f^E(\theta, \psi, t)}{\partial t}, \quad (5)$$

donde $\hat{Q} = Q_{\theta\theta} \partial^2 / \partial \theta^2 + Q_{\psi\psi} \partial^2 / \partial \psi^2 + Q_{\psi\theta} \partial^2 / \partial \psi \partial \theta + Q_{\theta} \partial / \partial \theta + Q_{\psi} \partial / \partial \psi + Q_{00}$.

3 PROCEDIMIENTOS NUMÉRICOS

Para determinar la función de distribución debemos básicamente resolver la Ec.(5) para determinar $f^E(\theta, \psi, t)$ y posteriormente reemplazar ésta en la Ec.(4). A tal efecto, empleamos el método de diferencias finitas (MDF). Empezamos aproximando derivada temporal presente en la Ec.(5) de la siguiente manera

$$\hat{Q}f^E(\theta, \psi, t_k) \approx -Q_{00}f^0 + \frac{1}{\Delta t} [f^E(\theta, \psi, t_k) - f^E(\theta, \psi, t_{k-1})]. \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

La ecuación anterior se resuelve iterativamente para determinar los valores que adopta la función $f^E(\theta, \psi, t_k)$ en el instante $t_k = t_{k-1} + \Delta t$ en función de los valores que adoptó esta misma función en el instante previo t_{k-1} . La condición inicial viene dada por $f^E(\theta, \psi, t_0) = f^0$, donde $t_0 = 0$ es el instante en que se aplica el pulso de campo eléctrico rectangular. Este procedimiento no sólo permite estudiar el crecimiento de la función de distribución hasta alcanzar el estado estacionario, sino también el transitorio que tiene lugar al suprimir el campo eléctrico. Para ello simplemente debemos continuar el proceso iterativo recién descrito y hacer $E = 0$ en las ecuaciones.

Siguiendo el MDF, para cada iteración temporal discretizamos el dominio de las variables angulares θ y ψ ; es decir, construimos una grilla de puntos discretos igualmente espaciados θ_l, ψ_m sobre el rango $0 \leq \theta \leq \pi$ y $0 \leq \psi \leq 2\pi$. Sea n_θ y n_ψ al número de puntos discretos de la grilla según las direcciones θ y ψ respectivamente. Cada punto interior de la grilla es generado por las relaciones

$$\begin{aligned} \theta_l &= \theta_{l-1} + \Delta\theta & l &= 1, 2, \dots, n_\theta - 2 \\ \psi_m &= \psi_{m-1} + \Delta\psi & m &= 1, 2, \dots, n_\psi - 2 \end{aligned}$$

con $\theta_0 = 0$, $\psi_0 = 0$, $\theta_{n_\theta-1} = \pi$ y $\psi_{n_\psi-1} = 2\pi$. Los espaciamentos entre puntos adyacentes de la grilla son $\Delta\theta = \pi / (n_\theta - 1)$ y $\Delta\psi = 2\pi / (n_\psi - 1)$.

Utilizando la aproximación de diferencia central se obtienen las siguientes aproximaciones para las derivadas de f^E respecto de las variables angulares evaluadas en los nodos de la grilla

$$\left. \frac{\partial f^E}{\partial \theta} \right|_{l,m,k} \approx \frac{f_{l+1,m,k}^E - f_{l-1,m,k}^E}{2\Delta\theta},$$

$$\left. \frac{\partial f^E}{\partial \psi} \right|_{l,m,k} \approx \frac{f_{l,m+1,k}^E - f_{l,m-1,k}^E}{2\Delta\psi},$$

$$\left. \frac{\partial^2 f^E}{\partial \theta^2} \right|_{l,m,k} \approx \frac{f_{l+1,m,k}^E - 2f_{l,m,k}^E + f_{l-1,m,k}^E}{\Delta\theta^2},$$

$$\left. \frac{\partial^2 f^E}{\partial \psi^2} \right|_{l,m,k} \approx \frac{f_{l,m+1,k}^E - 2f_{l,m,k}^E + f_{l,m-1,k}^E}{\Delta\psi^2},$$

$$\left. \frac{\partial^2 f^E}{\partial \psi \partial \theta} \right|_{l,m,k} \approx \frac{1}{2\Delta\theta\Delta\psi} (f_{l+1,m+1,k}^E + f_{l-1,m-1,k}^E + 2f_{l,m,k}^E - f_{l+1,m,k}^E - f_{l-1,m,k}^E - f_{l,m+1,k}^E - f_{l,m-1,k}^E),$$

donde los subíndices i, j, k , con $i = l, l \pm 1$ y $j = m, m \pm 1$, que acompañan a f^E significan que la función debe evaluarse en el punto θ_i, ψ_j y en el instante t_k . Emplearemos esta nomenclatura en el resto del trabajo.

Utilizando las aproximaciones anteriores para las derivadas, la Ec.(6) resulta

$$H_1 f_{l+1,m,k}^E + (H_2 - \Delta t^{-1} f_{l,m,k-1}^E) f_{l,m,k}^E + H_3 f_{l-1,m,k}^E + H_4 f_{l,m+1,k}^E + H_5 f_{l,m-1,k}^E + H_6 f_{l+1,m+1,k}^E + H_7 f_{l-1,m-1,k}^E = H_8 f^0 - \Delta t^{-1} f_{l,m,k-1}^E, \tag{7}$$

donde los H_i , con $i=1,2,\dots,8$, son coeficientes independientes del tiempo dados por la siguientes expresiones

$$H_1 = \left. \frac{Q_{\theta\theta}}{\Delta\theta^2} - \frac{Q_{\psi\theta}}{2\Delta\theta\Delta\psi} + \frac{Q_\theta}{2\Delta\theta} \right|_{l,m},$$

$$H_2 = - \left. \frac{2Q_{\theta\theta}}{\Delta\theta^2} - \frac{2Q_{\psi\psi}}{\Delta\psi^2} + \frac{Q_{\psi\theta}}{\Delta\theta\Delta\psi} + Q_{00} \right|_{l,m},$$

$$H_3 = \left. \frac{Q_{\theta\theta}}{\Delta\theta^2} - \frac{Q_{\psi\theta}}{2\Delta\theta\Delta\psi} - \frac{Q_\theta}{2\Delta\theta} \right|_{l,m},$$

$$H_4 = \left. \frac{Q_{\psi\psi}}{\Delta\psi^2} - \frac{Q_{\psi\theta}}{2\Delta\theta\Delta\psi} + \frac{Q_\psi}{2\Delta\psi} \right|_{l,m},$$

$$H_5 = \left. \frac{Q_{\psi\psi}}{\Delta\psi^2} - \frac{Q_{\psi\theta}}{2\Delta\theta\Delta\psi} - \frac{Q_\psi}{2\Delta\psi} \right|_{l,m},$$

$$H_6 = \frac{Q_{\psi\theta}}{2\Delta\theta\Delta\psi} \Big|_{l,m},$$

$$H_7 = H_6,$$

$$H_8 = -Q_{00} \Big|_{l,m}.$$

Al variar l desde uno hasta $n_\theta - 2$ y m desde uno hasta $n_\psi - 2$, la Ec.(7) genera un conjunto de $(n_\theta - 2) \times (n_\psi - 2)$ ecuaciones lineales para los $n_\theta \times n_\psi$ valores que adopta la función f^E en los puntos de la grilla.

Un conjunto de ecuaciones adicionales se obtienen al aplicar las condiciones de contorno. Para nuestro problema requerimos que en cada instante t_k la densidad de probabilidad f y la componente J_ψ del vector corriente de probabilidad sean funciones periódicas en ψ con período 2π , mientras que para la variable θ aplicamos condiciones de tipo reflexivas, es decir requerimos que la componente J_θ del vector corriente de probabilidad se anule en los extremos $\theta = 0$ y $\theta = \pi$. La periodicidad de f y J_ψ conducen, respectivamente, a las siguientes relaciones

$$f_{l,0,k}^E - f_{l,n_\psi-1,k}^E = 0 \quad l = 0, 1, 2, \dots, n_\theta - 1, \tag{8}$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\Delta\psi} [R_{y'y'} + R_{z'z'} + (R_{y'y'} - R_{z'z'}) \cos(2\theta)] (f_{l,-1,k}^E - f_{l,1,k}^E - f_{l,n_\psi-2,k}^E + f_{l,n_\psi,k}^E) \\ & + \frac{qE}{k_B T} [P_{z'y'} \sin^2 \theta - P_{y'z'} \cos^2 \theta] \sin \theta (f_{l,0,k}^E - f_{l,n_\psi-1,k}^E) = 0 \quad l = 0, 1, \dots, n_\theta - 1 \end{aligned} \tag{9}$$

Mientras que la nulidad de J_θ en $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ implican que se satisfagan, respectivamente, las siguientes igualdades

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Delta\theta} [(R_{x'x'} + R_{y'y'}) + (R_{x'x'} - R_{y'y'}) \cos(2\psi)] f_{1,m,k}^E - \left\{ \frac{1}{\Delta\theta} [(R_{x'x'} + R_{y'y'}) + (R_{x'x'} - R_{y'y'}) \cos(2\psi)] \right. \\ & \left. - \frac{2qE}{k_B T} P_{y'z'} \sin \psi \right\} f_{0,m,k}^E = - \frac{2qE}{k_B T} P_{y'z'} \sin \psi \quad m = 0, 1, 2, \dots, n_\psi - 1 \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{\Delta\theta} [(R_{x'x'} + R_{y'y'}) + (R_{x'x'} - R_{y'y'}) \cos(2\psi)] f_{n_\theta-2,m,k}^E + \left\{ \frac{1}{\Delta\theta} [(R_{x'x'} + R_{y'y'}) + (R_{x'x'} - R_{y'y'}) \cos(2\psi)] \right. \\ & \left. - \frac{2qE}{k_B T} P_{y'z'} \sin \psi \right\} f_{n_\theta-1,m,k}^E = \frac{2qE}{k_B T} P_{y'z'} \sin \psi \quad m = 0, 1, 2, \dots, n_\psi - 1 \end{aligned} \tag{11}$$

En la deducción de las Ecs.(10) y (11) se han reemplazado las derivadas respecto a θ con la aproximación de diferencia hacia adelante y hacia atrás respectivamente, en vez de emplear

diferencia central. Además, en dichas deducciones se ha recurrido a la independencia de f^E con respecto a la variable ψ en las regiones $\theta = 0$ y $\theta = \pi$. Esto último se debe a que para los valores extremos de θ las rotaciones en ψ corresponden a giros alrededor de la dirección del campo eléctrico y a la simetría azimutal del sistema respecto a esta dirección.

Observemos que en la Ec.(9) hemos introducido puntos de la grilla que son ficticios, en el sentido que no pertenecen al dominio del problema. Los puntos ficticios corresponden a ensanchamientos de la grilla hacia puntos con coordenadas $\psi = \psi_0 - \Delta\psi$ y $\psi = \psi_{n_\psi-1} + \Delta\psi$ donde la función adopta valores $f_{l,-1,k}^E$ y $f_{l,n_\psi,k}^E$. Al incorporar los puntos ficticios, la Ec.(7) aporta ahora $(n_\theta - 2) \times n_\psi$ ecuaciones que se generan haciendo $l = 1, 2, \dots, n_\theta - 2$ y $m = 0, 1, 2, \dots, n_\psi - 1$. Nuestro problema consiste en resolver el conjunto de $n_\theta \times (n_\psi + 2)$ ecuaciones generadas por las Ecs.(7) a (11) con $n_\theta \times (n_\psi + 2)$ incógnitas constituidas por los valores $f_{l,m,k}^E$ que adopta la función en el instante t_k . Hecho esto, los valores en los puntos ficticios son descartados porque no tienen significado físico alguno.

Finalmente, la función de distribución orientacional que se obtiene se normaliza para que la probabilidad de encontrar una partícula en cualquier orientación, en un instante dado, sea igual a uno; es decir

$$f_N(\theta, \psi, t) = \frac{f^0 + f^E(\theta, \psi, t)}{2\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi [f^0 + f^E(\theta, \psi, t)] \sin\theta d\theta d\psi}, \quad (12)$$

donde $f_N(\theta, \psi, t)$ representa la función de distribución orientacional normalizada.

La integral presente en la Ec.(12) se resuelve numéricamente utilizando la regla del trapecio.

Dado que el valor de f^0 está definido a excepción de una constante de normalización, al momento de realizar los cálculos elegimos arbitrariamente $f^0 = 1$.

4 RESULTADOS

Todos los cálculos se realizaron empleando el software MATLAB 7.12.0. Se empleó una grilla con $n_\theta = 91$ y $n_\psi = 91$ puntos según las direcciones θ y ψ respectivamente, y un incremento de tiempo $\Delta t = 0.2 \mu s$. Los parámetros eléctricos e hidrodinámicos utilizados son característicos de fragmentos de ADN de 600 Å de longitud de arco (Bertolotto et al. 2010) y se asignó a la temperatura el valor 293 K.

Se consideraron dos casos: campos eléctricos de intensidad relativamente baja ($E = 2 \text{ KV/cm}$) y campos eléctricos de intensidad relativamente alta ($E = 20 \text{ KV/cm}$). En todos los casos se consideraron pulsos de campo eléctrico rectangular con una duración de $20 \mu s$. La ecuación de Fokker-Planck se integró desde el momento en que se aplica el campo eléctrico y hasta $20 \mu s$ después de suprimido el mismo. La duración del pulso de campo eléctrico rectangular, así como el período que continúa a la supresión del mismo, se eligieron suficientemente largos como para que el sistema alcance en este tiempo un estado orientacional de carácter estacionario.

La Figura 1 muestra los valores de la función de distribución orientacional en diferentes instantes de tiempo obtenidas con el MDF para un campo eléctrico de intensidad

$E = 2 \text{ KV/cm}$. Los instantes de tiempo elegidos para esta ilustración, al igual que para las siguientes, describen el comportamiento típico del sistema. Inicialmente las moléculas están orientadas al azar, por lo que la función de distribución orientacional en $t = 0 \mu\text{s}$ es independiente de los ángulos θ y ψ . Después de aplicado el campo eléctrico las moléculas comienzan a orientarse preferencialmente, situación que se aprecia en la Figura 1a, donde se muestra la función de distribución orientacional en $t = 2 \mu\text{s}$. La Figura 1b muestra los resultados una vez que el sistema ha alcanzado el estado estacionario ($t = 20 \mu\text{s}$). Finalmente, después de eliminar el campo eléctrico las moléculas comienzan a desorientarse (Figura 1c) hasta alcanzar un nuevo estado estacionario con una distribución de orientaciones aleatoria (Figura 1d). En la Figura 1b se muestran juntos los resultados obtenidos con el MDF y con el método de perturbaciones (MP) desarrollado por Bertolotto et al. (2004) para resolver la ecuación de Fokker-Planck estacionaria. La diferencia relativa porcentual entre ambos cálculos varía para diferentes ángulos y su valor máximo es igual a 1,5 %, aproximadamente.

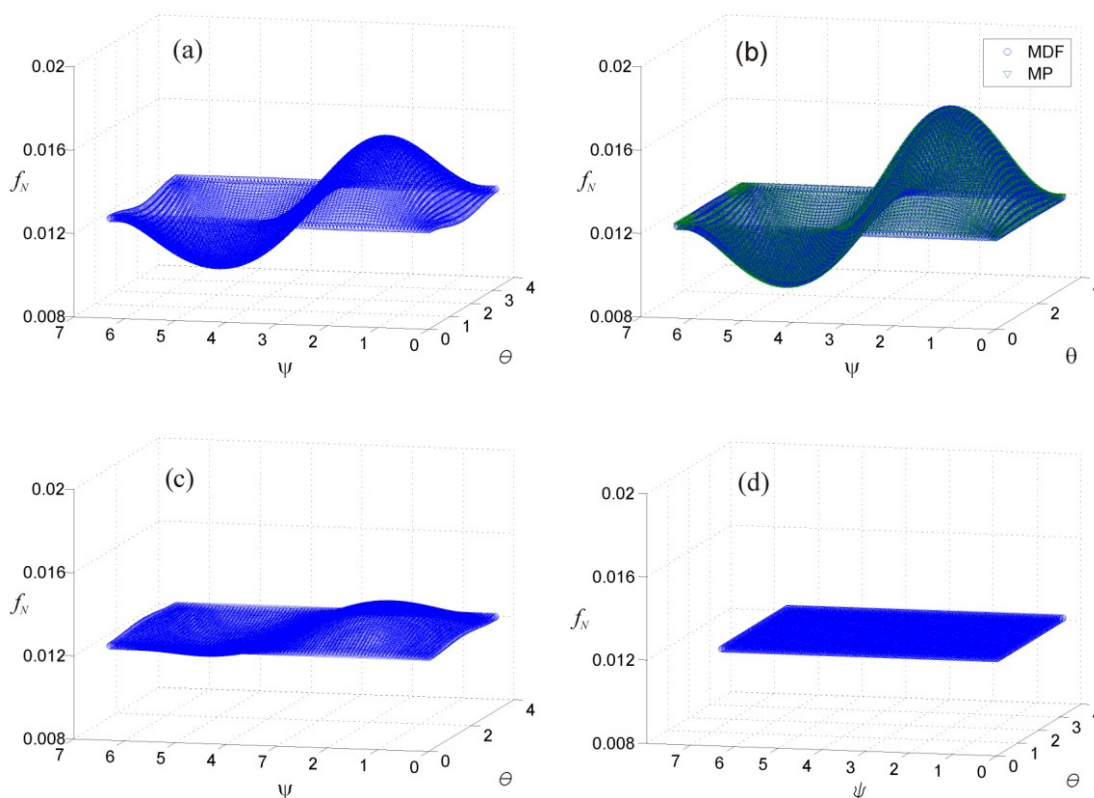


Figura 1: Función de distribución orientacional en diferentes instantes de tiempo para $E = 2 \text{ KV/cm}$. El campo eléctrico se aplica en $t = 0 \mu\text{s}$ y se suprime en $t = 20 \mu\text{s}$. (a) Valores calculados con el MDF (\bar{f}) para $t = 2 \mu\text{s}$. (b) Valores calculados con el MDF (\bar{f}) y con el MP (\bar{J}) para $t = 20 \mu\text{s}$. (c) Valores calculados con el MDF (\bar{f}) para $t = 20.2 \mu\text{s}$. (d) Valores calculados con el MDF (\bar{f}) para $t = 40 \mu\text{s}$.

En la Figura 2 se muestra la evolución temporal de la función de distribución orientacional para un campo eléctrico de intensidad $E = 20 \text{ KV/cm}$. Estos resultados, obtenidos con el MDF, no son contrastables con los correspondientes del desarrollo en perturbaciones dado que éste último es una buena aproximación solamente para campos eléctricos de baja intensidad. En las Figura 1 y 2 se observa que para campos eléctricos de baja intensidad la densidad probabilidad de encontrar una molécula es mayor para ángulos θ y ψ próximos a $\pi/2$,

mientras que para campos eléctricos altos la densidad de probabilidad es mayor para ψ próximo a $\pi/4$ y θ próximo a $\pi/4$ o $3\pi/4$.

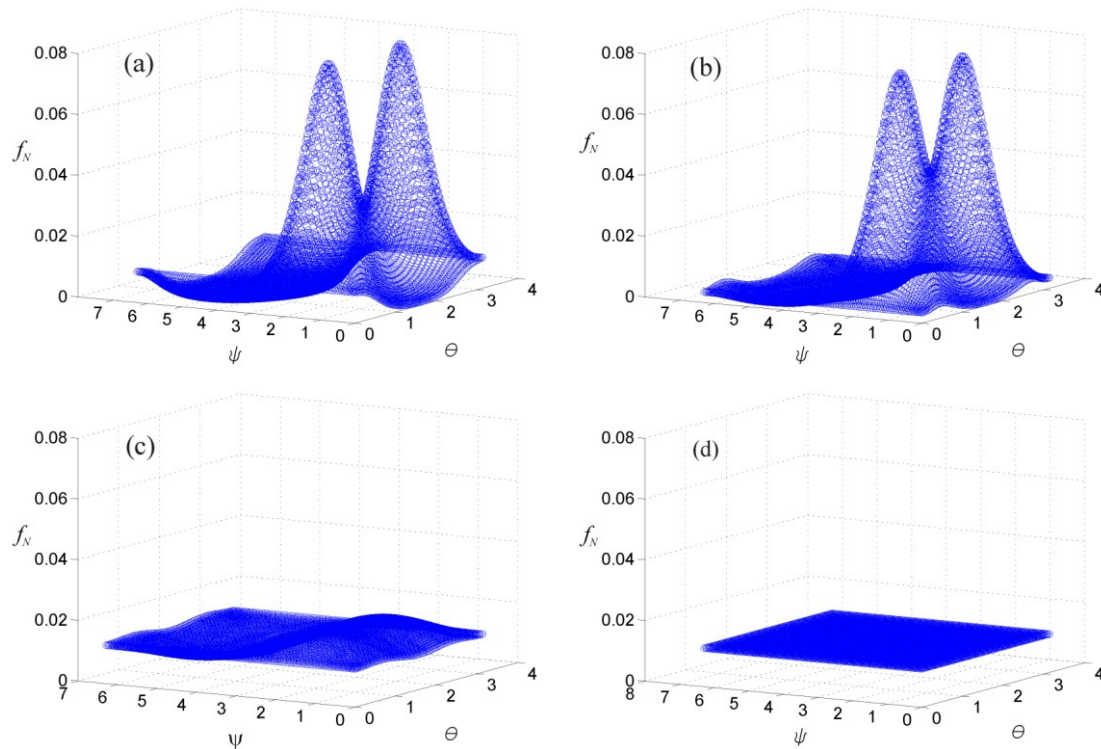


Figura 2: Función de distribución orientacional en diferentes instantes de tiempo para $E = 20 \text{ KV/cm}$. El campo eléctrico se aplica en $t = 0 \mu\text{s}$ y se suprime en $t = 20 \mu\text{s}$. (a) Valores calculados con el MDF ($\bar{\Gamma}$) para $t = 2 \mu\text{s}$. (b) Valores calculados con el MDF ($\bar{\Gamma}$) y con el MP (\check{J}) para $t = 20 \mu\text{s}$. (c) Valores calculados con el MDF ($\bar{\Gamma}$) para $t = 20.2 \mu\text{s}$. (d) Valores calculados con el MDF ($\bar{\Gamma}$) para $t = 40 \mu\text{s}$.

A fin de estimar error de cálculo numérico cometido con el MDF se resolvió el caso particular en el que las moléculas poseen simetría cilíndrica y son eléctricamente neutras ($q = 0$). Los resultados se muestran en las Figuras 3 y 4 para campos eléctricos de intensidad $E = 2 \text{ KV/cm}$ y $E = 20 \text{ KV/cm}$, respectivamente. En este caso, donde las moléculas se consideran con carga cero, la función de distribución orientacional en el estado estacionario se sabe es la función de distribución de Boltzmann (FDB). Las Figuras 3b y 4b muestran la coincidencia entre la solución numérica de la ecuación de Fokker-Planck y la solución analítica dada por la FDB, siendo el error relativo porcentual máximo aproximadamente igual al 1%. A su vez, debido a la simetría cilíndrica aquí considerada, al suprimir el campo eléctrico las propiedades electro-ópticas, tal como el dichroísmo eléctrico, deben decaer mono-exponencialmente (Fredericq y Houssier, 1973) con un tiempo de relajación $\tau = 1/(6R_{x'x'}) = 1/(6R_{y'y'})$. Empleando la función de distribución orientacional obtenida con el MDF para calcular el dichroísmo eléctrico se encontró que las curvas de decaimiento del mismo son del tipo mono-exponencial, con un error relativo porcentual que depende del tiempo y que alcanza un valor máximo para los casos analizados igual a 5%, aproximadamente.

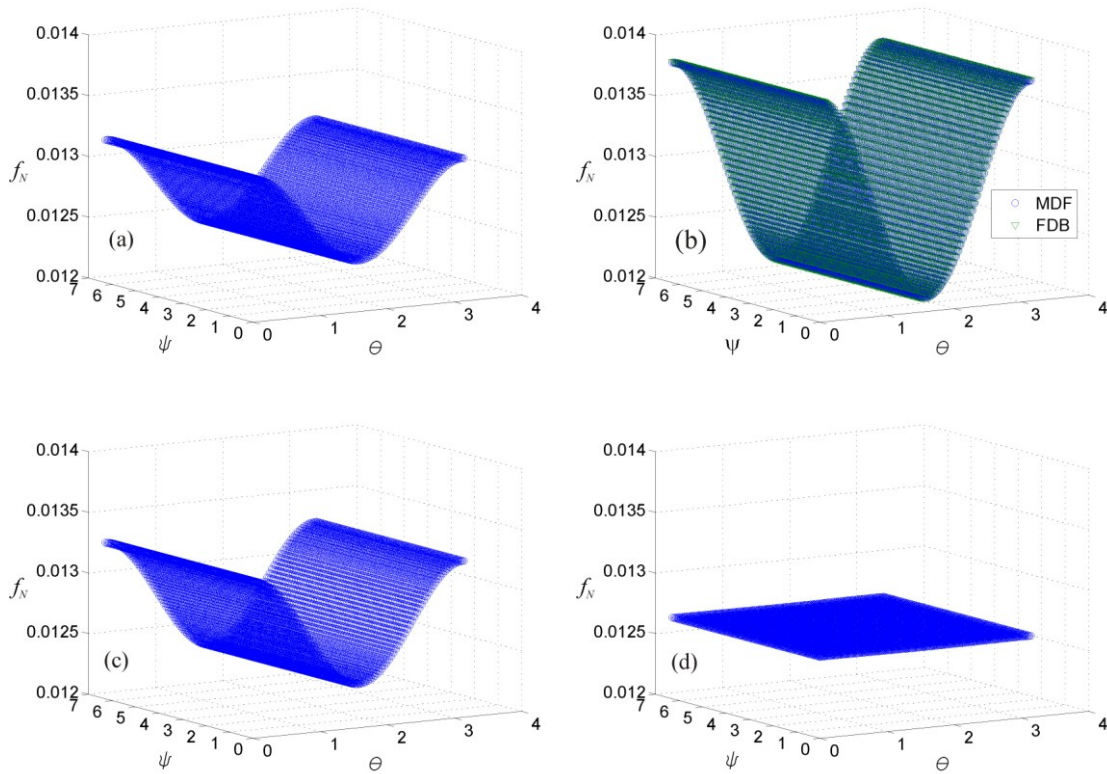
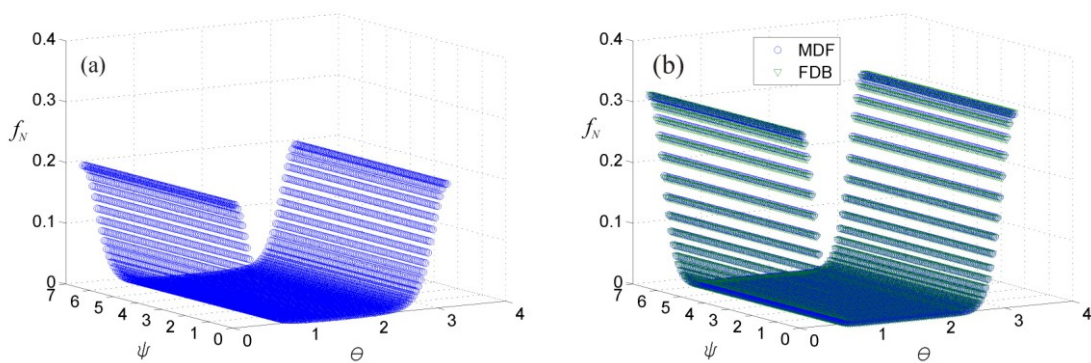


Figura 3: Función de distribución orientacional en diferentes instantes de tiempo para el caso particular de moléculas con simetría cilíndrica, eléctricamente neutras y un campo eléctrico de intensidad $E = 2 \text{ KV/cm}$. El campo eléctrico se aplica en $t = 0 \mu\text{s}$ y se suprime en $t = 20 \mu\text{s}$. (a) Valores calculados con el MDF (\bar{f}) para $t = 2 \mu\text{s}$. (b) Valores calculados con el MDF (\bar{f}) y con la FDB (\bar{J}) para $t = 20 \mu\text{s}$. (c) Valores calculados con el MDF (\bar{f}) para $t = 20.2 \mu\text{s}$. (d) Valores calculados con el MDF (\bar{f}) para $t = 40 \mu\text{s}$.



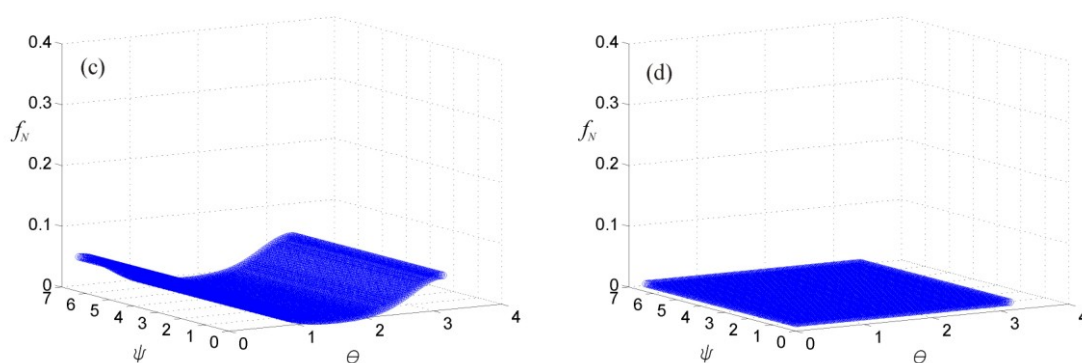


Figura 4: Función de distribución orientacional en diferentes instantes de tiempo para el caso particular de moléculas con simetría cilíndrica, eléctricamente neutras y un campo eléctrico de intensidad $E = 2 \text{ KV/cm}$. El campo eléctrico se aplica en $t = 0 \mu\text{s}$ y se suprime en $t = 20 \mu\text{s}$. (a) Valores calculados con el MDF (\bar{f}) para $t = 2 \mu\text{s}$. (b) Valores calculados con el MDF (\bar{f}) y con la FDB (\bar{J}) para $t = 20 \mu\text{s}$. (c) Valores calculados con el MDF (\bar{f}) para $t = 20.2 \mu\text{s}$. (d) Valores calculados con el MDF (\bar{f}) para $t = 40 \mu\text{s}$.

3 CONCLUSIONES

Se implementó el MDF para resolver la ecuación de Fokker-Planck dependiente del tiempo a fin de conocer la función de distribución orientacional de fragmentos ADN en presencia de un campo eléctrico. Se caracterizaron las propiedades físicas de los fragmentos de ADN con el modelo MTA y se consideró al sistema inmerso en una solución salina. Se resolvió la ecuación de Fokker-Planck para estudiar tanto el transitorio de la función de distribución que tiene lugar al aplicar un pulso de campo eléctrico rectangular, así como aquel que ocurre después de suprimir el mismo. El trabajo constituye un avance respecto de trabajos anteriores donde se había tratado con el problema únicamente en el estado estacionario, o incluido los transitorios en la aproximación de campos eléctricos de baja intensidad (hasta $E = 2 \text{ KV/cm}$, aproximadamente).

Los errores de cálculo numérico fueron estimados para algunos casos particulares en que la solución analítica de la ecuación de Fokker-Planck es una función conocida. Se encontró que el error relativo porcentual en el estado estacionario oscila entre el 1 y 2 %. Además, empleando los resultados numéricos obtenidos de la función de distribución se analizaron los transitorios del diroísmo eléctrico para algunos casos particulares y se obtuvieron acuerdos cuantitativos con las expresiones analíticas válidas en esos casos, con una diferencia porcentual de hasta el 5 %, aproximadamente.

Se espera en un futuro poder aumentar la precisión del presente cálculo de la función de distribución y sobre esta base extenderse en el estudio de las propiedades electro-ópticas de fragmentos de ADN.

AGRADECIMIENTOS

J. P. Umazano es Becario Postdoctoral del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y quiere expresar su agradecimiento a esta institución.

REFERENCIAS

Antosiewicz, M., y Porschke, D., Effects of hydrodynamic coupling on electro-optical

- transients. *Journal of Physical Chemistry B*, 113:13988-13992, 2009.
- Bertolotto, J. A., Roston, G. B., y Ascheri, M. E., Electro-optical properties of DNA. *Progress in Colloids and Polymer Science*, 128:25–29, 2004.
- Bertolotto, J. A., Electric birefringence and dichroism of DNA fragments in aqueous solution. *Physica A*, 373:29–42, 2007.
- Bertolotto, J. A., Corral, G. M., Farias de La Torre, E. M., y Roston, G. B., Electric dichroism transients of aqueous solutions of DNA. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22:494101, 2010.
- Brenner, H., The Stokes resistance of an arbitrary particle—II: An extension. *Chemical Engineering Science*, 19:599–629, 1964.
- Fredericq, E., y Houssier, C., *Electric and dichroism and electric birefringence*. Claredon Press, 1973.
- Porschke, D., DNA double helices with positive electric dichroism and permanent dipole moments: non-symmetric charge distribution and “frozen” configurations. *Biophysical Chemistry*, 49:127-139, 1994.
- Porschke, D., y Antosiewicz, M., Strong effect of hydrodynamic coupling on the electric dichroism of bent rods. *Journal of Physical Chemistry*, 109:1034-1038, 2005.
- Umazano, J. P., y Bertolotto, J. A., Influence of hydrodynamic coupling on the electric linear dichroism of DNA fragments. *Journal of Chemical Physics*, 134:125107, 2011.
- Umazano, J. P., y Bertolotto, J. A., Resolución de la ecuación de Fokker-Planck por el método de diferencias finitas. *Mecánica Computacional*, 28:2509-2519, 2009.
- Weers, L. Y., y Stellwagen, N.C., DNA persistence length revisited. *Biopolymers*, 61:261-275, 2002.