

RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DIFERENCIAL DE SMOLUCHOWSKI POR MÉTODOS DE PERTURBACIÓN

Jorge A. Bertolotto, Graciela B. Roston, María E. Ascheri, Griselda M. Corral

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

Palabras Clave: ecuación de Smoluchowski, métodos de perturbación, método de series de Fourier, función de distribución orientacional.

Resumen. En el estudio de propiedades electroópticas de macromoléculas y coloides es necesario conocer la función de distribución orientacional de las partículas. Para el caso particular de soluciones de fragmentos de ADN, éste se suele modelar como varillas tipo arco con propiedades eléctricas y ópticas caracterizadas por los tensores correspondientes y con una carga q con una distribución lineal uniforme.

En este trabajo, para obtener la función de distribución orientacional, en el estado estacionario y para campos eléctricos pequeños (menores que 2 kV/cm), de fragmentos de ADN en solución con las características antes mencionadas, se resuelve la ecuación diferencial de Smoluchowski correspondiente a ese sistema. Se obtiene una solución analítica empleando un método de perturbación, en el cual la función de distribución orientacional se desarrolla en potencias de un parámetro de perturbación hasta de orden cuatro. Para cada orden de perturbación, se resuelve una ecuación diferencial empleando un método por desarrollo en series de Fourier.

Se hace una estimación teórica del error que se comete al considerar sólo hasta el cuarto orden en el método de perturbación, comparándolo con un caso similar con solución analítica exacta.

Abstract. When we study the electro-optical properties of macromolecules and colloids it is necessary to know the orientational distribution function of the particles. For the particular case of DNA fragments, we model them as bent rod molecules, described by an arc model, with their electrical and optical properties characterized by the correspondent tensors and with a charge q with a uniform linear distribution.

In this work we solve the Smoluchowski equation for a system of DNA fragments in solution at low electric field (lower than 2 kV/cm) in order to get the steady-state orientational distribution function. We obtain an analytical solution by using a perturbation method where the orientational distribution function is expanded in powers of the perturbation parameter until the fourth order. We solve the differential equation for each order of perturbation applying the Fourier method for expanding series. By comparison to a similar case with exact analytical solution, we also calculate a theoretical estimation of the error by using until the fourth order of the perturbation method.

1 INTRODUCCIÓN

La birrefringencia y el dicroísmo lineal eléctricos se originan por la absorción anisotrópica de luz incidente linealmente polarizada sobre un conjunto de moléculas orientadas en un campo eléctrico. La orientación se produce por la interacción entre el campo eléctrico y el momento dipolar eléctrico permanente o inducido de la molécula. Para partículas que tienen una forma tal que, durante el movimiento se produce un acoplamiento rotación traslación, la movilidad electroforética contribuye a los cambios en la orientación de la misma.

En trabajos anteriores (Bertolotto et al. 2003a, 2004), hemos estudiado la influencia del acoplamiento traslación-rotación, originado por la migración electroforética de las moléculas, sobre el comportamiento electro-óptico de fragmentos de ADN en solución acuosa. Para simplificar los cálculos tomamos como modelo varillas quebradas. Este tipo de partículas tienen un tensor de acoplamiento hidrodinámico no nulo el cual relaciona los movimientos de rotación y traslación. Este acoplamiento hidrodinámico afecta la distribución orientacional de las partículas y de esta manera, también cambian las propiedades electro-ópticas de la solución, birrefringencia y dicroísmo lineal eléctricos. La función de distribución orientacional necesaria para el cálculo de la birrefringencia y el dicroísmo lineal eléctrico se obtuvo resolviendo la ecuación de Smoluchowski del sistema mediante el método de perturbación. En un trabajo previo (Bertolotto et al. 2003b), presentamos un análisis detallado del tratamiento matemático del método de resolución de las ecuaciones involucradas en el cálculo de la birrefringencia eléctrica para el caso de moléculas cargadas, rígidas, no polarizables, con la forma de varilla quebrada.

En este trabajo, teniendo en cuenta el tensor polarizabilidad eléctrica de las moléculas, empleamos un modelo considerado más realista (Porschke, 1994) de molécula tipo arco y extendemos la aplicación del método para resolver la ecuación de Smoluchowski del sistema, hasta la cuarta potencia del parámetro de perturbación. Para cada orden de perturbación, se resuelve una ecuación diferencial empleando un método por desarrollo en series de Fourier. Para el caso de moléculas tipo arco, rígidas, polarizables y neutras, calculamos el error relativo porcentual de la solución aproximada, respecto a la solución exacta. A partir de este valor, estimamos el máximo error relativo porcentual de la solución obtenida por el método de perturbación.

2 TEORÍA

Tanto la birrefringencia como el dicroísmo lineal eléctrico de las MTA (moléculas tipo arco) en solución dependen de las propiedades eléctricas de la molécula, tales como la polarizabilidad eléctrica, la carga electroforética y el momento dipolar permanente, de las propiedades hidrodinámicas, como el tensor difusión rotacional y el tensor difusión acoplamiento traslación rotación, y de las propiedades ópticas, como la probabilidad de transición.

Nuestro modelo consiste en una solución de moléculas cargadas rígidas tipo arco de circunferencia de longitud L y radio de curvatura R ; con una distribución de carga q uniforme y un tensor polarizabilidad eléctrica. Asumimos que las MTA no son polares, pero sí polarizables. El sistema de laboratorio se encuentra ubicado en el sistema de referencia xyz . Se ubica el campo eléctrico orientador E en la dirección z . Este campo tiene forma de pulso rectangular de una duración tal que permita al sistema llegar al estado estacionario (100 μ s). Suponemos que la molécula se encuentra ubicada en un sistema de referencia $x'y'z'$. La orientación de un sistema de referencia con respecto al otro se define mediante los ángulos de

Euler θ , ϕ y ψ .

2.1 Ecuación de Smoluchowski

Se supone que la solución de MTA es lo suficientemente extensa de modo que en el tiempo en que las moléculas alcanzan el equilibrio orientacional (100 μ s), el efecto de electroforesis no cambia la concentración espacial de las mismas. Así podemos considerar la función de distribución orientacional como $f(\phi, \theta, \psi)$.

Escribimos la ecuación de Smoluchowski en el sistema de coordenadas del laboratorio teniendo en cuenta que para el caso de partículas orientadas en presencia de un campo eléctrico aplicado, éste introduce una simetría cilíndrica y la función resulta independiente de la coordenada ϕ .

Mediante la ecuación de Smoluchowski encontramos la función de distribución que describe la orientación de las moléculas en estado estacionario en un campo eléctrico determinado. En Bertolotto et al.(2004), obtuvimos la siguiente ecuación diferencial del sistema

$$\begin{aligned} & \frac{E}{kT} (\sin \theta) (\cos \theta) (ER_{22}d_{31} \sin^2 \psi \sin^2 \theta - E \cos^2 \psi R_{11}d_{23} \sin^2 \theta + \sin \psi P_{23}q \sin \theta) \frac{\partial f_{\chi}(\theta, \psi)}{\partial \theta} + \\ & \sin \theta \cos \psi \frac{E}{kT} (-ER_{33} \sin \psi d_{12} \sin^3 \theta + E \cos^2 \theta \sin \theta \sin \psi (d_{31}R_{22} + R_{11}d_{23})) \frac{\partial f_{\chi}(\theta, \psi)}{\partial \theta} + \\ & \sin \theta \cos \psi \frac{E}{kT} (\cos^2 \theta q (P_{23} + P_{32}) - P_{32}q) \frac{\partial f_{\chi}(\theta, \psi)}{\partial \theta} - \frac{E}{kT} (\sin^3 \theta \sin \psi) q (-P_{32} + P_{23}) f_{\chi}(\theta, \psi) + \\ & \frac{E^2}{kT} \sin \theta (R_{33}d_{12} \sin^3 \theta (-1 + 2 \cos^2 \psi) + R_{11}d_{23} \sin \theta (\cos^2 \theta - \cos^2 \psi \sin^2 \theta)) f_{\chi}(\theta, \psi) + \quad (1) \\ & \frac{E^2}{kT} \sin \theta (R_{22}d_{31} \sin \theta (-\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \sin^2 \psi)) f_{\chi}(\theta, \psi) + \sin^2 \theta (R_{11} \cos^2 \psi + R_{22} \sin^2 \psi) \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial f_{\chi}(\theta, \psi)}{\partial \theta} + \\ & (\cos^2 \theta \sin^2 \psi R_{11} + \cos^2 \theta \cos^2 \psi R_{22} + \sin^2 \theta R_{33}) \frac{\partial}{\partial \psi} \frac{\partial f_{\chi}(\theta, \psi)}{\partial \psi} + \sin \theta \cos \theta (R_{11} \sin^2 \psi + R_{22} \cos^2 \psi) \frac{\partial f_{\chi}(\theta, \psi)}{\partial \theta} - \\ & \sin \psi \cos \psi (R_{22} - R_{11}) (\cos^2 \theta + 1) \frac{\partial f_{\chi}(\theta, \psi)}{\partial \psi} + 2(R_{22} - R_{11}) \sin \theta \cos \theta \cos \psi \sin \psi \frac{\partial}{\partial \psi} \frac{\partial f_{\chi}(\theta, \psi)}{\partial \theta} = 0 \end{aligned}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, R_{ii} para $i = 1, 2, 3$ son los términos del tensor difusión rotacional, P_{23} y P_{32} son los términos no nulos del tensor de difusión de acoplamiento rotación-traslación, $d_{12} = a_1 - a_2$, $d_{23} = a_2 - a_3$ y $d_{31} = a_3 - a_1$, siendo los a_i para $i = 1, 2, 3$, los términos principales del tensor polarizabilidad eléctrica.

3 MÉTODO DE RESOLUCIÓN

Para resolver la ecuación diferencial obtenida, en el estado estacionario, para un campo eléctrico débil, aplicamos el método de perturbación con un parámetro \mathcal{E} en los términos que involucran a E . Suponemos que la función $f(\theta, \psi)$ puede ser desarrollada en serie de potencias de \mathcal{E} . En este caso tenemos en cuenta términos hasta la cuarta potencia del

parámetro ε , resultando

$$f(\theta, \psi) = \varepsilon^0 f_0(\theta, \psi) + \varepsilon^1 f_1(\theta, \psi) + \varepsilon^2 f_2(\theta, \psi) + \varepsilon^3 f_3(\theta, \psi) + \varepsilon^4 f_4(\theta, \psi) \quad (2)$$

Reemplazando esta última expresión en la ecuación diferencial (1) e igualando los coeficientes de ε^1 , ε^2 , ε^3 y ε^4 , obtenemos las ecuaciones diferenciales correspondientes para $f_i(\theta, \psi)$, con $i = 1, 2, 3, 4$. Entonces, resolvemos cada ecuación aplicando el método de series de Fourier. Teniendo en cuenta resultados de trabajos anteriores (Bertolotto et al. 2003b), desarrollamos la función $f_i(\theta, \psi)$, con i impar, en series de Fourier de senos y la función $f_i(\theta, \psi)$, con i par, en series de Fourier de cosenos para las variables θ, ψ , como se muestra a continuación

$$f_{i \text{ impar}}(\theta, \psi) = \sum_{m,n=1}^{\infty} a_{m,n} \sin[m\psi] \sin[n\theta]$$

$$f_{i \text{ par}}(\theta, \psi) = \sum_{m,n=1}^{\infty} b_{m,n} \cos[m\psi] \cos[n\theta] \quad (3)$$

Reemplazando estos desarrollos en las correspondientes ecuaciones diferenciales e igualando los coeficientes de $\sin[m\psi] \sin[n\theta]$ y $\cos[m\psi] \cos[n\theta]$ respectivamente para m, n enteros, resulta un sistema determinado de 16 ecuaciones, donde las incógnitas son los coeficientes $a_{m,n}$ y $b_{m,n}$.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cálculos se realizaron en el entorno de MATHEMATICA 4.0 (Wolfram, 2003).

Tomamos los parámetros eléctricos, ópticos e hidrodinámicos característicos de fragmentos de ADN de longitud 100nm en solución acuosa. El campo eléctrico aplicado es de 1 kV/cm. Para estos valores, obtenemos la función de distribución orientacional $f(\theta, \psi)$ que es solución de la ecuación de Smoluchowski. En la Figura 1 se representa gráficamente esta función versus las coordenadas θ y ψ medidas en radianes.

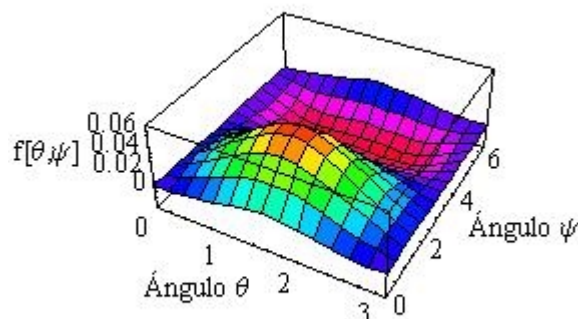


Figura 1: Función de distribución orientacional $f(\theta, \psi)$

En la [Figura 1](#) se observa que la función de distribución orientacional tiene un máximo en $\theta = \pi/2$ y $\psi = \pi/2$. El comportamiento que exhibe esta función de distribución es cualitativamente similar al de la función de distribución que se obtiene para una solución de moléculas tipo arco donde la carga q es reemplazada por un momento dipolar eléctrico permanente en la dirección de la flecha del arco ([Holcomb et al. 1963](#)).

Debido a que la ecuación de Smoluchowski para el caso de moléculas cargadas no posee una solución exacta, no es posible calcular directamente el error cometido con la aproximación. Por ello, con el objetivo de hacer una estimación teórica del error que estamos cometiendo al considerar hasta el cuarto orden en el método de perturbación, aplicamos este método a una solución de moléculas neutras, polarizables, rígidas tipo arco de circunferencia (MTA) y comparamos la solución obtenida con la función de distribución de Boltzmann correspondiente, calculando así el error relativo porcentual representado en la [Figura 2](#).

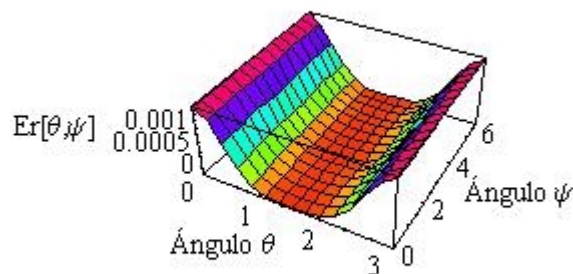


Figura 2: Función error relativo porcentual $Er(\theta, \psi)$

A partir de este gráfico, estimamos el máximo error relativo porcentual de la solución obtenida por el método de perturbación para el caso de moléculas cargadas. El mismo tiene un valor de 0.15 %. Corresponde a $\theta = 0, \pi$, es independiente de ψ . Este error en la función de distribución nos conduce a errores en el cálculo de la birrefringencia y el dicroísmo eléctricos que son del orden del error en los datos experimentales.

5 CONCLUSIONES

Es imposible la resolución analítica de la ecuación diferencial de Smoluchowski para encontrar la función de distribución orientacional. Es por ello que hemos usado un método aproximado para su resolución, que consiste en aplicar un método de perturbación combinado con el método de desarrollo en series de Fourier.

El error relativo que se comete al considerar en la solución aproximada sólo hasta el cuarto orden en el método de perturbación es mucho menor a 0.01 y nos conduce a errores en el cálculo de la birrefringencia y el dicroísmo eléctricos que son del orden del error en los datos experimentales. En consecuencia, concluimos que el método de cálculo empleado es adecuado para obtener la función de distribución orientacional necesaria para el cálculo de la birrefringencia y el dicroísmo eléctricos en el caso de fragmentos de ADN en solución.

REFERENCIAS

- J. A Bertolotto, G. B. Roston, M. E. Ascheri y M. Campo. Birefringence due to free electrophoresis. *Physica A* 327, 185-189, 2003a.
- J. A Bertolotto, G. B. Roston y M. E. Ascheri. Cálculo de la birrefringencia eléctrica originada por electroforesis libre. *Mecánica Computacional*, AMCA (Asociación Argentina de Mecánica Computacional), Vol. XXI, 1252-1257, 2003b.
- J. A Bertolotto, G. B. Roston y M. E. Ascheri. Properties of DNA. *Progress in Colloids and Polymer Science*, 128, 25-29, 2004.
- D. N. Holcomb, I Tinoco Jr. Electrical Birefringence at high fields. *J. Chem. Phys.* 84, 2691-2698, 1963.
- D. Porschke. DNA double helices with positive electric dichroism and permanent dipole moments: Non-symmetric charge distributions and frozen configurations. *Biophys Chem.*, 49, 127-139, 1994.
- S. Wolfram. *The Mathematica Book*, 5th edn., Wolfram Media, Champaign, 2003.