

V. POLARIZABILIDAD OPTICA.

V.1. Características generales.

La polarizabilidad óptica de un átomo, lejos de su frecuencia característica ν_{ab} se expresa, según la teoría cuántica, de la siguiente manera⁽⁴⁶⁾:

$$\alpha^0 = [2/(3h)] \sum_b (\nu_{ab} R_{ab}^2) / (\nu_{ab}^2 - \nu^2) \quad (V.1)$$

R_{ab} es el momento dipolar asociado con la transición entre los estados a y b, es decir:

$$R_{ab} = e \langle \Psi_a | r | \Psi_b \rangle \quad (V.2)$$

donde Ψ_a y Ψ_b son las funciones de onda de los estados a y b y E_a y E_b las energías correspondientes.

y $\nu_{ba} = (E_a - E_b)/h$ es la frecuencia característica del sistema y h la constante de Planck. La magnitud $|R_{ab}|$ se denomina momento de transición o intensidad dipolar de la transición.

V.2. Polarizabilidad óptica del ADN.

En el ADN la polarizabilidad óptica en la región visible del espectro se origina en las transiciones de la región ultravioleta ocurridas en las bases heterocíclica púricas y pirimidicas. Estas transiciones son las $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ que producen momentos de transición perpendiculares y paralelos a los anillos heterocíclicos respectivamente. El valor absoluto del momento de transición correspondiente a la transición $\pi-\pi^*$ es mucho mayor que el de la transición $n-\pi^*$ (30 y 47).

Películas orientadas de ADN o soluciones de ADN orientadas en un campo eléctrico presentan una birrefringencia negativa. Esta se origina predominantemente en las transiciones $\pi-\pi^*$ de las bases púricas y pirimidicas. La

transición que produce el máximo de absorción a los 260 nm no es la principal responsable para este efecto sino otras transiciones de mayor intensidad ubicadas debajo de los 200 nm (46).

La polarizabilidad óptica total de la molécula de ADN suele considerarse compuesta por la suma de las contribuciones de los pares de bases heterocíclicas.

M.F. MAESTRE y R. KILKSON (46) calculan la birrefringencia del ADN enrollado en superhélice (el doble hélice del ADN se dispone en el espacio formando otro helicoide). Consideran en su análisis las polarizabilidades ópticas paralela (α_{\parallel}^o) y perpendicular (α_{\perp}^o) de cada par de bases. Definen una densidad de pares de bases y una densidad de polarizabilidad óptica con el fin de integrar (sumar) sobre todo el volumen que ocupa la estructura supramolecular considerada. Los cálculos así realizados se aplican a dos sistemas biológicos con el ADN dispuesto en forma de superhélice. Los resultados están de acuerdo con las mediciones experimentales.

Una molécula completamente extendida de ADN, posee un tensor polarizabilidad óptica que se expresa mediante los términos principales de la siguiente manera:

$$\alpha^{o11}, \alpha^{o22} = \alpha^{o11} \text{ y } \alpha^{o33} \quad (\text{V.3})$$

donde se supone que eje de simetría de la molécula coincide con el eje 3 de un sistema cartesiano ortogonal (1,2,3). Estos términos pueden determinarse mediante mediciones separadas de la birrefringencia de saturación, Δn_s , de la solución con las moléculas completamente orientadas y de la diferencia de índices de refracción, δn , entre la solución y el solvente para una solución sin orientación preferencial de sus moléculas (47).

V.3. Relación entre la birrefringencia de saturación y la polarizabilidad óptica.

Los términos principales del tensor polarizabilidad eléctrica para macroiones cilíndricos como son los de ADN verifican las siguientes relaciones:

$$\alpha^{E_{33}} > \alpha^{E_{11}} = \alpha^{E_{22}} \quad (V.4)$$

Teniendo en cuenta además la simetría cilíndrica de la polarizabilidad óptica (relaciones V.3), la ecuación (I.28) que relaciona Δn_s con los términos $\alpha^{o_{11}}$, puede expresarse de la siguiente manera:

$$\Delta n_s = (2\pi c_1/n)(\alpha^{o_{33}} - \alpha^{o_{11}}) \quad (V.5)$$

donde c_1 es el número de moléculas por unidad de volumen y n es el índice de refracción de la solución sin orientar.

La birrefringencia Δn_s se escribe también en función de la fracción de volumen del soluto, f , y del volumen molecular v :

$$\Delta n_s = (2\pi f/n)[(\alpha^{o_{33}} - \alpha^{o_{11}})/v] \quad (V.6)$$

Para soluciones diluidas f puede reemplazarse por $c\bar{v}$ donde c es la concentración del soluto y \bar{v} es el volumen específico parcial.

V.4. Diferencia entre los índices de refracción de la solución y del solvente.

La relación entre el índice de refracción y la polarizabilidad óptica se obtiene empleando la ecuación (I.14) $n^2 = \epsilon$ válida para frecuencias ópticas en sustancias transparentes y la relación entre la constante dieléctrica y la polarizabilidad óptica (ec.(I.18)) que se escribe de la siguiente manera para el caso particular de soluciones con moléculas sin orientación preferencial:

$$\epsilon = \epsilon_1 + 4\pi c_1 [(\alpha^{o_{33}} + 2\alpha^{o_{11}})/3] \quad (V.7)$$

donde ϵ_1 es la constante dieléctrica del solvente. La expresión para la diferencia $\delta n = n - n_1$ entre los índices de refracción de la solución, n , y del solvente, n_1 , resulta:

$$\delta n = (2\pi c_1/n_1)[(\alpha_{33} + 2\alpha_{11})/3] \quad (\text{V.8})$$

donde se empleó la aproximación $n + n_1 = 2n_1$, válida para soluciones diluidas.

Aquí las polarizabilidades ópticas de las partículas en solución se consideran como incrementos de las polarizabilidades del soluto con respecto a las del solvente ($\alpha_{\text{soluto}} - \alpha_{\text{solvente}}$).