



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



IKiP
im. J. Habera
PAN

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



MIKROHYDRODYNAMIKA POLIELEKTROLITÓW I BIAŁEK

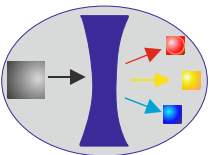
Maria L. Ekiel-Jeżewska¹, Bogdan Cichocki², Eligiusz Wajnryb¹,
Zbigniew Adamczyk³, Agnieszka M. Słowicka¹, Monika Wasilewska³

¹Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa

²Instytut Fizyki Teoretycznej, Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

³Instytut Katalizy I Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Kraków

Kraków, 21.10.2014



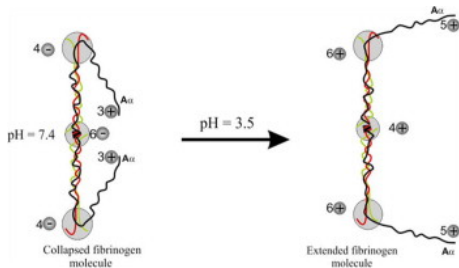
Jak pomiary promienia hydrodynamicznego i lepkości wewnętrznej mogą pomóc :

- ▶ wyznaczyć konformację białek?
- ▶ rozwiązać znacznie szersze fundamentalne problemy teoretyczne?

Część I

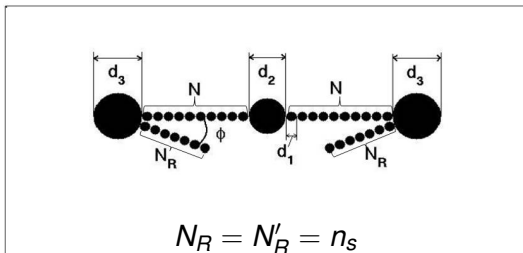
Wyznaczanie konformacji białek

Przykład: fibrynogen



Adamczyk Z., Cichocki B., Ekiel-Jeżewska M.L., Słowicka A., Wajnryb E., Wasilewska M., Fibrinogen conformations and charge in electrolyte solutions derived from DLS and dynamic viscosity measurements, *J. COLLOID INTERFACE SCI.*, **385**, 244, 2012

Fibrynogen: pytania badawcze



$$R_H(\phi) = ?$$

$$[\eta](\phi) = ?$$

Wielkości hydrodynamiczne do wyznaczenia

- ▶ Promień hydrodynamiczny

$$R_H = \frac{1}{6\pi\eta(\mu_1 + \mu_2 + \mu_3)/3}$$

μ_i - diagonalne (w ogólności różne) współczynniki macierzy $\boldsymbol{\mu}^{tt}$ ruchliwości translacyjno-translacyjnej; $(\mu_1 + \mu_2 + \mu_3)/3 \equiv (\text{Tr}\boldsymbol{\mu}^{tt}/3)$

Względem którego punktu liczyć ruchliwość?

- ▶ Brownowski wkład do lepkości wewnętrznej

$$[\eta] = [\eta]_{\infty} + [\eta]^B$$

Dla cząstek niesymetrycznych: $[\eta]^B = ?$

Problemy koncepcyjne

- ▶ Czy średnie brownowskie przesunięcie kwadratowe różnych punktów cząstki jest takie samo?

Cichocki B., Ekiel-Jeżewska M.L., Wajnryb E., Communication: Translational Brownian motion for particles of arbitrary shape, J. Chem. Phys., **136**, 071102, 2012

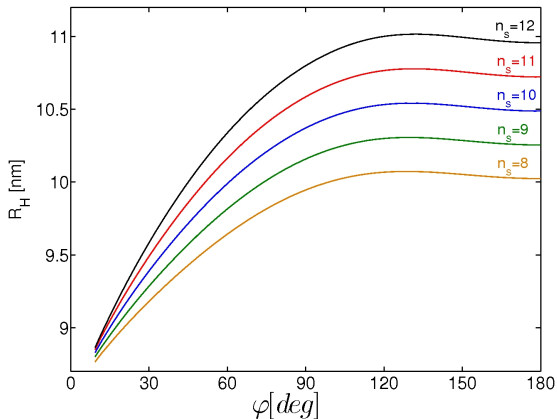
- ▶ Jak obliczyć wkład brownowski do lepkości wewnętrznej cząstek niesymetrycznych?

Cichocki B., Ekiel-Jeżewska M.L., Wajnryb E., Intrinsic viscosity for Brownian particles of arbitrary shape, J. Phys.: Conference Series, **392**, 012004, 2012

- ▶ Czy promienie hydrodynamiczne wyznaczone różnymi metodami mogą istotnie się różnić?

Cichocki B., Ekiel-Jeżewska M.L., Wajnryb E., Hydrodynamic radius approximation for spherical particles suspended in a viscous fluid: Influence of particle internal structure and boundary, J. Chem. Phys., **140**, 164902, 2014

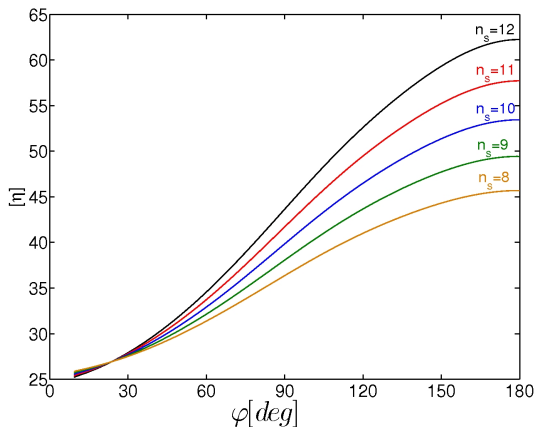
Promień hydrodynamiczny fibrynogenu - wyniki teoretyczne



R_H zależy od kąta ϕ rozwarcia ramion (do 25%)

Adamczyk Z., Cichocki B., Ekiel-Jeżewska M.L., Słowicka A., Wajnryb E., Wasilewska M., 2012

Lepkość wewnętrzna fibrynogenu - wyniki teoretyczne



$[\eta]$ silnie zależy od kąta ϕ rozwarcia ramion (do 150%)!

Adamczyk Z., Cichocki B., Ekiel-Jeżewska M.L., Słowicka A., Wajnryb E., Wasilewska M., 2012

Podsumowanie części I

- ▶ Analiza równania Smoluchowskiego pozwoliła na
 - ▶ jednoznaczne określenie współczynnika translacyjnej dyfuzji własnej (a zatem i promienia hydrodynamicznego) niezależnie od wyboru punktu niesymetrycznej cząstki
 - ▶ podanie jawnych wyrażeń na brownowskie wkłady do lepkości wewnętrznej cząstek o dowolnym kształcie
- ▶ Uzyskane nowe wyniki teoretyczne były konieczne aby wyznaczyć zależności funkcyjne $R_H(\phi)$ i $[\eta](\phi)$ dla modelu fibrynogenu
- ▶ Teoretyczne relacje $R_H(\phi)$ i $[\eta](\phi)$ pozwalają na oszacowanie konformacji fibrynogenu (kąta ϕ) na podstawie pomiaru lepkości wewnętrznej.

Część II

Czy średnie brownowskie przesunięcie kwadratowe różnych punktów cząstki jest takie samo?

Cel: wyznaczyć średnie przesunięcie kwadratowe $W(t)$ dowolnego punktu $\mathbf{R}(t)$

Cichocki B., Ekiel-Jeżewska M.L., Wajnryb E., Communication: Translational Brownian motion for particles of arbitrary shape, J. Chem. Phys., **136**, 071102, 2012

$$W(t) = \frac{1}{6} \langle [\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)]^2 \rangle.$$

$\langle \dots \rangle$ - średnia równowagowa.

Stan cząstki $X = (\mathbf{R}, \hat{\Omega})$. Rozkład prawdopodobieństwa $P(X, t)$,
Time-dependent self-diffusion coefficient

$$D(t) = \frac{dW(t)}{dt}$$

Czy i jak $D(t)$ zależy od wyboru punktu \mathbf{R} ?

Równanie Smoluchowskiego

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} P(X, t) &= \mathcal{L}(X) P(X, t) \\ \mathcal{L}(X) &= \nabla_X \cdot \mathbf{D}(\hat{\Omega}) \cdot \nabla_X \\ \nabla_X &= \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}, \frac{\partial}{\partial \alpha} \right)\end{aligned}$$

Tensory dyfuzji własnej \mathbf{D} oraz ruchliwości μ :

$$\mathbf{D}(\hat{\Omega}) = k_B T \mu(\hat{\Omega})$$

Prędkości ruchu postępowego i obrotowego

$$\begin{pmatrix} \mathbf{U} \\ \boldsymbol{\omega} \end{pmatrix} = \mu \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{F} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix}$$

Macierz ruchliwości

$$\mu = \begin{pmatrix} \mu^{tt} & \mu^{tr} \\ \mu^{rt} & \mu^{rr} \end{pmatrix}$$

Macierz ruchliwości μ względem różnych centrów odniesienia

W ogólności μ zależy od wyboru punktu (centrum) odniesienia. Prawa transformacyjne między μ_1 at a center \mathbf{r}_1 and the mobility μ_2 at a center \mathbf{r}_2 :

$$\begin{aligned}\mu_2^{rr} &= \mu_1^{rr} = \mu^{rr}, \\ \mu_2^{rt} &= \mu_1^{rt} + \mu^{rr} \times (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1), \\ \mu_2^{tt} &= \mu_1^{tt} - (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \times \mu^{rr} \times (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \\ &\quad - (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \times \mu_1^{rt} + \mu_1^{tr} \times (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1),\end{aligned}$$

with the notation that for a second rank tensor \mathbf{A} and a vector \mathbf{v} , one has $[\mathbf{A} \times \mathbf{v}]_{ij} \equiv A_{ik} \epsilon_{jkl} v_l$ and $[\mathbf{v} \times \mathbf{A}]_{ij} \equiv \epsilon_{ilk} v_l A_{kj}$.

Centrum ruchliwości

to taki punkt, w którym μ^{tr} jest symetryczna.

Wyniki

$$D(t) = D_{cm} + \frac{1}{3} \left[\frac{V_x^2}{D_y^r + D_z^r} e^{-(D_y^r + D_z^r)t} + \frac{V_y^2}{D_x^r + D_z^r} e^{-(D_x^r + D_z^r)t} + \frac{V_z^2}{D_x^r + D_y^r} e^{-(D_x^r + D_y^r)t} \right],$$

gdzie

$$\beta V_x = \mu_{yz}^{rt} - \mu_{zy}^{rt}, \quad \beta V_y = \mu_{zx}^{rt} - \mu_{xz}^{rt}, \quad \beta V_z = \mu_{xy}^{rt} - \mu_{yx}^{rt}, \\ \beta = 1/k_B T$$

oraz

$$D_i^r = k_B T \mu_i^r, \quad \text{for } i = x, y, z.$$

są rotacyjnymi współczynnikami dyfuzji w układzie odniesienia, w którym μ^{rr} jest diagonalna.

Wnioski

Charakterystyczna skala czasowa τ wyznaczona przez współczynniki dyfuzji rotacyjnej D_i^r

$$\tau = \max_{(i,j)} (D_i^r + D_j^r)^{-1}, \text{ gdzie } (i,j) = (x,y), (x,z), (y,z).$$

Dla $t \gg \tau$,

$$\langle [\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)]^2 \rangle \approx 6D_{cm}t, \quad \text{dla } t \gg \tau,$$

Współczynnik proporcjonalności D_{cm} nie zależy od wyboru centrum odniesienia i równa się współczynnikowi dyfuzji własnej D_{cm} w centrum ruchliwości,

$$D_{cm} = k_B T \text{Tr } \mu_{cm}^{tt} / 3.$$

Podsumowanie części II

- ▶ Ile wynosi współczynnik dyfuzji własnej wyznaczony ze średniego przesunięcia kwadratowego dowolnego punktu cząstki?
- ▶ Dla czasów znacznie większych od skali czasowej rotacyjnej dyfuzji śledzenie dowolnego punktu daje ten sam wynik.

$$D(t) = D_{cm}.$$

- ▶ Współczynnik dyfuzji własnej ma szczególnie prostą postać gdy punktem tym jest centrum ruchliwości,

$$D_{cm} = k_B T \text{Tr } \mu_{cm}^{tt} / 3.$$

Wniosek końcowy

Podany został przykład inspirującej współpracy naukowej. Odpowiedź na proste pytania o wyjaśnienie teoretyczne wyników eksperymentalnych wymagała rozwiązania fundamentalnych problemów teorii ruchów Browna. Rozwiązania teoretyczne mają znacznie szerszy zakres stosowalności niż kontekst eksperymentalny, w którym pytania zostały postawione.