DIFUSION ROTACIONAL

Difusión rotacional es un proceso mediante el cual se mantiene la distribución de equilibrio estadístico de la orientación general de las partículas o moléculas o restauradas. La difusión de rotación es la contrapartida de la difusión de traslación, que mantiene o restablece el equilibrio de distribución estadística de la posición de partículas en el espacio.

La orientación de forma aleatoria de las moléculas (o los sistemas más grandes) es un proceso importante para muchas pruebas biofísicas. Debido al teorema de la equipartición, las moléculas más grandes se reorientar más lentamente que los objetos más pequeños y, por tanto, la medición de las constantes de difusión rotacional puede dar una idea de la masa total y su distribución dentro de un objeto. Cuantitativamente, el cuadrado medio de la velocidad angular de cada uno de los ejes principales de un objeto es inversamente proporcional a su momento de inercia respecto a ese eje. Por lo tanto, debe haber tres constantes de difusión de rotación

- los valores propios del tensor de difusión rotacional

- resultando en cinco constantes de tiempo de rotación.

Si dos valores propios del tensor de difusión son iguales, la partícula se difunde como un esferoide, con dos velocidades de difusión única y tres constantes de tiempo. Y si todos los valores propios son los mismos, la partícula se difunde como una esfera con una constante de tiempo. El tensor de difusión se puede determinar a partir de los factores de fricción Perrin, en analogía con la relación de Einstein de la difusión de la traslación, pero a menudo es inexacta y la medición directa es necesaria.

El tensor de difusión rotacional puede determinarse experimentalmente a través de la anisotropía de fluorescencia, birrefringencia de flujo, la espectroscopia dieléctrica, la relajación de RMN y otros métodos biofísicos sensibles a picosegundo o procesos más lentos de rotación. En algunas técnicas como la fluorescencia puede ser muy difícil de caracterizar el tensor de la difusión total, por ejemplo la medición de dos velocidades de difusión a veces puede ser posible cuando hay una gran diferencia entre ellos, por ejemplo, durante mucho tiempo, elipsoides delgados, como ciertos virus. Lo cual no es el caso de los muy sensibles, la técnica de resolución atómica de la relajación de RMN que se puede utilizar para determinar completamente el tensor de difusión rotacional de alta precisión.

Ecuaciones básicas de la difusión de rotación

Para la difusión de rotación alrededor de un eje único, la desviación angular media cuadrática en el tiempo t es:

$$\langle \theta^2 \rangle = 2D_r t$$

donde D_r es el coeficiente de difusión de rotación (en unidades de radians al cuadrado / s).

La velocidad de desplazamiento angular Ωd = (dθ / dt) deriva en respuesta a un par externo Γθ (suponiendo que el flujo se mantiene sin turbulencias y que los efectos de inercia se puede despreciar) está dada por:

$$\Omega_d = \frac{\Gamma_\theta}{f_r}$$

en f_r es el coeficiente de resistencia de fricción.

La relación entre el coeficiente de difusión de rotación y el coeficiente de resistencia de fricción de rotación está dada por la relación de Einstein (o Einstein-Smoluchowski relación):

$$D_r = \frac{k_B T}{f_r}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Estas relaciones son en completa analogía con la difusión de traslación.

El coeficiente de resistencia de fricción de rotación de una esfera de radio R es

$$f_{r,\text{sphere}} = 8\pi\eta R^3 .$$

donde n es la viscosidad dinámica

Versión de rotación de la ley de Fick

La versión de rotación de la ley de Fick de la difusión se puede definir como:

Deje que cada molécula de rotación se asocia con un vector n de unidad de longitud n n = 1, por ejemplo, n puede representar la orientación de un momento dipolar eléctrico o magnético. Sea f (θ, φ, t) representa la distribución de densidad de probabilidad para la orientación de n en el tiempo t. En este caso, θ y φ representan los ángulos esféricos, con θ es el ángulo polar entre n y el eje Z y φ es el ángulo azimutal de n en el plano xy. La versión de rotación de la ley de Fick estados

$$\frac{1}{D_{\text{rot}}}\frac{\partial f}{\partial t} = \nabla^2 f = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\phi^2}$$

Esta ecuación en derivadas parciales (PDE) se pueden resolver mediante la ampliación de f (θ, φ, t) en armónicos esféricos para el que la identidad matemática es:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y_l^m}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y_l^m}{\partial\phi^2}=-l(l+1)Y_l^m$$

Por lo tanto, la solución de la PDE se puede escribir:

$$f(\theta,\phi,t)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}C_{lm}Y_l^m(\theta,\phi)e^{-t/\tau_l}$$

C_{lm} donde son constantes instalado en la distribución inicial y la igualdad de las constantes de tiempo

$$\tau_l=\frac{1}{D_{\mathrm{rot}}l(l+1)}$$