

CALCULO DE LA ENERGIA DE INTERACCION ENTRE DOS MACROIONES TIPO VARILLA PARALELOS

J. A. Bertolotto

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, 6300 Santa Rosa, La Pampa

J. R. Grigera

IFLYSIB, calle 59 N° 789, 1900 La Plata

Se calcula la energía de interacción entre dos macroiones lineales paralelos en una solución de electrolito simple mediante la expresión¹

$$\exp [-W(X) / KT] = \langle \exp (-V / KT) \rangle$$

donde V es la energía de interacción eléctrica para una configuración de contraiones determinada y el valor medio se toma sobre todas las configuraciones posibles de los mismos, con funciones de distribución no correlacionadas. Para calcular V se integra, sobre toda la extensión de los dos macroiones la energía de interacción entre diferenciales de carga ubicados en macroiones distintos. Se emplea un factor de apantallamiento de Debye-Huckel originado por los iones del electrolito sobre las cargas fijas y otro factor de apantallamiento dependiente de la frecuencia para la carga fluctuante de los contraiones ligados. Se aplica el cálculo a macroiones de ADN. Se encuentra que las curvas $W(X)$ vs. X muestran mínimos del orden de algunas unidades de KT lo que indica la posibilidad de formación de agregados de estos macroiones para concentraciones débiles de electrolito.

INTRODUCCION

Se emplea aquí el método aproximado para calcular la energía de interacción entre macroiones introducido por J. G. Kirkwood y J. B. Shumaker¹. Según estos autores, el potencial $W(X)$ de la fuerza promedio de los dos macroiones, está relacionado al potencial V de la fuerza para una configuración de contraiones determinada de la siguiente manera:

$$\exp [-W(X) / KT] = \langle \exp (-V / KT) \rangle \quad (1)$$

donde el promedio se toma sobre todas las configuraciones de contraiones de las dos moléculas, con funciones de distribución no correlacionadas. Consideran el apantallamiento iónico de la energía de interacción originada en las fluctuaciones de carga de los macroiones agregando un factor de Debye-Hückel. Sin embargo, en ese factor no tienen en cuenta la influencia de la frecuencia de oscilación o fluctuación de las cargas de los macroiones en el apantallamiento de la energía. Este hecho fue analizado recientemente por J. R. Grigera y otros² para el caso de cargas separadas por una distancia mayor que la longitud de Debye del medio, K^{-1} . Aquí se extiende esa teoría para eliminar la restricción a la distancia entre las cargas y poder aplicarla al cálculo propuesto.

TEORIA

Sean dos macroiones lineales paralelos de longitud L a una distancia X uno del otro ($L < X$). Las coordenadas x_1 y x_2 determinan posiciones sobre los ejes de cada uno de ellos a partir de extremos contiguos. La densidad numérica lineal de cargas fijas en cada macroión es $v_i = N_i / L$ y la densidad numérica lineal promedio de contraiones ligados $v_{Bi} = N_{Bi} / L$, con $i = 1, 2$. Debido a las fluctuaciones térmicas la densidad lineal de contraiones ligados se desvía del valor promedio. La densidad numérica promedio aparente de cargas de cada macroion es $v_{i*} = v_i - v_{Bi}$. En cierto tiempo y posición, x_1 , a lo largo de cada varilla, la densidad de contraiones condensados se desvía del promedio en una cantidad $\delta v_{Bi}(x_1)$ y consecuentemente la densidad numérica aparente de cargas se desvía en una cantidad $\delta v^*(x_1) = -\delta v_{Bi}(x_1)$. La densidad numérica aparente de cargas en x_i se escribe $v^*(x_1) = v_i^* + \delta v^*(x_1)$.

Para calcular el potencial V de la fuerza entre dos macroiones para una configuración determinada de contraiones, es necesario integrar sobre toda la extensión de los dos macroiones la energía de interacción entre los diferenciales de carga $ev^*(x_1) dx_1$ y $ev^*(x_2) dx_2$ ubicados en macroiones distintos y a una distancia $r = [X^2 + (x_1 - x_2)^2]^{1/2}$. Se considera que las componentes fluctuante de las cargas diferen-

ciales tienen una variación armónica con el tiempo y se escriben.

$$v^*(x_1) dx_1 = v_1^* dx_1 + v_0^*(x_1) \cos(\omega t) dx_1 \quad (2)$$

$$v^*(x_2) dx_2 = v_2^* dx_2 + v_0^*(x_2) \cos(\omega t + \delta) dx_2 \quad (3)$$

La energía de interacción entre los diferenciales de carga puede escribirse como el producto del potencial eléctrico de la carga $ev^*(x_1) dx_1$ en x_2 por la carga $ev^*(x_2) dx_2$. El potencial eléctrico de la carga $ev^*(x_1) dx_1$ se puede obtener empleando la expresión del potencial eléctrico de una carga $q_1 = q_{10} + q_{10} \cos(\omega t)$ sumergida en una solución de electrolito simple. Esta se obtiene resolviendo las ecuaciones de continuidad del flujo de iones y de Poisson del sistema. El potencial buscado resulta ser:

$$\phi_{12}(r) = (ev_1^* P_e / \epsilon_{1r}) dx_1 + \quad (4)$$

$$(e\delta v^*(x_1) / \epsilon_{1r}) [V_1(r) \cos \omega t + V_2(r) \sin \omega t] dx_1$$

El primer término representa el potencial eléctrico de Coulomb de una carga puntual estacionaria, con un factor P_e que determina el apantallamiento debido a los iones del medio

$$P_e = \{ \exp [-K(r-a)] / (Ka + 1) \} \quad (5)$$

El segundo término de la ec. (4) representa el potencial eléctrico de la componente fluctuante de la carga en el punto x_1 ; en él figura el factor de apantallamiento $[V_1(r) \cos \omega t + V_2(r) \sin \omega t]$ donde

$$V_1 = 1 - X + X(PL - QM) - Y(PM + QL) \quad (6)$$

$$y \quad V_2 = -Y + Y(PL - QM) + X(PM + QL) \quad (7)$$

$$X = [1 + (v/v_c)^2]^{-1} \quad (8)$$

$$Y = (v/v_c) [1 + (v/v_c)^2]^{-1} \quad (9)$$

$$L = \exp [- (K^+) (r-a)] \cos [(K^-) (r-a)] \quad (10)$$

$$M = \exp [- (K^+) (r-a)] \sin [(K^-) (r-a)] \quad (11)$$

$$K^+ = \{ [1 + (v/v_c)^2]^{1/2} + 1 \}^{1/2} (1/2)^{1/2} \quad (12)$$

Aquí v_c es la frecuencia crítica de Maxwell que puede expresarse en función de la constante de Debye-Hückel del medio, K , y del coeficiente de difusión de traslación de los iones, D , de la siguiente manera $v_c = K^2 D/2$.

$$P = [(K^+) a + 1] / \{ [(K^+) a + 1]^2 + [(K^-) a]^2 \} \quad (13)$$

$$Q = [(K^-) a] / \{ [(K^+) a + 1]^2 + [(K^-) a]^2 \} \quad (14)$$

La energía de interacción entre los dos diferenciales de carga se escribe

$$d^2V = \phi_{12}(ev^*(x_2) dx_2) = F(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \quad (15)$$

donde $F(x_1, x_2) = \phi_{12} ev^*(x_2) dx_2$ con ϕ_{12} y $v^*(x_2) dx_2$ dados por las ecs. (4) y (3) respectivamente.

Para calcular el potencial de la fuerza promedio $W(X)$, definimos el potencial diferencial dV de la siguiente manera:

$$dV = dx_1 \int_0^L F(x_1, x_2) dx_2 \quad (16)$$

Esto representa la energía potencial eléctrica entre todo el macroion 2 con el dx_1 del macroion 1.

Se reemplaza dV en la ec (1).

$$\exp [-dW / (KT)] = \langle \exp [-dV / (KT)] \rangle \quad (17)$$

Se toma \ln en ambos miembros de la ec (17), y se desarrolla en serie de potencias el exponencial, dado que siempre se puede hacer $dV \ll KT$. Resulta:

$$dW = \langle dV \rangle - (1/2KT) \langle (dV)^2 \rangle + \dots \quad (18)$$

donde se despreciaron los términos de potencias mayores que 2 de $1/KT$.

Cálculo de $\langle dV \rangle$:

La suposición que los promedios se toman sobre todas las configuraciones de contracciones de los dos macroiones con funciones de distribución no correlacionadas, llevan a la siguiente expresión para $\langle dV \rangle$

$$\langle dV \rangle = (e^2 / \epsilon_1) v_1^* v_2^* dx_1 \int_0^L (P_e / r_{12}) dx_2 \quad (19)$$

Por otro lado, $\langle (dV)^2 \rangle$ se escribe

$$\langle (dV)^2 \rangle = \langle dV \rangle^2 + (e^4 / \epsilon_1^2) v_1^{*2} E_2 (dx_1)^2 + (e^4 / \epsilon_1^2) v_2^{*2} E_3 (dx_1)^2 + (e_4 / \epsilon_1^2) E_4 (dx_1)^2 \quad (20)$$

$$E_2 = \int_0^L \int_0^L \quad (21)$$

$$(P_e(r)/r) (P_e(r')/r') \langle \delta v^*(x_2) \delta v^*(x_2') \rangle dx_2 dx_2'$$

$$E_3 = \int_0^L \int_0^L \quad (22)$$

$$(\langle \delta v^*(x_1) \rangle)^2 G_{11}(r, r') (1/r) (1/r') dx_2 dx_2'$$

donde

$$G_1(r, r') = V_1(r) V_1(r') + V_2(r) V_2(r') \quad (23)$$

$$E_3 = \int_0^L \int_0^L \quad (24)$$

$$\langle (\delta v^*(x_1))^2 (\delta v^*(x_2))^2 \rangle G_2(r, r') (1/r) (1/r') dx_2 dx_2$$

para $\delta = \pi$, $G_2(r, r')$ se escribe

$$G_2(r, r') = [3V_1(r) V_1(r') + V_2(r) V_2(r')] / 2 \quad (25)$$

donde

$$r = [X^2 + (x_1 - x_2)^2]^{1/2}, \quad r' = [X^2 + (x_1 - x_2')^2]^{1/2} \quad (26)$$

Los valores medios que figuran en las integrales E_2 , E_3 y E_4 de los productos de las desviaciones de la densidad numérica aparente de cargas en dos puntos de un mismo macroión, se pueden expresar en función de las desviaciones de contraiones ligados de la siguiente manera:

$$\langle \delta v^*(x_1) \delta v^*(x_1') \rangle = \langle \delta v_{Bi}(x_1) \delta v_{Bi}(x_1') \rangle \quad (27)$$

Los valores medios del segundo miembro de la ec. (27) fueron calculados por F. Oosawa³

$$\langle \delta v_{Bi}(x_1) dx_1 \delta v_{Bi}(x_1') dx_1' \rangle = R_i \delta(x_1 - x_1') dx_1 dx_1' \quad (28)$$

donde $i = 1, 2$ y

$$R_i = v_{Bi} / [1 + (2 v_{Bi} e^2 / \epsilon_1 KT) \ln(X/2b)] \quad (29)$$

donde $b = 17 \text{ \AA}$. Como los dos macroiones son idénticos, $v_{B1} = v_{B2} = v_B$ y $R_1 = R_2 = R$.

La fluctuación de carga en cada punto de un macroión puede expresarse en términos de componentes armónicas $C(\omega) \exp(i\omega t)$. Un tratamiento completo de la energía entre macroiones requiere conocer las componentes de Fourier $C(\omega)$. Si bien no conocemos esa distribución, sabemos que la frecuencia de relajación dieléctrica de soluciones de ADN sonificado, similares a las empleadas en este trabajo, es de 2 MHz ⁴. Como los contraiones ligados no pueden seguir campos alternos de frecuencias mayores que la de relajación, esto implica que la frecuencia de fluctuación de los contraiones debe ser menor que el valor arriba mencionado. Cuando los dos macroiones están próximos, las fluctuaciones de contraiones se correlacionan. Las fluctuaciones que dan menor energía de interacción son más frecuentes. Cuando en una posición dada de uno de ellos ocurre una desviación positiva de la

carga promedio, en un lugar del otro se produce con mayor probabilidad una desviación negativa³. Esto significa que la diferencia de fase más probable entre las fluctuaciones de las cargas es $\delta = \pi$. Estas consideraciones indican que es posible estimar la fuerza entre cargas fluctuantes de distintos macroiones considerando que la frecuencia de oscilación es menor que la frecuencia de relajación dieléctrica de los mismos y que la diferencia de fase entre las fluctuaciones es igual a π radianes.

Se realizó un programa en lenguaje Basic para calcular el potencial de la fuerza promedio $W(X)$. En el mismo se calculó primero la densidad lineal de contraiones ligados a los macroiones con el modelo de dos fases de Oosawa³. Las integrales E_1 , E_3 y E_4 se calculan empleando el método numérico de Gauss con el grado de los polinomios de Legendre $n = 20$.

Los valores de los otros parámetros del sistema son los siguientes:

longitud molecular $L = 600 \text{ \AA}$, temperatura del sistema $T = 293 \text{ }^\circ\text{K}$, concentración de NaCl $c_s = 1 \text{ mM}$, frecuencia crítica del medio $\nu_c = 2,64 \text{ MHz}$.

La figura 1 muestra las gráficas de $W(X)$ vs. X para las frecuencias de fluctuación de contraiones $\nu = 1; 1,5; 2; 2,2$ y $2,64 \text{ MHz}$.

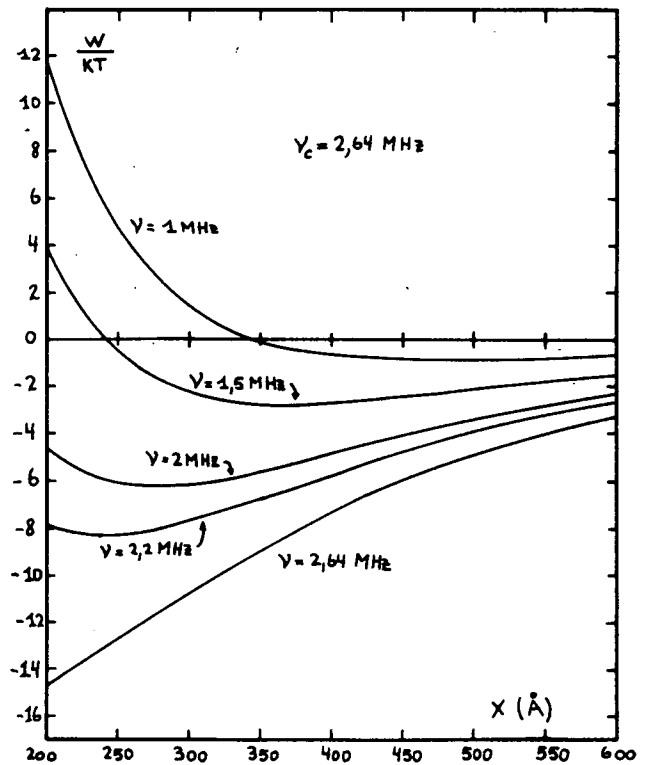


Figura 1: $W(x)$ vs. X para distintas frecuencias de fluctuación de contraiones.

CONCLUSION

Los mínimos de las curvas de energía de interacción entre los macroiones, del orden de algunas unidades de KT , indican la posibilidad de formación de agregados de moléculas de ADN.

REFERENCIAS

1. J. G. Kirkwood and J. B. Shumaker (1952) Proc. N. A. S. 38, 863.
2. J. R. Grigera, F. Vericat, G. Ruderman and J. R. de Xammar Oro (1989) Chem. Phys. Letter., 156, 615.
3. F. Oosawa (1971) Polyelectrolytes, Marcel Dekker inc., New York.
4. De Xammar Oro, J. R. (1981) Propiedades Dieléctricas del ADN en Solución, Tesis Doctoral UNLP.