

# CÁLCULO DE LA POLARIZABILIDAD ÓPTICA DE FRAGMENTOS DE ADN CON EL MÉTODO DE LOS DIPOLOS PUNTUALES ACOPLADOS

J. A. Bertolotto\*, J. P. Umazano, G. L. Ferri

*Departamento de Física - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales – Universidad Nacional de La Pampa  
Uruguay 151 – (6300) - Santa Rosa (LP) -Argentina.  
e-mail: jbertolotto@exactas.unlpam.edu.ar*

La anisotropía de polarizabilidad óptica para fragmentos de ADN ha sido medida experimentalmente por Stellwagen. En este trabajo se desarrolla un método teórico que permite ajustar los resultados experimentales de la misma. El método se basa en la aproximación de dipolos puntuales acoplados. Dicha aproximación consiste en reemplazar a la molécula por un conjunto de esferas interactuantes, cada una de las cuales se comporta como un dipolo puntual en presencia de un campo eléctrico externo. Por razones de simplicidad se ha considerado al campo externo homogéneo, condición que restringe la aplicación del método al caso de fragmentos pequeños en relación a la longitud de onda de la luz polarizada.

The anisotropy of optical polarizability for ADN fragments has been experimentally measured by Stellwagen. In this work it is developed a theoretical method which allows adjust its experimental results. The method is based on the approximation of punctual coupled dipoles. This approximation consists in replacing the molecule by an aggregate of interactive spheres, each one of them behaves itself as a punctual dipole in presence of an external electric field. Because of simplicity, the external field is considered homogeneous, condition that restrains the application of method to the case of fragments small compared to the wavelength of the polarized light.

## I. INTRODUCCIÓN

La teoría electro-óptica de birrefringencia eléctrica de soluciones de macromoléculas permite determinar, entre otros parámetros físicos, la polarizabilidad óptica de las mismas. El procedimiento experimental consiste en aplicar a la solución en estudio, un campo eléctrico con forma de pulso rectangular. La interacción entre las moléculas polarizables con este campo eléctrico induce en ellas una orientación preferencial en la dirección del mismo y la solución se vuelve birrefringente. Si la duración del pulso se elige adecuadamente se llega a un estado estacionario, con un valor de birrefringencia eléctrica  $\Delta n$  que para moléculas con simetría cilíndrica depende de la anisotropía de la polarizabilidad óptica de las mismas, esto es:  $\alpha_{\parallel}^o - \alpha_{\perp}^o$ , donde  $\alpha_{\parallel}^o$  y  $\alpha_{\perp}^o$  son la polarizabilidades ópticas paralela y perpendicular al eje de la molécula respectivamente.

La anisotropía de polarizabilidad óptica de fragmentos de ADN en solución acuosa, para distintas longitudes de cadena, fue obtenida por Stellwagen<sup>(1)</sup> empleando medidas de birrefringencia eléctrica versus  $1/E$ , donde  $E$  es el campo eléctrico, y extrapolando a  $1/E \rightarrow 0$ .

En este trabajo se aplica un modelo para representar fragmentos de ADN de corta longitud ( $< 500 \text{ \AA}$ ) y se desarrolla la teoría que permite ajustar los resultados experimentales de Stellwagen de la anisotropía de la polarizabilidad óptica en función de la longitud de las moléculas.

Se considera a la molécula cilíndrica, de radio  $R$ , como si fuera una sucesión de esferas del mismo radio en contacto, y se utiliza el método de los dipolos puntuales acoplados<sup>(2)</sup> (DPA) para calcular las

polarizabilidades ópticas. Dicho método considera que en cada esfera se induce un dipolo eléctrico puntual, situado en el centro de la misma, el cual interactúa con los dipolos inducidos en las otras esferas.

Para representar la anisotropía óptica del ADN, las constantes dieléctricas de las esferas ( $\epsilon_{\parallel}$  y  $\epsilon_{\perp}$ ) se calculan empleando los resultados de un trabajo previo, publicado en esta misma revista por Bertolotto y otros<sup>(3)</sup>, donde obtienen los valores de las polarizabilidades ópticas  $\alpha_{\parallel}^o$  y  $\alpha_{\perp}^o$  a través de mediciones de birrefringencia eléctrica de saturación a campo eléctrico elevado y del incremento del índice de refracción de la solución respecto del solvente.

En el estudio se considera que el campo eléctrico de la luz es homogéneo, es decir, que posee la misma intensidad sobre todas las esferas. Dicha aproximación es válida siempre que los fragmentos sean pequeños respecto de la longitud de onda. Además, en estas condiciones los dipolos inducidos en las esferas oscilan en fase con el campo eléctrico, lo que permite independizarse de la dependencia temporal de los mismos y considerar al problema como estático.

En el presente trabajo, antes de aplicar el método DPA a un sistema de varias esferas, se justifica su utilización mediante un análisis del problema de dos esferas. En este caso se puede obtener, mediante la resolución de la ecuación de Laplace en coordenadas biesféricas<sup>(4),(5)</sup>, un desarrollo en serie para el momento dipolar inducido y por lo tanto para la polarizabilidad óptica del sistema. La comparación entre los resultados obtenidos mediante el método DPA y mediante la resolución de la ecuación de Laplace permite estimar el grado de aproximación que se realiza al reemplazar las esferas por dipolos puntuales interactuantes. Los valores de polarizabilidad del sistema de dos esferas, obtenidos

mediante la ecuación de Laplace serán presentados omitiendo la resolución de la misma\*.

## II. TEORÍA

### Cálculo de las polarizabilidades ópticas $\alpha_{||}^o$ y $\alpha_{\perp}^o$

Las moléculas tipo varilla cilíndrica se representan mediante una sucesión de esferas del mismo radio  $R$  que el cilindro, ver Figura 1.

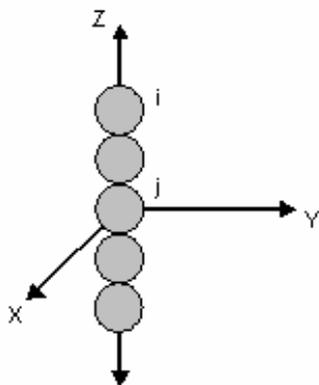


Figura 1: cadena de esferas que representan una molécula lineal cilíndrica

Para el cálculo de la polarizabilidad óptica se utiliza el método DPA. El mismo se basa en considerar que el campo externo induce dipolos en todas las esferas. A su vez los dipolos producen un campo adicional que contribuye a la polarización. El momento dipolar inducido en la esfera  $i$  viene dado por:

$$\vec{\mu}_i = \vec{\alpha} \vec{E}_i \quad (1)$$

donde  $\vec{E}_i$  es el campo eléctrico sobre la esfera  $i$  y  $\vec{\alpha}$  es el tensor polarizabilidad óptica de la misma el cual se escribe de la siguiente manera:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{||} \end{pmatrix} \quad (2)$$

El tensor polarizabilidad óptica se supone es el mismo para todas las esferas. Los elementos de dicho tensor se relacionan con las constantes dieléctricas de las esferas y el medio a través de:

$$\alpha_{||} = \frac{(\varepsilon_{i||} - \varepsilon_e)}{(\varepsilon_{i||} + 2\varepsilon_e)} R^3 \quad \alpha_{\perp} = \frac{(\varepsilon_{i\perp} - \varepsilon_e)}{(\varepsilon_{i\perp} + 2\varepsilon_e)} R^3 \quad (3)$$

donde  $\varepsilon_{i||}$  y  $\varepsilon_{i\perp}$  son las constantes dieléctricas de las esferas en las direcciones paralela y perpendicular al eje

del cilindro respectivamente y  $\varepsilon_e$  la constante dieléctrica del medio.

El campo eléctrico sobre la esfera  $i$  es la superposición del campo eléctrico externo y de los campos debidos a los dipolos inducidos en todas las otras esferas. El mismo viene dado por:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_0 + \sum_{j \neq i} \vec{E}_{ji} \quad (4)$$

siendo  $\vec{E}_0$  el campo externo y

$$\vec{E}_{ji} = \frac{3\hat{n}_{ji}(\vec{\mu}_j \cdot \hat{n}_{ji}) - \vec{\mu}_j}{d_{ji}^3} \quad (5)$$

donde  $d_{ji} = |\vec{x}_j - \vec{x}_i|$  es la distancia entre los centros  $i, j$  y  $\hat{n}_{ji}$  es el versor dirigido desde el centro  $j$  hacia el  $i$ .

El momento dipolar total inducido en la varilla es la suma de los momentos individuales de cada esfera y se relaciona con el campo externo mediante la expresión:

$$\vec{\mu} = \vec{\alpha}^o \vec{E}_0 \quad (6)$$

donde  $\vec{\alpha}^o$  es la polarizabilidad óptica del sistema.

### Orientación paralela.

Aquí se considera que la dirección del campo externo es paralela al eje de simetría del sistema de esferas (eje  $z$ ), esto es  $\vec{E}_0 = E_0 \hat{k}$ .

Para estudiar el efecto que tiene el campo debido a la polarización de una esfera  $j$  sobre otra  $i$  se escoge el origen del sistema de coordenadas en el centro de la esfera  $j$ . Teniendo en cuenta que:

$$\hat{n}_{ji} = \hat{k}$$

y

$$\vec{\mu}_j = \frac{1}{d_{ji}^3} (\mu_{jx} \hat{i} + \mu_{jy} \hat{j} + \mu_{jz} \hat{k})$$

la expresión (5) resulta:

$$E_{jix} \hat{i} + E_{jij} \hat{j} + E_{jiz} \hat{k} = \frac{1}{d_{ji}^3} (-\mu_{jx} \hat{i} - \mu_{jy} \hat{j} + \mu_{jz} \hat{k}) \quad (7)$$

Y si en esta última se reemplazan las componentes de  $\vec{\mu}_j$  obtenidas al reemplazar la expresión (4) en (1) se obtiene:

$$E_{jix} \hat{i} + E_{jij} \hat{j} + E_{jiz} \hat{k} = \alpha_{||} \left[ -E_{jix} \hat{i} - E_{jij} \hat{j} + 2(E_0 + E_{ijz}) \hat{k} \right] \quad (8)$$

\* El lector interesado consultar a los autores.

La expresión (8) es válida para dos esferas cualesquiera del sistema. Si N es el número de esferas, esta expresión determina un sistema de 3N ecuaciones con 3N incógnitas para las componentes de los campos  $\vec{E}_{ji}$ , las cuales quedan determinadas en función de  $E_0$ . Una vez halladas dichas componentes, se conoce por medio de la expresión (4) el campo total sobre cada esfera. Entonces se puede obtener el elemento  $\alpha_{||}^o$  del tensor polarizabilidad óptica de la molécula a partir del momento dipolar total:

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i = \vec{\alpha}_{||} \sum_i \vec{E}_i$$

que por (2) resulta:

$$\vec{\mu} = \alpha_{||} \sum_i (E_0 + \sum_{j \neq i} E_{ji}) \hat{k} = \alpha_{||}^o E_0 \hat{k} \quad (9)$$

donde se tiene en cuenta que  $\vec{E}_{ji}$  es proporcional a  $\vec{E}_0$ .

### Orientación perpendicular.

Ahora se considera el caso en que la dirección del campo eléctrico aplicado es perpendicular al eje de simetría del sistema de esferas. El campo se escribe  $\vec{E}_0 = E_0 \hat{i}$ .

El cálculo de los campos  $\vec{E}_{ji}$  se realiza de manera semejante a lo hecho en el caso de orientación paralela. De esta manera resulta:

$$E_{jix} \hat{i} + E_{jiy} \hat{j} + E_{jiz} \hat{k} = \alpha_{\perp} \sum_{i \neq j} \left[ -(E_0 + E_{ijz}) \hat{i} - E_{ijy} \hat{j} + 2E_{ijz} \hat{k} \right] \quad (10)$$

La expresión (10) es un sistema de 3N ecuaciones para las componentes de los campos  $\vec{E}_{ji}$  en el caso de orientación perpendicular. Al igual que en el caso de orientación paralela, una vez obtenidos los campos  $\vec{E}_{ji}$  el elemento  $\alpha_{\perp}^o$  del tensor polarizabilidad óptica de la molécula se obtiene a partir de un razonamiento semejante al que conduce a la expresión (9) para orientación paralela.

### III. RESULTADOS

En el caso de un sistema de dos esferas los valores de polarizabilidad, obtenidos mediante el método DPA y mediante la resolución de la ecuación de Laplace, se ilustran en las Figuras 2 y 3, donde se aprecia la diferencia entre ambos métodos a medida que se acercan las esferas. Los parámetros utilizados en el cálculo son los mismos que se indican posteriormente para el caso de fragmentos de ADN.

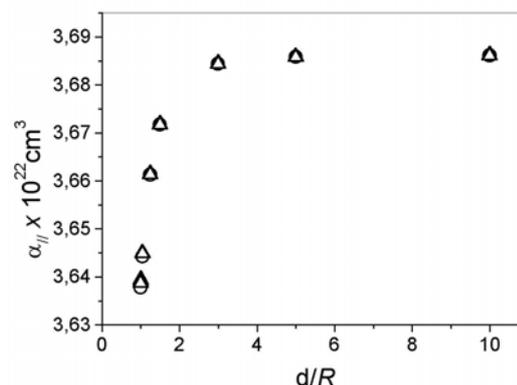


Figura 2: polarizabilidad óptica paralela para un sistema de dos esferas en función de la relación d/R, donde d es la separación entre esferas y R el radio de las mismas.

O: aproximación dipolar.  $\Delta$ : ecuación de Laplace

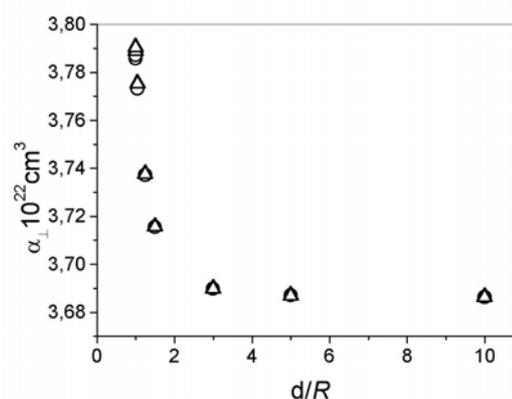


Figura 3: polarizabilidad óptica perpendicular para un sistema de dos esferas en función de la relación d/R, donde d es la separación entre esferas y R el radio de las mismas.

O: aproximación dipolar.  $\Delta$ : ecuación de Laplace

Ahora se considera el caso de moléculas cilíndricas, las cuales corresponden particularmente a fragmentos de ADN. En el modelo molecular de cadena de esferas, la anisotropía óptica del ADN se representa mediante la anisotropía de la constante dieléctrica de cada esfera. Para determinar las constantes dieléctricas en las direcciones paralela  $\epsilon_{||}$  y perpendicular  $\epsilon_{\perp}$  al eje del cilindro se emplean los valores  $\alpha_{||}^o = 1.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$  y  $\alpha_{\perp}^o = 1.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$  obtenidos en la referencia (2) para el caso de un fragmento recto de ADN de 1350 Å de longitud. Los valores calculados son los siguientes:  $\epsilon_{||} = 2.52$  y  $\epsilon_{\perp} = 2.77$ . El radio de la molécula de ADN hidratada se considera de 12 Å y la constante dieléctrica del medio utilizada es  $\epsilon_e = 1.69$ .

Para completar el cálculo de las polarizabilidades ópticas, el único parámetro que resta conocer es el número de esferas, el cual dependerá de la longitud de los fragmentos a modelar. A continuación se presentan

los resultados obtenidos mediante el método descrito en la sección anterior.

Tabla 1  
Valores de polarizabilidad óptica para fragmentos de ADN de distinta longitud

$L \times 10^8 \text{ cm}$	333	438	547	737
$\alpha_{\parallel}^o \times 10^{21} \text{ cm}^3$	3.2781	4.2111	5.3773	7.2432
$\alpha_{\perp}^o \times 10^{21} \text{ cm}^3$	4.6983	6.0551	7.7512	10.465

$L \times 10^8 \text{ cm}$	873	1000	1322	1581
$\alpha_{\parallel}^o \times 10^{21} \text{ cm}^3$	8.4094	9.8088	12.841	14.406
$\alpha_{\perp}^o \times 10^{21} \text{ cm}^3$	12.161	14.197	18.607	22.339

#### IV. DISCUSIÓN

En el caso de un sistema de dos esferas los resultados hallados mediante el método DPA y la resolución de la ecuación de Laplace concuerdan aceptablemente, lo que justifica la validez de la aproximación DPA. La diferencia relativa entre los resultados hallados mediante ambos métodos es inferior al 0.01 % cuando la separación entre esferas es la milésima parte del radio. Es justamente en este límite, donde las esferas están prácticamente en contacto, cuando la interacción entre ellas se hace mas intensa y la aproximación dipolar menos precisa. En consecuencia resulta válida la utilización del método DPA para determinar la polarizabilidad de un sistema de esferas.

La anisotropía de la polarizabilidad óptica,  $\alpha_{\parallel}^o - \alpha_{\perp}^o$ , de fragmentos de ADN, ha sido medida experimentalmente por N.C. Stellwagen<sup>(1)</sup>. En la Figura 4 se muestra un gráfico de la anisotropía de polarizabilidad óptica determinada a partir de los valores teóricos (Tabla 1) y de las medidas experimentalmente realizadas por Stellwagen para soluciones acuosas de fragmentos de ADN de distinta longitud:

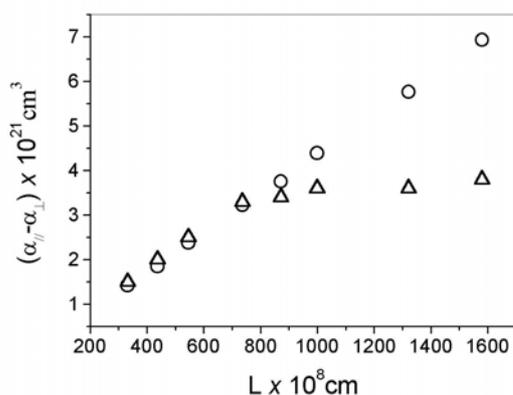


Figura 4: anisotropía de polarizabilidad óptica en función la longitud de los fragmentos

Se puede ver que para fragmentos de longitud inferior a 700 Å, la diferencia de polarizabilidades teórica y experimental presentan un crecimiento lineal con la longitud molecular. Para moléculas mas largas, los valores teóricos difieren de las medidas experimentales. Lo último resulta lógico, si se tiene en cuenta que el ADN en estas longitudes no se comporta como una varilla recta y es necesario adoptar un modelo que tenga en cuenta la conformación arqueada que puede tener la molécula.

Se debe notar que la aplicación del modelo empleado, se encuentra siempre limitada al caso en que las moléculas posean dimensiones características mucho menores que la longitud de onda de la luz, restricción que permite considerar que el campo eléctrico es homogéneo en el interior de la molécula. Cuando se consideran frecuencias ópticas el campo se puede considerar homogéneo para moléculas de longitudes de hasta 500 Å.

La comparación entre los valores teóricos hallados mediante el método DPA y las mediciones experimentales para el caso de fragmentos de ADN de corta longitud, muestra una concordancia aceptable. Este hecho, invita a generalizar la aplicación del método al caso en que las partículas sean comparables con la longitud de onda y posean formas geométricas diferentes.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Stellwagen, N.C. *Biopolymers*, **20**, 399 (1981).
2. Purcell, E.M., Pennypacker, C.R. *Astrophys J.*, **186**, 705 (1973).
3. Bertolotto, J.A., Perez Reale, M.V., Bergonzi Rodriguez, M.D. *Anales AFA*, **11**, 302 (1999).
4. Goyette A., Navon A. *Phys. Rev. B*, **13**, 4320 (1976).
5. Godet J.L., Dumon B. *Phys. Rev. A*, **46**, 5680 (1992).