

## CALCULO DE LA BIRREFRINGENCIA ELECTRICA ORIGINADA POR ELECTROFORESIS LIBRE

Jorge A. Bertolotto\*, Graciela B. Roston\* y María E. Ascheri\*

\*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-UNLPam  
Av. Uruguay 151-(6300)- Santa Rosa (LP)- Argentina.  
e-mail: jbertolotto@exactas.unlpam.edu.ar

**Palabras claves:** Ecuación de Fokker-Planck, función de distribución orientacional, método de perturbación, método de desarrollo en series de Fourier, birrefringencia eléctrica

### Abstract.

*En este trabajo calculamos la birrefringencia eléctrica en el estado estacionario debida a la electroforesis libre en solución para el caso de moléculas cargadas con forma de varilla quebrada rígida. Usamos la Ecuación de Fokker-Planck para encontrar la función de distribución que describe la orientación de las moléculas en un campo eléctrico determinado. La ecuación diferencial resultante es del tipo:*

$$F\left(\theta, \psi, \frac{\partial f(\theta, \psi)}{\partial \theta}, \frac{\partial f(\theta, \psi)}{\partial \psi}, \frac{\partial^2 f(\theta, \psi)}{\partial \theta^2}, \frac{\partial^2 f(\theta, \psi)}{\partial \psi^2}, \frac{\partial^2 f(\theta, \psi)}{\partial \theta \partial \psi}\right) = 0$$

*Para obtener las soluciones  $f(\theta, \psi)$  de esta ecuación diferencial empleamos el método de perturbación. Esto nos lleva a tener que resolver otras dos ecuaciones diferenciales. Para obtener soluciones particulares de estas ecuaciones usamos el desarrollo en series de Fourier en las variables  $\theta$  y  $\psi$ , en el intervalo  $-\pi, \pi$ .*

*La función de distribución resultante puede ser aplicada para obtener la birrefringencia eléctrica de soluciones de fragmentos de ADN.*

## 1 INTRODUCCIÓN

La birrefringencia eléctrica de macromoléculas y coloides en soluciones diluídas, generalmente se obtienen considerando la interacción de los momentos inducidos y permanentes con el campo eléctrico aplicado  $\vec{E}$ . En este caso, el cálculo estadístico se realiza usando la función de distribución de Boltzmann. O'Konski et al<sup>1</sup> y Holcomb et al<sup>2</sup>, entre otros, calcularon la birrefringencia eléctrica en estado estacionario para campos eléctricos de cualquier intensidad para moléculas rígidas. Yoshioka<sup>3</sup> extendió estos cálculos para moléculas flexibles.

En general, las macromoléculas y coloides poseen también una carga eléctrica neta y migran bajo la presencia de un campo eléctrico. Este fenómeno se denomina electroforesis libre en solución. Si las moléculas que migran tienen una forma tal que presentan un acoplamiento entre el movimiento de rotación y traslación, se origina una birrefringencia eléctrica. Esta característica la cumplen tanto partículas rígidas como flexibles. Este fenómeno de no equilibrio no se puede resolver empleando una distribución de Boltzmann.

En un trabajo previo<sup>4</sup> analizamos este problema desde un punto de vista físico. Usamos la Ecuación de Fokker-Planck para encontrar la función de distribución que describe la orientación de las moléculas bajo la acción de un campo eléctrico determinado, y la resolvimos usando el método de perturbación. En dicho trabajo no se realizó un análisis detallado del tratamiento matemático del método de resolución de las ecuaciones diferenciales involucradas.

El objetivo de este trabajo es presentar los métodos numéricos utilizados para el cálculo de la birrefringencia eléctrica ( $\Delta n$ ) en el estado estacionario debida a la electroforesis libre en solución para el caso de moléculas cargadas con forma de varilla quebrada rígida.

## 2 TEORIA

Nuestro modelo consiste en una solución de moléculas cargadas rígidas con la forma de varilla quebrada, es decir formadas por dos varillas de longitud  $L$  con un ángulo  $\chi$  entre ellas. Cada molécula varilla quebrada (MVQ) tiene una carga,  $q$ , distribuída uniformemente a lo largo de los brazos de la misma. Esta molécula se coloca en un sistema de coordenadas tal que su origen es fijado en el centro de masa que está en la bisectriz del ángulo entre las dos varillas. El campo eléctrico  $\vec{E}$  se aplica en el eje  $z$  del sistema de coordenadas de laboratorio. Una descripción detallada de este modelo se encuentra en un trabajo previo<sup>4</sup>.

Mediante la ecuación de Fokker-Planck encontramos la función de distribución que describe la orientación de las moléculas en un campo eléctrico determinado. La ecuación diferencial resultante es

$$-\frac{\cos \psi}{\sin \theta} \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \psi} \frac{E}{kT} q (P_{32} \sin^2 \theta - P_{23} \cos^2 \theta) + (\sin \psi) f(\phi, \theta, \psi) \sin \theta \frac{E}{kT} (P_{32} q - P_{23} q) \\ - \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \theta} (\sin(\psi) \cos \theta) \frac{E}{kT} (-P_{23} q) + (\cos \psi) \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{E}{kT} (-P_{23} q) \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \phi}$$

$$\begin{aligned}
 & + (R_{11} \cos^2(\psi) + R_{22} \sin^2(\psi)) \frac{\partial \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \theta}}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} (R_{11} \sin^2(\psi) + R_{22} \cos^2(\psi)) \frac{\partial \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \phi}}{\partial \phi} \\
 & + (\cot^2 \theta) (R_{11} \sin^2(\psi) + R_{22} \cos^2(\psi)) \frac{\partial \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \psi}}{\partial \psi} + R_{33} \frac{\partial \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \psi}}{\partial \psi} \\
 & + (\cot(\theta)) \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \theta} (R_{11} \sin^2(\psi) + R_{22} \cos^2(\psi)) + 2 \frac{\cot \theta}{\sin \theta} \cos \psi \sin \psi \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \phi} (-R_{11} + R_{22}) \\
 & - (\sin(\psi) \cos \psi) (-P_{23} + R_{22}) \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \psi} \frac{\cos^2 \theta + 1}{\sin^2 \theta} - 2 (\sin \psi) \frac{\cos \psi}{\sin \theta} (-R_{11} + R_{22}) \frac{\partial \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \theta}}{\partial \phi} \\
 & - 2 \frac{\cot \theta}{\sin \theta} \frac{\partial \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \phi}}{\partial \psi} \cdot (R_{11} \sin^2(\psi) + R_{22} \cos^2(\psi)) \\
 & + 2 (-R_{11} + R_{22}) (\cot(\theta) \cos(\psi) \sin(\psi)) \frac{\partial \frac{\partial f(\phi, \theta, \psi)}{\partial \theta}}{\partial \psi} = 0
 \end{aligned} \tag{1}$$

donde  $f(\phi, \theta, \psi)$  es la densidad de probabilidad en el estado estacionario de encontrar al MVQ en una orientación, con respecto al sistema de laboratorio, dentro de un ángulo sólido definido por los ángulos de Euler  $\phi, \theta, \psi$ ;  $k$  es la constante de Boltzmann;  $T$  la temperatura Kelvin;  $P_{32}$  y  $P_{23}$  son los términos no nulos del tensor de difusión para el acoplamiento traslación-rotación y los  $R_{ii}$  para  $i = 1, 2, 3$  son los términos del tensor de difusión rotacional.

Para el caso de orientación de partículas mediante un campo eléctrico  $\vec{E}$ , la función  $f(\phi, \theta, \psi)$  se hace independiente de  $\phi$  debido a la simetría cilíndrica que éste introduce en el sistema.

Para resolver esta ecuación empleamos un método de perturbación similar al explicado por Collatz<sup>5</sup>, introduciendo un coeficiente  $\epsilon$  en los términos dependientes del campo eléctrico. Desarrollando la solución de la ecuación diferencial en potencias de  $\epsilon$ , se tiene

$$f(\theta, \psi) = f_0(\theta, \psi) + \epsilon f_1(\theta, \psi) + \epsilon^2 f_2(\theta, \psi) + O(\epsilon^3) \tag{2}$$

La solución satisface la condición de normalización

$$2\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta, \psi) (\sin \theta) d\theta d\psi = 1 \tag{3}$$

donde

$$2\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f_0(\theta, \psi) (\sin \theta) d\theta d\psi = 1 \tag{4}$$

$$2\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f_i(\theta, \psi) (\sin \theta) d\theta d\psi = 0 \text{ para } i=1,2 \tag{5}$$

Para  $\varepsilon = 0$  resulta la ecuación diferencial sin perturbar que describe la difusión rotatoria de las partículas en ausencia de campos eléctricos. En consecuencia, la orientación de las mismas es al azar y la función de distribución debe ser independiente de  $\theta$  y  $\psi$ . Esta solución es la siguiente

$$f_0(\theta, \psi) = \frac{1}{8\pi^2} \quad (6)$$

Reemplazamos  $f(\theta, \psi)$  en la ecuación diferencial (1) por el polinomio (2). Igualando los coeficientes de  $\varepsilon^i$  ( $i = 1, 2$ ) obtenemos las siguientes ecuaciones diferenciales para  $f_i(\theta, \psi)$  con  $i = 1, 2$  que cumplen con las condiciones de normalización (5)

$$Lf_1(\theta, \psi) + Q_1 = 0 \quad (7a)$$

$$Lf_2(\theta, \psi) + Q_2 = 0 \quad (7b)$$

donde  $L$  es el operador siguiente

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \psi} \frac{R_{11} \sin^2 \psi + R_{22} \cos^2 \psi}{\sin^2 \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} (R_{11} \cos^2 \psi + R_{22} \sin^2 \psi) + \cot^2 \theta \frac{\partial}{\partial \psi} (R_{11} \sin^2 \psi + R_{22} \cos^2 \psi) \\ & + R_{33} \frac{\partial}{\partial \psi} - 2(\sin \psi \cos \psi) \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{R_{22} - R_{11}}{\sin \theta} + 2(\sin \psi \cot \theta \cos \psi) \frac{\partial}{\partial \psi} (R_{22} - R_{11}) \\ & + 2(\cot \theta \cos \psi \sin \psi) \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{R_{22} - R_{11}}{\sin \theta} + (\cot \theta) \frac{\partial}{\partial \theta} (R_{11} \sin^2 \psi + R_{22} \cos^2 \psi) \\ & - (\sin \psi \cos \psi) \frac{\partial}{\partial \psi} (\cos^2 \theta + 1) \frac{R_{22} - R_{11}}{\sin^2 \theta} \end{aligned} \quad (8)$$

y

$$Q_1 = \frac{1}{8\pi^2} \left( \frac{Eq}{kT} \right) (\sin \psi \sin^3 \theta) (P_{32} - P_{23}) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} Q_2 = & -\frac{1}{8\pi^2} \left( \frac{Eq}{kT} \right)^2 \frac{(P_{32} - P_{23})}{(R_{22} + R_{33})} \sin^2 \theta \\ & (P_{32} (\sin^2 \theta) (\cos^2 \psi - \sin^2 \psi) - P_{23} (\cos^2 \theta - \sin^2 \psi \sin^2 \theta)) \end{aligned} \quad (10)$$

A los efectos prácticos multiplicamos las ec. (7a) y (7b) por  $\sin^2 \theta$ . Para obtener soluciones particulares de estas ecuaciones desarrollamos las funciones  $Q_1$  y  $Q_2$  en series de Fourier en las variables  $\theta$  y  $\psi$  en el intervalo  $-\pi, \pi$ , obteniéndose

$$Q_1 = -\frac{3}{32} \frac{qE}{\pi^2 kT} (P_{23} - P_{32}) \sin \theta \sin \psi + \left( \frac{1}{\pi^2} \right) \frac{1}{32} \frac{qE}{\pi^2 kT} (P_{23} - P_{32}) \sin 3\theta \sin \psi \quad (11)$$

$$\begin{aligned}
 Q_2 = & -\frac{1}{128\pi^2} \left(\frac{Eq}{kT}\right)^2 P_{23} \frac{P_{32}-P_{23}}{(R_{22}+R_{33})} - \frac{3}{128\pi^2} \left(\frac{Eq}{kT}\right)^2 \frac{(2P_{32}-P_{23})(P_{32}-P_{23})}{(R_{22}+R_{33})} \cos 2\psi \\
 & + \frac{1}{32\pi^2} \left(\frac{Eq}{kT}\right)^2 P_{23} \frac{P_{32}-P_{23}}{(R_{22}+R_{33})} \cos 2\theta + \frac{1}{32\pi^2} \left(\frac{Eq}{kT}\right)^2 \frac{(2P_{32}-P_{23})(P_{32}-P_{23})}{(R_{22}+R_{33})} \cos 2\theta \cos 2\psi \\
 & - \frac{3}{128\pi^2} \left(\frac{Eq}{kT}\right)^2 P_{23} \frac{P_{32}-P_{23}}{(R_{22}+R_{33})} \cos 4\theta - \frac{1}{128\pi^2} \left(\frac{Eq}{kT}\right)^2 \frac{(2P_{32}-P_{23})(P_{32}-P_{23})}{(R_{22}+R_{33})} \cos 4\theta \cos 2\psi
 \end{aligned} \quad (12)$$

Estas expresiones inducen a desarrollar la función  $f_1(\theta, \psi)$  en series de Fourier de senos y la función  $f_2(\theta, \psi)$  en series de Fourier de cosenos, ambas en el intervalo  $-\pi, \pi$  para las variables  $\theta$  y  $\psi$  como se muestra a continuación

$$f_1(\theta, \psi) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{m,n} \sin m\psi \sin n\theta \quad (13)$$

$$f_2(\theta, \psi) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} b_{m,n} \cos m\psi \cos n\theta \quad (14)$$

Reemplazando estos desarrollos en las correspondientes ecuaciones diferenciales e igualando los coeficientes de  $\sin m\psi \sin n\theta$  y  $\cos m\psi \cos n\psi$  respectivamente, para  $m$  y  $n$  enteros, resultan sistemas de ecuaciones, donde las incógnitas son los coeficientes  $a_{m,n}$  y  $b_{m,n}$ . Asumiendo nulos los coeficientes que no contribuyen a la formación de los términos de las series para  $Q_1$  en (11) y  $Q_2$  en (12) resultan las siguientes soluciones:

$$f_1(\theta, \psi) = \frac{1}{8\pi^2} \frac{Eq}{kT} \frac{P_{32}-P_{23}}{R_{22}+R_{33}} \sin \theta \sin \psi \quad (15)$$

$$f_2(\theta, \psi) = a_{0,0} + a_{0,2} \cos 2\psi + a_{2,0} \cos 2\theta + a_{2,2} \cos 2\theta \cos 2\psi \quad (16)$$

donde

$$a_{0,0} = \frac{1}{192\pi^2} \left(\frac{Eq}{kT}\right)^2 \frac{(P_{32}-P_{23})(R_{22}P_{32}+2R_{33}P_{23}+R_{11}P_{23}-R_{11}P_{32})}{(R_{22}R_{11}+R_{22}R_{33}+R_{11}R_{33})(R_{22}+R_{33})}$$

$$a_{0,2} = -\frac{1}{64\pi^2} \left(\frac{Eq}{kT}\right)^2 \frac{(P_{32}-P_{23})(R_{22}P_{32}+R_{11}P_{32}-R_{11}P_{23})}{(R_{22}R_{11}+R_{22}R_{33}+R_{11}R_{33})(R_{22}+R_{33})}$$

$$a_{2,0} = 3a_{0,0}$$

$$a_{2,2} = -a_{0,2}$$

La expresión para obtener la birrefringencia eléctrica para una varilla quebrada flexible fue escrita en un artículo anterior<sup>6</sup>, ecuación (18). Se emplea esa ecuación con  $|B|^{\frac{1}{2}} = \sin \theta$  válido para moléculas tipo varilla quebrada rígida y la función de distribución obtenida en lugar de  $e^{-\frac{U}{kT}}$ .

El cálculo desarrollado contribuye a explicar la dependencia con el campo eléctrico de la birrefringencia eléctrica del ADN.

La expresión final obtenida de la birrefringencia eléctrica en estado estacionario para campos bajos es la siguiente<sup>4</sup>:

$$\Delta n_q = \frac{32 \pi^3 c_1}{15 n} [2 (a_{2,0}) A_0 + 3 (a_{0,2}) B_0]$$

donde  $A_0 = (\alpha_{\parallel}^o - \alpha_{\perp}^o) (3 \sin^2(\chi/2) - 1)$  y  $B_0 = -2 (\alpha_{\parallel}^o - \alpha_{\perp}^o) \cos^2(\chi/2)$ ,  $\alpha_{\parallel}^o$  y  $\alpha_{\perp}^o$  son las polarizabilidades ópticas en la dirección paralela y perpendicular al eje de cada varilla respectivamente,  $c_1$  es el número de moléculas por unidad de volumen y  $n$  el índice de refracción de la solución.

### 3 CONCLUSIONES

La resolución analítica de la ecuación diferencial resultante para encontrar la función de distribución orientacional es muy compleja o imposible. A efectos de resolverla en forma aproximada hemos utilizado el método de perturbación combinado con el método de desarrollo en series de Fourier. La función de distribución resultante puede ser aplicada para obtener la birrefringencia eléctrica de soluciones de fragmentos de ADN.

### 4 REFERENCIAS

- [1] C. T. O'Konski, K. Yoshioka and W. H. Orttung, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1558.
- [2] D. N. Holcomb and I. Tinoco, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 2691.
- [3] K. Yoshioka, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 491.
- [4] J. A. Bertolotto, G. B. Roston and M. E. Ascheri, *Physica A* (en prensa).
- [5] L. Collatz, *The Numerical Treatment of Differential Equations*, Springer-Verlag, 1966.
- [6] J. A. Bertolotto, M. E. Ascheri y G. B. Roston, *Mecánica Computacional*, 20 (2001) 585.