

## RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DIFERENCIAL DE SEGUNDO ORDEN PARA EL CÁLCULO DE LA POLARIZABILIDAD ELÉCTRICA DE FRAGMENTOS DE ADN

J. A. Bertolotto<sup>a</sup>, M. E. Ascheri<sup>a</sup> y M. G. Campo<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Avenida Uruguay  
151, 6300 Santa Rosa, La Pampa, Argentina, jbertolotto@exactas.unlpam.edu.ar,  
<http://www.exactas.unlpam.edu.ar>*

**Palabras Clave:** ecuación diferencial de segundo grado, desarrollo de Fourier-Bessel, polarizabilidad eléctrica, fragmentos de ADN.

**Resumen.** Se describe un método para calcular la polarizabilidad eléctrica de un macroion cilíndrico con contraiones ligados que se polarizan en un campo eléctrico. Para campo eléctrico cero, la distribución iónica de equilibrio alrededor del macroion se determina empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann del sistema. Para campos eléctricos débiles, tanto la carga como el potencial se redistribuyen de manera que el exceso de carga y de potencial con respecto a los correspondientes a campo eléctrico nulo se consideran funciones lineales del campo. Se obtiene la ecuación diferencial para el exceso de potencial. Esta es de segundo orden en dos variables ( $r$ ,  $z$ ) con coeficientes que dependen de la variable  $r$ . Se propone como solución de la ecuación diferencial, un desarrollo de Fourier-Bessel con coeficientes dependientes de  $z$ . Utilizando las propiedades de ortogonalidad de las funciones de Bessel, se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales homogéneo para aquellos coeficientes. La solución de este sistema es una suma donde intervienen los autovalores y autovectores de la matriz asociada al sistema. Finalmente, se calcula la carga en exceso y la polarizabilidad eléctrica. Se comparan los valores encontrados con esta teoría con datos experimentales correspondientes a fragmentos de ADN en solución acuosa.

## 1 INTRODUCCIÓN

En soluciones acuosas de macroiones con carga elevada, una fracción de contraiones está ligada en la región ocupada por el polion. De acuerdo a la distribución de Boltzmann estos contraiones atraídos a la región de mayor potencial eléctrico están atrapados y forman la fracción de contraiones ligados. Cuando se aplica un campo eléctrico cambia la distribución de contraiones y se induce un momento dipolar en el macroion.

$$\vec{p} = [\alpha] \vec{E}, \quad (1)$$

donde  $[\alpha]$  es el tensor polarizabilidad eléctrica.

Nuestro estudio se restringe a un modelo cilíndrico en el cual  $[\alpha]$  tiene componentes de polarizabilidad eléctrica paralela y perpendicular al eje longitudinal,  $\alpha_{//}$  y  $\alpha_{\perp}$  respectivamente.

Se define la anisotropía de la polarizabilidad eléctrica como

$$\Delta\alpha = \alpha_{//} - \alpha_{\perp}. \quad (2)$$

La polarización de polielectrolitos en solución, como el ADN, bajo la acción de un campo eléctrico constante es un problema de larga data y muy difícil. En los primeros cálculos de la polarizabilidad eléctrica de macromoléculas y coloides en solución se usaron modelos basados en la diferencia de conductividad eléctrica entre las partículas y el solvente, fenómenos de Maxwell-Wagner y conductividad superficial debida a los contraiones (O'Konski, 1960).

Hay una abundante bibliografía acerca de modelos y cálculos de la polarizabilidad eléctrica de macroiones. Estos modelos consideran diversos procesos para explicar la polarización de los macroiones, tales como, las fluctuaciones de concentración de contraiones en la atmósfera iónica alrededor del macroion, la polarización inducida por un campo eléctrico en la atmósfera iónica de Debye Huckel del macroion, los fenómenos de transporte y equilibrio del movimiento iónico, entre otros (Mandel, 1961; Oosawa, 1970; Fixman, 1981; Fixman y Jagannathan, 1981; Rau y Charney, 1981; Manning, 1989; Manning, 1993; Mohanty y Zhao, 1996; Kikuchi, 2001).

Stellwagen (1981) y Elias y Eden (1981) determinaron experimentalmente la anisotropía de la polarizabilidad eléctrica de fragmentos de ADN. En estos trabajos, los valores de polarizabilidad eléctrica se calcularon empleando datos experimentales de la constante de Kerr determinados a campos eléctricos muy pequeños (tendientes a cero).

En este trabajo suponemos que, para valores pequeños de campo eléctrico aplicado a los macroiones de ADN, la distorsión de la atmósfera iónica puede determinarse empleando una función de distribución para estados de equilibrio como la de Boltzmann. Luego, planteamos la ecuación diferencial de segundo grado para determinar el exceso de potencial que aparece en la atmósfera iónica que rodea al macroion, cuando se aplica un campo eléctrico. Con este potencial, calculamos la redistribución de carga en el macroion y finalmente su polarizabilidad eléctrica.

## 2 TEORÍA

### 2.1 Modelo

Como se muestra en la Figura 1, consideramos una partícula cilíndrica de radio  $a'$ , longitud  $h' \gg a'$  (efectos de borde despreciables),

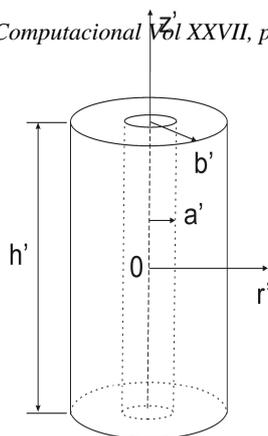
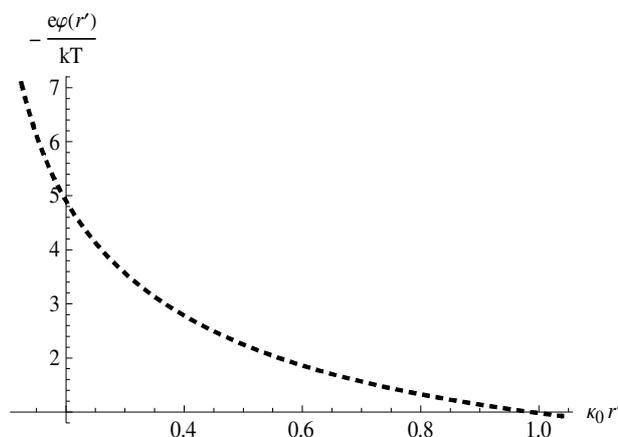


Figura 1: Esquema del Macroion cilíndrico

con carga  $Q$  distribuida uniformemente sobre la superficie, potencial en la superficie ( $r' = a'$ )  $\varphi_0$ , sumergida en una solución acuosa de electrolito 1-1 con constante dieléctrica  $\varepsilon$  y temperatura  $T$ . La carga del cilindro se neutraliza con una atmósfera iónica distribuida en los alrededores del macroion. El potencial en la atmósfera iónica se obtiene a partir de la ecuación de Poisson-Boltzmann.

$$\nabla^2 \varphi(r') = -\frac{4\pi en_0}{\varepsilon} \left[ e^{-\frac{e\varphi(r')}{kT}} - e^{\frac{e\varphi(r')}{kT}} \right], \quad (3)$$

donde  $\varphi(r')$  es el potencial alrededor del macroion cilíndrico,  $e\varphi(r')/kT$  es el potencial reducido (adimensional),  $k$  es la constante de Boltzmann,  $n_0$  es la concentración de electrolito en la solución y  $\varepsilon$  la constante dieléctrica del solvente. Calculamos el potencial  $\varphi(r')$  usando los métodos numéricos descritos por Stigter (1975) para resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann. Empleando parámetros convenientes para caracterizar a los fragmentos de ADN en solución acuosa con NaCl 1mM, obtenemos la distribución de potencial mostrada en la Figura 2, donde la abscisa es la distancia reducida (adimensional),  $\kappa_0 r'$  con  $\kappa_0 = \sqrt{8\pi n_0 e^2 / \varepsilon kT}$ , la constante de Debye-Hückel.

Figura 2: Gráfico del potencial reducido  $e\varphi(r')/kT$  versus la distancia reducida  $\kappa_0 r'$ , para una solución un fragmento de ADN en NaCl 1mM.

En este trabajo la región comprendida entre los dos cilindros coaxiales de la Figura 1,

$a' < r < b'$ , y las dos bases,  $z = -h'/2$  y  $z = h'/2$  es la que contiene los iones que se polarizan en presencia del campo eléctrico. Es decir, el potencial y la carga del macroion cambian su distribución al aplicar un campo eléctrico,  $E$ , en la dirección del eje del cilindro (eje  $z$ ). La ecuación del potencial eléctrico modificado por el campo se escribe

$$\nabla^2 \psi(r', z', E) = -\frac{4\pi}{\epsilon} en_0 \left[ e^{-\frac{e\psi(r', z', E)}{kT}} - e^{\frac{e\psi(r', z', E)}{kT}} \right]. \quad (4)$$

La solución de esta ecuación puede desarrollarse en potencias del campo eléctrico  $E$ . Como consideramos un campo eléctrico pequeño, usamos una dependencia lineal

$$\psi(r', z', E) = \varphi(r') + [f(r', z') - z']E. \quad (5)$$

En esta ecuación,  $[f(r', z') - z']E$  representa el exceso de potencial debido a la aplicación del campo eléctrico externo. En este término,  $-z'E$  es la caída de potencial debida al campo eléctrico externo en ausencia de macroion y  $f(r', z')E$  la contribución al exceso de potencial originada por la redistribución de carga en el macroion. La función  $f(r', z')$  tiene la dimensión de una longitud.

Reemplazando la ecuación (5) en la ecuación (4) se obtiene la ecuación diferencial de segundo grado para la función  $f(r', z')$

$$\frac{\partial^2 f(r', z')}{\partial r'^2} + \frac{1}{r'} \frac{\partial f(r', z')}{\partial r'} + \frac{\partial^2 f(r', z')}{\partial z'^2} = \kappa_0^2 \cosh \left[ \frac{e\varphi(r')}{kT} \right] [f(r', z') - z'], \quad (6)$$

con las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} f\left(r', \frac{h'}{2}\right) &= \alpha(r') \\ f\left(r', -\frac{h'}{2}\right) &= -\alpha(r') \\ f(b, z') &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

Expresando la ecuación diferencial (6) en términos de las coordenadas adimensionales  $r = \kappa_0 r'$  ( $a = \kappa_0 a'$ ,  $b = \kappa_0 b'$ ),  $z = \kappa_0 z'$  y la función adimensional  $g(r, z) = \kappa_0 f(r', z')$ , que representa una distancia reducida (adimensional), resulta

$$\frac{\partial^2 g(r, z)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial g(r, z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 g(r, z)}{\partial z^2} = \cosh \left[ \frac{e\varphi(r)}{kT} \right] [g(r, z) - z], \quad (8)$$

con las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} g\left(r, \frac{h}{2}\right) &= \beta(r) \\ g\left(r, -\frac{h}{2}\right) &= -\beta(r) \\ g(b, z) &= 0 \end{aligned} \quad (9)$$

donde  $h = \kappa_0 h'$ .

La solución de la ecuación diferencial (8) se propone como un desarrollo de Fourier-Bessel

de la siguiente forma

$$g(r, z) = \sum_{s=1}^{\infty} A_s(z) J_0\left(\xi_s \frac{r}{b}\right), \tag{10}$$

donde  $J_0\left(\xi_s \frac{r}{b}\right)$  es la función de Bessel de primera clase y de orden cero, y  $\xi_s$  es la raíz de la ecuación  $J_0(\xi_s) = 0$ . La función  $J_0\left(\xi_s \frac{r}{b}\right)$  es ortogonal y satisface las siguientes condiciones

$$\int_0^b J_0\left(\xi_s \frac{r}{b}\right) J_0\left(\xi_t \frac{r}{b}\right) r dr = \begin{cases} 0 & \text{para } s \neq t \\ \frac{b^2}{2} [J_1(\xi_t)]^2 & \text{para } s = t \end{cases} \tag{11}$$

Se reemplaza la ecuación (10) en la ecuación diferencial (11). Se multiplica por  $J_0\left(\xi_t \frac{r}{b}\right) r$  y se integra sobre  $r$  en el intervalo  $[0, b]$ . Aplicando las propiedades de ortogonalidad de las funciones de Bessel (11), resulta

$$\sum_{s=1}^{\infty} \delta_{\xi_s, \xi_t} \frac{\partial^2 A_s(z)}{\partial z^2} - \alpha_{(s,t)} A_s(z) = -\frac{P(\xi_t)}{L(\xi_t)} z, \tag{12}$$

donde

$$\int_0^b J_0\left(\xi_s \frac{r}{b}\right) J_0\left(\xi_t \frac{r}{b}\right) r dr = \delta_{\xi_s, \xi_t} L(\xi_t) \tag{13}$$

$$\int_0^b J_0\left(\xi_s \frac{r}{b}\right) J_0\left(\xi_t \frac{r}{b}\right) \cosh\left[\frac{e\varphi(r)}{kT}\right] r dr = P(\xi_t) \tag{14}$$

$$\alpha_{s,t} = \delta_{\xi_s, \xi_t} \left[ \frac{\xi_s^2}{b^2} \right] + \frac{M(\xi_s, \xi_t)}{L(\xi_t)} \tag{15}$$

con

$$\int_0^b J_0\left(\xi_s \frac{r}{b}\right) J_0\left(\xi_t \frac{r}{b}\right) \cosh\left[\frac{e\varphi(r)}{kT}\right] r dr = M(\xi_s, \xi_t). \tag{16}$$

Se resuelve la ecuación diferencial (12) considerando un número finito  $n$  de términos en la suma, quedando expresada en forma matricial de la siguiente manera

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 A_1(z)}{\partial z^2} \\ \frac{\partial^2 A_2(z)}{\partial z^2} \\ \vdots \\ \frac{\partial^2 A_n(z)}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \cdots & \alpha_{1n} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \cdots & \alpha_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \alpha_{n1} & \alpha_{n2} & \cdots & \alpha_{nn} \end{pmatrix}^t \begin{pmatrix} A_1(z) \\ A_2(z) \\ \vdots \\ A_n(z) \end{pmatrix} - z \begin{pmatrix} \frac{P(\xi_1)}{L(\xi_1)} \\ \frac{P(\xi_2)}{L(\xi_2)} \\ \vdots \\ \frac{P(\xi_n)}{L(\xi_n)} \end{pmatrix}, \tag{17}$$

o en forma sintética

$$\frac{\partial^2 \bar{A}(z)}{\partial z^2} = [\alpha]^t \bar{A}(z) + \bar{B}(z), \quad (18)$$

donde  $\bar{A}(z)$  y  $\bar{B}(z)$  son los vectores con elementos  $A_i(z)$  y  $B_i(z) = -z \frac{P(\xi_i)}{L(\xi_i)}$  respectivamente y  $[\alpha]$  es la matriz de  $n \times n$  con elementos  $\alpha_{ij}$  (ecuación (17));  $i$  y  $j$  son números naturales en el intervalo  $[1, n]$ .

Definiendo una nueva función

$$\bar{A}(z) = [T] \bar{y}(z), \quad (19)$$

donde  $[T]$  es la matriz con elementos  $t_{i,j}$ ,  $i, j \in [1, n]$  cuyas columnas son los autovectores de  $[\alpha]^t$  e  $\bar{y}(z)$  el vector con elementos  $y_i(z)$ , la ecuación (18) se escribe

$$\frac{\partial^2 \bar{y}(z)}{\partial z^2} = [D] \bar{y}(z) + \bar{h}(z), \quad (20)$$

siendo  $[D]$  la matriz diagonal cuyos elementos son los autovalores  $\eta_i$  de la matriz  $[\alpha]^t$ , y  $\bar{h}(z) = [T]^{-1} \bar{B}(z)$  el vector con elementos  $h_i(z)$ , con  $i \in [1, n]$ . Del cálculo resulta que  $h_i(z) = z \eta_i$ .

La ecuación (20) es un sistema de  $n$  ecuaciones desacopladas para  $y_1(z), y_2(z), \dots, y_n(z)$  y se pueden resolver separadamente. Las soluciones de estas ecuaciones resultan

$$y_i(z) = -z \frac{\eta_i}{\eta_i} + A_i e^{z\sqrt{\eta_i}} + B_i e^{-z\sqrt{\eta_i}}. \quad i \in [1, n] \quad (21)$$

Reemplazando estas expresiones para las  $y_i(z)$  en la ecuación (19) se obtiene

$$A_s(z) = \sum_{i=1}^n t_{si} \left[ -z \frac{\eta_i}{\eta_i} + A_i e^{z\sqrt{\eta_i}} + B_i e^{-z\sqrt{\eta_i}} \right]. \quad (22)$$

Finalmente, reemplazando la ecuación (22) en la ecuación (10) se obtiene la siguiente expresión para  $g(r, z)$

$$g(r, z) = \sum_{s=1}^n \sum_{i=1}^n t_{si} \left[ -z \frac{\eta_i}{\eta_i} + A_i e^{z\sqrt{\eta_i}} + B_i e^{-z\sqrt{\eta_i}} \right] J_0 \left( \xi_s \frac{r}{b} \right). \quad (23)$$

Aplicando la condición de contorno para  $g(r, z)$  en  $z=0$ , ecuación (9), se obtiene una relación entre los coeficientes  $A_i$  y  $B_i$

$$g(r, 0) = \sum_{s=1}^n \sum_{i=1}^n t_{si} (A_i + B_i) J_0 \left( \xi_s \frac{r}{b} \right) = 0 \quad (24)$$

Multiplicando la ecuación (24) por  $J_0 \left( \xi_t \frac{r}{b} \right) r$ , integrando sobre  $r$  en el intervalo  $[0, b]$  y aplicando las propiedades de ortogonalidad de las funciones de Bessel, resulta

$$\sum_{i=1}^n t_{si} (A_i + B_i) = 0. \quad (25)$$

Como el determinante de los coeficientes de este sistema de ecuaciones lineales es no nulo, la ecuación (25) tiene sólo la solución trivial  $A_i + B_i = 0$ . Con esta relación entre  $A_i$  y  $B_i$ , la ecuación (24) resulta

$$g(r, z) = \sum_{s=1}^n \sum_{i=1}^n J_0\left(\xi_s \frac{r}{b}\right) t_{si} \left[ 2A_i \sinh\left(z\sqrt{\eta_i}\right) - z \frac{n_i}{\eta_i} \right]. \quad (26)$$

Para determinar los coeficientes  $A_i$  se emplea la condición de contorno de la ecuación (9) en  $z = \frac{h}{2}$

$$g\left(r, \frac{h}{2}\right) = \sum_{s=1}^n \sum_{i=1}^n J_0\left(\xi_s \frac{r}{b}\right) t_{si} \left[ 2A_i \sinh\left(\frac{h}{2}\sqrt{\eta_i}\right) - \frac{h}{2} \frac{n_i}{\eta_i} \right] = \beta(r). \quad (27)$$

Multiplicando la ecuación (27) por  $J_0\left(\xi_t \frac{r}{b}\right) r$ , integrando sobre  $r$  en el intervalo  $[0, b]$  y aplicando las propiedades de ortogonalidad de las funciones de Bessel, resulta

$$\sum_{i=1}^n t_{ti} \left[ 2A_i \sinh\left(\frac{h}{2}\sqrt{\eta_i}\right) \right] = \sum_{i=1}^n t_{si} \frac{h}{2} \frac{n_i}{\eta_i} + \frac{1}{1/2b^2 [J_1(\xi_t)]^2} \int_0^b \beta(r) J_0\left(\xi_t \frac{r}{b}\right) r dr. \quad (28)$$

La ecuación (28) representa un sistema de  $n$  ecuaciones ( $t=1, 2, \dots, n$ ) con  $n$  incógnitas  $A_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ).

Escrito en forma matricial

$$[W]\bar{A} = \bar{C}, \quad (29)$$

donde  $[W]$  es la matriz con elementos  $W_{ti} = t_{ti} 2 \sinh\left(\frac{h}{2}\sqrt{\eta_i}\right)$ ,  $t, i \in [1, n]$

$\bar{A}$  es el vector cuyos elementos son los coeficientes incógnitas  $A_i$ ,  $i \in [1, n]$

$\bar{C}$  es el vector con elementos

$$C_t = \sum_{i=1}^n t_{si} \frac{h}{2} \frac{n_i}{\eta_i} + \frac{1}{1/2b^2 [J_1(\xi_t)]^2} \int_0^b \beta(r) J_0\left(\xi_t \frac{r}{b}\right) r. \quad (30)$$

La función  $\beta(r)$ , es proporcional al exceso de potencial originada por la redistribución de carga en el macroion, en la base  $z = h/2$  del cilindro.

En síntesis para calcular la función  $g(r, z)$  se procede de la siguiente manera:

- i) Cálculo de las raíces de la ecuación  $J_0(\xi_s) = 0$ ,  $s \in [1, n]$ .
- ii) Cálculo de las integrales de las Ecuaciones (14), (15) y (16),  $M(\xi_s, \xi_t)$ ,  $P(\xi_s)$  y  $L(\xi_s)$  respectivamente para  $t, s \in [1, n]$ .
- iii) Construcción de la matriz  $[\alpha]$  de la Ecuación (15).
- iv) Cálculo de los autovectores de la matriz  $[\alpha]^t$  y construcción de la matriz  $[T]$  de la ecuación (19). Las columnas de  $[T]$  son los autovectores de  $[\alpha]^t$ .
- v) Cálculo de los autovalores de la matriz  $[\alpha]^t$  y construcción de la matriz  $[D]$  la matriz diagonal cuyos elementos son los autovalores  $\eta_i$ .

El próximo paso sería calcular el vector  $\bar{A}$  de la Ecuación (29), pero previamente hay que determinar el vector  $\bar{C}$  de la Ecuación (30), en la cual la función  $\beta(r)$  no se conoce.

La función  $\beta(r)$  se encuentra mediante un proceso iterativo cuyos pasos se detallan a

continuación:

- Cálculo de la matriz  $[w]$  (ver Ecuación (29)).
- Propuesta de una función  $\beta(r)$ , que para comenzar el proceso puede ser  $\beta_1(r) = \text{constante}$ , y cálculo del vector  $\vec{C}$  con la ecuación (30).
- Obtención del vector  $\vec{A}$  resolviendo el sistema de ecuaciones lineales de la ecuación (29).
- Cálculo de la función  $g(r, z)$  empleando la ecuación (26).
- Cálculo de la densidad de carga en exceso debida a la aplicación del campo eléctrico con la siguiente expresión que surge de considerar la ecuación (6) y la ecuación de Poisson.

$$\delta(r, z) = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \kappa_0 \cosh(y) [g(r, z) - z] E. \quad (31)$$

- Obtención de la función  $\beta(r)$  en la base del cilindro ( $z = h/2$ ) para distintos valores del radio  $r$ ,  $r_i$ , con la siguiente expresión, clásica del electromagnetismo para una distribución continua de carga

$$\beta_2(r_i) = \frac{2\pi}{\varepsilon \kappa_0} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \int_a^b \frac{\delta(r, z)}{\sqrt{(r-r_i)^2 + \left(z - \frac{h}{2}\right)^2}} r dr dz. \quad (32)$$

Se compara la función  $\beta_1(r)$  propuesta con la  $\beta_1(r_i)$  calculada para varios valores de  $r_i$ . En la próxima iteración se propone una función  $\beta_2(r)$  promedio entre las dos anteriores. El proceso de iteración se continua hasta lograr, para todo valor de  $r \in [0, b]$ , una diferencia entre la función propuesta y la calculada menor que el error prefijado para el cálculo de  $\beta(r)$ .

Con la distribución de carga  $\delta(r, z)$  calculada en la última iteración se calcula polarizabilidad eléctrica en la dirección del eje del macroion cilíndrico,  $\alpha_{||}$ , mediante la siguiente expresión

$$\alpha_{||} = \frac{2\pi}{\kappa_0^4} \int_a^b \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \delta(r, z) z r dr dz \quad (33)$$

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cálculos se realizaron en el entorno de Wolfram MATHEMATICA 6.0.

Se emplearon parámetros adecuados para representar un fragmento recto de ADN en agua con NaCl 1mM. Estos parámetros físicos son los siguientes:  $a' = 12 \text{ \AA}$ ,  $b' = 100 \text{ \AA}$ ,  $h' = 1000 \text{ \AA}$ ,  $T = 293K$ ,  $\varepsilon = 80$  y  $e\varphi(r')/kT = -7.08$ .

Se emplearon para el cálculo de la polarizabilidad eléctrica 40 raíces de la ecuación  $J_0(\xi_s) = 0$  con 10 cifras significativas precisas.

Las integrales de las Ecuaciones (14), (15) y (16) se calcularon con 10 cifras significativas precisas.

En la Figura 3 se muestra el resultado de realizar el proceso iterativo para determinar la función  $\beta(r)$  en la base del cilindro  $z = h/2$ . La línea cortada representa la última función propuesta y los cuadrados, los valores de los  $\beta(r_i)$  calculados con la Ecuación (32). Se continuó con la iteración hasta llegar a una coincidencia en la tercera cifra significativa para los diferentes  $r_i$  empleados.

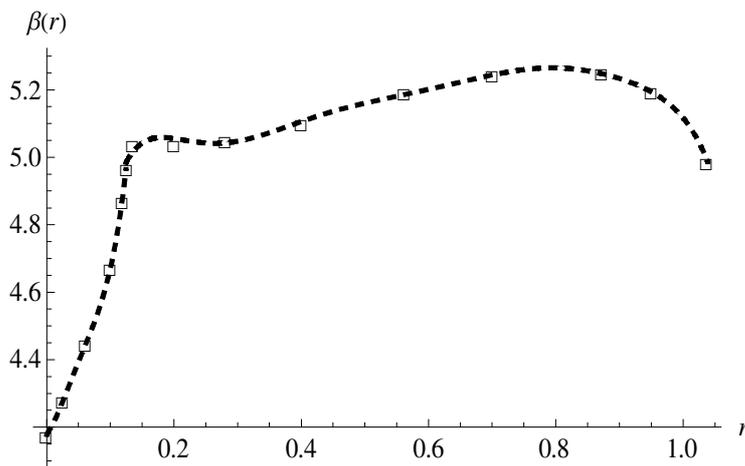


Figura 3: Resultado del proceso de iteración para calcular  $\beta(r)$

La función  $\delta(r, z)$  obtenida en el último proceso de iteración se muestra en la Figura 4.

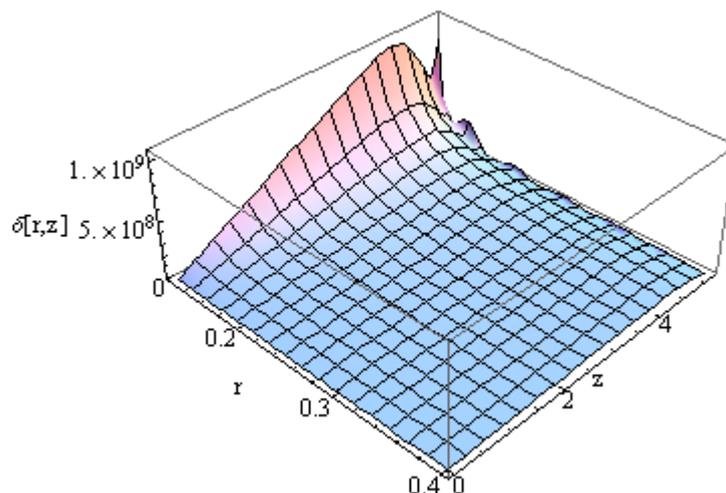


Figura 4: Gráfico tridimensional de la función exceso de densidad de carga  $\delta(r, z)$  versus  $r$  y  $z$ .

En esta figura se observa que la función  $\delta(r, z)$  crece significativamente sólo para valores de  $r$  menores de 0.2 muy próximos a la superficie  $r = a$  del macroion cilíndrico. En cuanto a la dependencia con la variable  $z$ , la función densidad de carga muestra en general un crecimiento lineal hasta las proximidades del extremo del macroion  $z = h/2 = 5.19$  para luego decaer. En el intervalo  $-h/2 < z < 0$  se cumple  $\delta(r, -z) = -\delta(r, z)$ .

El valor obtenido de la polarizabilidad eléctrica empleando la Ecuación (33) es de,

$\alpha_{//} = 3.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3$ . Se realizaron cálculos de  $\alpha_{//}$  para un número progresivo de raíces de la función de Bessel ( $n=10, 20, 30, 40$ ), hasta lograr asegurar (para  $n=40$ ) las dos primeras cifras significativas de esta magnitud.

Como la polarizabilidad eléctrica en la dirección transversal al macroion cilíndrico,  $\alpha_{\perp}$ , es despreciable frente a  $\alpha_{//}$ , el resultado obtenido puede compararse con los datos experimentales de las referencias (Stellwagen, 1981; Elías y Eden, 1981) para la anisotropía de la polarizabilidad eléctrica  $\Delta\alpha$  (ver Ecuación (2)). Este valor es superior en un factor 3 al obtenido experimentalmente para un fragmento de ADN de las mismas características que el empleado para el cálculo. Resulta del orden del obtenido por, Fixman y Jagannathan, (1981) considerando los fenómenos de transporte y equilibrio del movimiento iónico. Mientras que con las teorías que tienen en cuenta las fluctuaciones de concentración de contraiones en la atmósfera iónica alrededor del macroion (Mandel, 1961; Oosawa, 1970) obtienen un valor del orden de 100 veces más elevado que el resultado experimental. Pensamos que el valor calculado es mayor que el resultado experimental porque en el modelo empleado no se consideró la interacción entre los iones de la atmósfera iónica que rodea al macroion. Este efecto puede agregarse en futuros trabajos empleando una ecuación de Poisson-Boltzmann modificada (por la interacción de los iones) para encontrar la redistribución de carga en el macroion al aplicar el campo eléctrico. Una contribución de este trabajo es la de haber considerado una distribución de carga no uniforme de Poisson-Boltzmann en el entorno de macroion, como la dada por la Ecuación (3), en lugar de haber empleado una fase condensada de iones con concentración uniforme como en la mayoría de las otras teorías. Por otro lado el mismo desarrollo matemático podría emplearse en las teorías que obtienen la polarizabilidad eléctrica considerando el momento eléctrico fluctuante, que aparece en un macroion, debido a las fluctuaciones de concentración de contraiones en la atmósfera iónica alrededor del mismo.

En cuanto al cálculo en si mismo, pensamos que el uso del MATHEMATICA 6.0 fue muy útil en el desarrollo del cálculo analítico del trabajo y permitió avanzar significativamente en el cálculo numérico, pero para lograr mayor precisión en el resultado final, con el método propuesto, sería conveniente trabajar en otro entorno computacional, como por ejemplo MATLAB o FORTRAN. Esto permitiría aumentar el número de raíces de las funciones de Bessel y realizar el cálculo matricial con mayor velocidad.

#### 4 CONCLUSIONES

El método desarrollado en este trabajo para resolver ecuaciones diferenciales de segundo orden en coordenadas cilíndricas para una función  $f(r', z')$ , con coeficientes variables, es una generalización del empleado para resolver la ecuación diferencial de Laplace en coordenadas cilíndricas, con coeficientes constantes. En este último caso también se emplean desarrollos de Fourier-Bessel para resolver problemas, como por ejemplo, la distribución de temperatura en un cilindro en el estado estacionario. Si bien, debido a los coeficientes variables, el método propuesto pierde parcialmente la ventaja de usar las propiedades de ortogonalidad de las funciones de Bessel, permite resolver en forma analítica ecuaciones diferenciales complicadas como las empeladas para calcular la polarizabilidad eléctrica de macroiones cilíndricos.

#### REFERENCES

Elías, J. G. and Eden, D., Transient electric birefringence study of the persistence length and

- electric polarizability of restriction fragments of DNA. *Macromolecules*, 14:410–419, 1981.
- Fixman, M., Variational method for classical polarizabilities. *Journal of Chemical Physics*, 75:4040–4047, 1981.
- Fixman, M., and Jagannathan, S., Electrical and convective polarization of the cylindrical macroions. *Journal of Chemical Physics*, 75:4048–4059, 1981.
- Kikuchi, K., Electrical polarizability of polyelectrolytes by Metropolis Monte Carlo simulation., *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, 2001.
- Mandel, M., The electric polarization of rod-like, charged macromolecules. *Molecular Physics*, 4:489–496, 1961.
- Manning, G. S., Linear analysis of the polarization of macroions. *Journal of Chemical Physics*, 90:5704–5710, 1989.
- Manning, G. S., A condensed counterion theory for polarization of polyelectrolyte solutions in high fields. *Journal of Chemical Physics*, 99:477–486, 1993.
- Mohanty, U. and Zhao, Y., Polarization of counterions in polyelectrolytes. *Biopolymers*, 38:377–388, 1996.
- O’Konski, C. T., Theory of ionic polarization in polyelectrolytes. *Journal of Physical Chemistry*, 64:605–619, 1960.
- Oosawa, F., Counterions fluctuation and dielectric dispersion in linear polyelectrolyte. *Journal of Biopolymers*, 9:667–688, 1970.
- Rau D. C. and Charney E., Polarization of the ion atmosphere of a charged cylinder. *Biophysical Chemistry*, 14:1–9, 1981.
- Stellwagen, N.C., Electric Birefringence of restriction enzyme fragments of DNA: optical factor and electric polarizability as a function of molecular weight. *Biopolymers*, 20:300–434, 1981.
- Stigter, D., The charged colloidal cylinder with a Gouy double layer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 37:296–306, 1975.