

Wybrane Zagadnienia Biofizyki Molekularnej

(1100-5BM15)

Jan M. Antosiewicz

**Zakład Biofizyki
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki**

WKŁAD 12

13 listopada, 2024

**Kinetyka biomolekularna
(metody relaksacyjne, E-jump - część 2)**

<http://www.fuw.edu.pl/~jantosi/>

jantosi@fuw.edu.pl

W spektroskopii skoku pola elektrycznego, dwukrotnie napotykamy na wyrażenie $3\cos^2\theta-1$. Rozważmy molekuły wykazujące symetrię cylindryczną.

Elektrooptyczny eksperyment relaksacyjny dla molekuł o symetrii cylindrycznej.

Właściwości molekuły:

Zewnętrzne pole elektryczne:

$$\vec{\mu}_{molec} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \mu \end{pmatrix} \equiv \mu \cdot \vec{e}_{molec}; \quad \hat{A}_{molec} = \begin{pmatrix} A_{\perp,m} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp,m} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel,m} \end{pmatrix}; \quad \vec{E}_{lab} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E \end{pmatrix} \equiv E \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv E \cdot \vec{e}_z$$

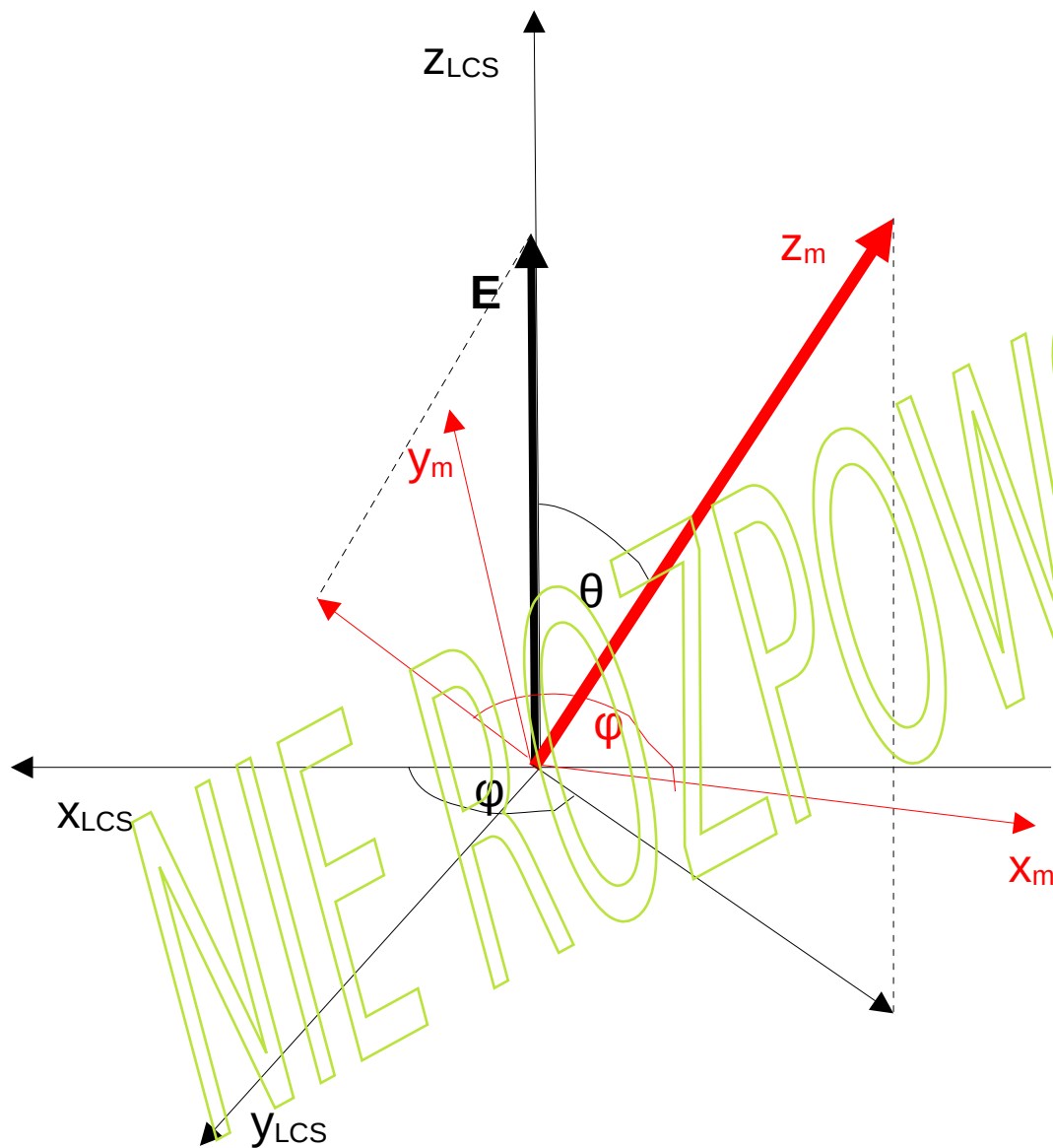
Zakładamy, że zewnętrzne pole elektryczne nie zmienia A_{molec} (**“fizyczny” relaksacyjny eksperyment elektro-optyczny**).

Założmy, że cylindryczna cząsteczka jest ułożona wzdłuż osi z laboratoryjnego układu współrzędnych (LCS). Wtedy, dla światła spolaryzowanego liniowo wzdłuż osi z LCS:

$$A_z \equiv A_{\parallel} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_{\perp,m} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp,m} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel,m} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ A_{\parallel,m} \end{pmatrix} = A_{\parallel,m}$$

A dla światła spolaryzowanego liniowo wzdłuż osi x lub osi y LCS:

$$A_x = A_y \equiv A_{\perp} = A_{\perp,m}$$



Dla dowolnej orientacji naszej cylindrycznej cząsteczki w LCS, jej lokalny wektor jednostkowy wzdłuż osi cylindra ma w LCS następujące składowe:

$$\vec{e}_{lab} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

Wektor pola elektrycznego E światła spolaryzowanego liniowo, który ma kierunek osi z LCS, również tworzy kąt θ z osią cylindra. Bez utraty ogólności możemy założyć, że orientacje osi molekularnych x i y są takie, że rzut wektora E_{light} na płaszczyznę xy molekularnego układu współrzędnych tworzy kąt ϕ z molekularną osią x . Wówczas wektor jednostkowy w kierunku pola E_{light} ma następujące współrzędne w układzie molekuly:

$$\vec{e}_{light,m} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

Zatem udział danej, dowolnie zorientowanej, cylindrycznej cząsteczki w absorpcji światła spolaryzowanego liniowo wzdłuż osi z laboratoryjnego układu współrzędnych (LCS) wygląda następująco:

$$A_{\parallel}(t) = \vec{e}_{light,m}^{\dagger}(t) \cdot \hat{A}_{molec} \cdot \vec{e}_{light,m}(t)$$

$$A_{\parallel}(t) = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}^{\dagger} \cdot \begin{pmatrix} A_{\perp,m} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp,m} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel,m} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

(oba kąty zależą od t).

$$A_{\parallel}(t) = A_{\parallel,m} \cos^2 \theta(t) + A_{\perp,m} \sin^2 \theta(t) = (A_{\parallel,m} - A_{\perp,m}) \cdot \cos^2 \theta(t) + A_{\perp,m}$$

Przypomnijmy, że: $\bar{A} = \frac{A_{\parallel,m} + 2 \cdot A_{\perp,m}}{3} \Rightarrow A_{\perp,m} = \frac{3\bar{A} - A_{\parallel,m}}{2}$

Zatem:

$$A_{\parallel}(t) = (A_{\parallel,m} - A_{\perp,m}) \cdot \cos^2 \theta(t) + A_{\perp,m} = \left(A_{\parallel,m} - \frac{3\bar{A} - A_{\parallel,m}}{2} \right) \cdot \cos^2 \theta(t) + \frac{3\bar{A} - A_{\parallel,m}}{2}$$

Stąd:

$$A_{\parallel}(t) = \left(\frac{3A_{\parallel,m} - 3\bar{A}}{2} \right) \cdot \cos^2 \theta(t) + \bar{A} - \frac{A_{\parallel,m} - \bar{A}}{2} = \left(\frac{A_{\parallel,m} - \bar{A}}{2} \right) \cdot (3\cos^2 \theta(t) - 1) + \bar{A}$$

I w końcu:

$$A_{\parallel}(t) - \bar{A} \equiv \Delta A_{\parallel}(t) = \left(\frac{A_{\parallel,m} - \bar{A}}{2} \right) \cdot (3\cos^2 \theta(t) - 1)$$

Alternatywnie możemy zacząć od:

$$\Delta A_{\parallel}(t) \equiv A_{\parallel}(t) - \bar{A}$$

slajd 4 slajd 5

$$\Delta A_{\parallel}(t) \equiv A_{\parallel}(t) - \bar{A} = (A_{\parallel,m} - A_{\perp,m}) \cdot \cos^2 \theta(t) + A_{\perp,m} - \frac{A_{\parallel,m} + 2 \cdot A_{\perp,m}}{3}$$

$$\Delta A_{\parallel}(t) = (A_{\parallel,m} - A_{\perp,m}) \cdot \cos^2 \theta(t) + \frac{3 \cdot A_{\perp,m} - A_{\parallel,m} - 2 \cdot A_{\perp,m}}{3}$$

$$\Delta A_{\parallel}(t) = (A_{\parallel,m} - A_{\perp,m}) \cdot \cos^2 \theta(t) - \frac{A_{\parallel,m} - A_{\perp,m}}{3}$$

Zatem:

$$\Delta A_{\parallel}(t) = \frac{A_{\parallel,m} - A_{\perp,m}}{3} (3 \cos^2 \theta(t) - 1)$$

Wniosek: udział danej cząsteczki w zmierzonej absorpcji światła spolaryzowanego liniowo w kierunku osi z laboratoryjnego układu współrzędnych jest proporcjonalny do

$$3 \cos^2 \theta(t) - 1$$

Dlatego w „fizycznym” eksperymencie relaksacji elektrooptycznej obserwujemy zależność czasu

$$\langle \Delta A_{\parallel}(t) \rangle = \frac{A_{\parallel,m} - A_{\perp,m}}{3} \langle (3 \cos^2 \theta(t) - 1) \rangle = \frac{A_{\parallel,m} - \bar{A}}{2} \langle (3 \cos^2 \theta(t) - 1) \rangle$$

uśrednione po orientacjach (θ) wszystkich cząsteczek obecnych w roztworze.

$(3 \cos^2 \theta - 1)/2$ jest wielomianem Legendre’a drugiego stopnia [$P_2(\theta)$].

Aby otrzymać zależność tego wyrażenia od czasu należy rozwiązać równanie dyfuzji rotacyjnej (RDE) dla orientacyjnej funkcji gęstości rozkładu $f(\Omega, t)$. Liczba cząsteczek, które w danym momencie mają swoją długą oś zwróconą w kierunku kąta brylowego Ω , wynosi $f(\Omega, t) d\Omega$ ($d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$).

Ale najpierw musimy mieć to równanie dyfuzji dla danych warunków eksperymentalnych. Pomijamy wyprowadzenie tego równania, można je znaleźć w P. Debye's Polar Molecules 1929. Dla swobodnie obracającej się kulistej lub cylindrycznej cząsteczki równanie to ma postać:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{D_r}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right)$$

$$D_r \equiv \frac{kT}{\xi} \quad (\xi = 8\pi\eta r^3 \text{ dla sfery})$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_t \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right); \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_t \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right);$$

Obwód koła $l = 2\pi r$, powierzchnia sfery $S = 4\pi r^2$

Elektro-optyczny eksperyment relaksacyjny

Czas relaksacji w tym eksperymencie charakteryzują zmiany funkcji $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$

$$u = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = 2 \pi \int_0^{\pi} (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot f(\theta, t) \cdot \sin \theta d\theta$$

f spełnia równanie dyfuzji rotacyjnej, które dla symetrii sferycznej i cylindrycznej ma postać:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{D_r}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right)$$

$$\frac{du}{dt} = 2 \pi \int_0^{\pi} (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot \frac{df(\theta, t)}{dt} \cdot \sin \theta d\theta$$

$$\frac{du}{dt} = 2 \pi \int_0^{\pi} (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot \frac{D_r}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \cdot \sin \theta d\theta$$

po dwukrotnym całkowaniu przez części (patrz następny slajd) otrzymujemy:

$$\frac{du}{dt} = -2 \pi D_r \int_0^{\pi} 6 (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot f(\theta, t) \cdot \sin \theta d\theta \equiv -6 D_r u \quad \Rightarrow \quad u = u_0 e^{-6 D_r t}$$

Czas relaksacji z eksperymentu przejściowego dichroizmu elektrycznego $\tau = 1/(6D_r)$.

$$d\Omega = 2 \pi \sin \theta d\theta$$

Wstawka: całkowanie przez części, $\int v du = vu - \int u dv \equiv \int vu' dx = vu - \int uv' dx$

$$\frac{du}{dt} = 2\pi \int_0^\pi (3\cos^2\theta - 1) \cdot \frac{D_r}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) \cdot \sin\theta d\theta$$

$$\frac{du}{dt} = 2\pi D_r \int_0^\pi (3\cos^2\theta - 1) \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) d\theta$$

$$\frac{du}{dt} = 2\pi D_r \left[\left((3\cos^2\theta - 1) \sin\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) \Big|_0^\pi - \int_0^\pi \left(\sin\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) \frac{\partial(3\cos^2\theta - 1)}{\partial\theta} \cdot d\theta \right]$$

$$\frac{du}{dt} = -2\pi D_r \int_0^\pi \left(\sin\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) \cdot \frac{\partial(3\cos^2\theta - 1)}{\partial\theta} \cdot d\theta = 2\pi D_r \int_0^\pi 6\cos\theta \sin^2\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \cdot d\theta$$

$$\frac{du}{dt} = 6 \cdot 2\pi D_r \left[(\cos\theta \cdot \sin^2\theta \cdot f) \Big|_0^\pi - \int_0^\pi f \cdot \frac{\partial(\cos\theta \sin^2\theta)}{\partial\theta} \cdot d\theta \right]$$

$$\frac{du}{dt} = -6 D_r \int_0^\pi f \cdot (2\cos^2\theta - \sin^2\theta) \cdot \sin\theta d\theta = -6 D_r \int_0^\pi (3\cos^2\theta - 1) \cdot f \cdot \sin\theta d\theta$$

Kolejny eksperyment relaksacyjny: eksperyment relaksacyjny Debye'a

Mierzmy średni moment dipolowy (lub polaryzowalność) w kierunku zewnętrznego pola elektrycznego E (średnia obejmuje wszystkie cząsteczki)

$$\langle m \rangle = \int f d\Omega \mu \cos\theta$$

$$f = A e^{-E_p/kT} = A e^{\mu E \cos\theta/kT} \quad (E_p = -\mu E \cos\theta)$$

W chwili zerowej, gdy zewnętrzne pole elektryczne jest wyłączone

$$\langle m \rangle = \frac{\mu^2 E}{3kT}$$

Czas relaksacji Debye'a charakteryzuje zmiany funkcji

$$\langle \cos\theta \rangle$$

$\cos\theta$ jest wielomianem Legendre'a pierwszego stopnia [$P_1(\theta)$].

Eksperyment relaksacyjny Debye'a

Eksperyment relaksacyjny Debye'a charakteryzuje smiany w czasie $\langle \cos \theta \rangle$. Mierzmy średni moment dipolowy w kierunku zewnętrznego pola E . Ten średni moment jest wynikiem sumowania wkładów $\mu \cdot \cos \theta$. W tym celu rozważamy funkcję

$$u = \langle \cos \theta \rangle = 2\pi \int_0^\pi \cos \theta \cdot f(\theta, t) \cdot \sin \theta d\theta$$

f spełnia rotacyjne równanie dyfuzji:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{D_r}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right)$$

$$\frac{du}{dt} = 2\pi \int_0^\pi \cos \theta \cdot \frac{df(\theta, t)}{dt} \cdot \sin \theta d\theta$$

$$\frac{du}{dt} = 2\pi \int_0^\pi \cos \theta \cdot \frac{D_r}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \cdot \sin \theta d\theta$$

Po dwukrotnym całkowaniu przez części (patrz kolejny slajd) otrzymujemy:

$$\frac{du}{dt} = -2\pi D_r \int_0^\pi 2 \cos \theta \cdot f(\theta, t) \cdot \sin \theta d\theta \equiv -2 D_r u \quad \Rightarrow \quad u = u_0 e^{-2 D_r t}$$

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$$

Wstawka: całkowanie przez części, $\int v du = vu - \int u dv \equiv \int vu' dx = vu - \int uv' dx$,
 zastosowanie do $\cos \theta$

$$\frac{du}{dt} = 2\pi \int_0^\pi \cos \theta \cdot \frac{D_r}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \cdot \sin \theta d\theta$$

$$\frac{du}{dt} = 2\pi D_r \int_0^\pi \cos \theta \cdot \frac{\partial \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right)}{\partial \theta} \cdot d\theta$$

$$\frac{du}{dt} = 2\pi D_r \left[\left(\cos \theta \cdot \sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \Big|_0^\pi - \int_0^\pi \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \cdot \frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} \cdot d\theta \right]$$

$$\frac{du}{dt} = -2\pi D_r \left[\int_0^\pi \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \cdot \frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} \cdot d\theta \right] = 2\pi D_r \int_0^\pi \sin^2 \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} d\theta$$

$$\frac{du}{dt} = 2\pi D_r \left[\left(\sin^2 \theta \cdot f \right) \Big|_0^\pi - \int_0^\pi 2 \sin \theta \cos \theta f \cdot d\theta \right] = -2 D_r \left(2\pi \int_0^\pi \cos \theta \cdot f \cdot \sin \theta d\theta \right)$$

Współczynniki dyfuzji rotacyjnej obiektów prostych

$$\tau = \frac{1}{6D_r}$$

Kula o promieniu a

$$D_r = \frac{kT}{8\pi\eta a^3}$$

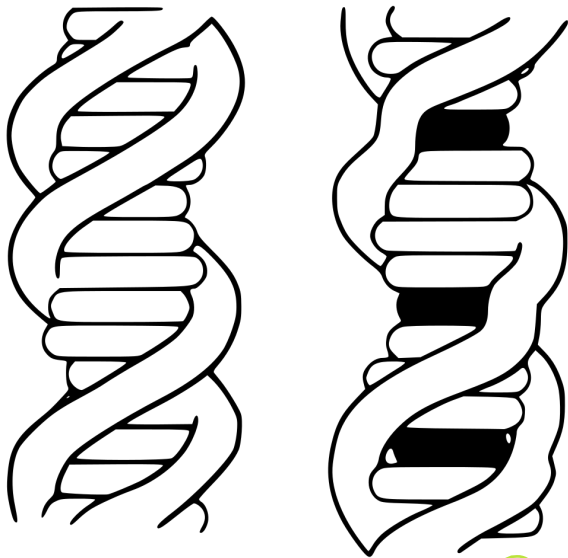
Długa elipsoida obrotowa ($a/b > 5$):

$$D_r = \frac{3kT}{8\pi\eta a^3} \left[\ln\left(\frac{2a}{b}\right) - 1.45 + 7.5 \left(\left(\ln\left(\frac{2a}{b}\right) \right)^{-1} - 0.27 \right)^2 \right]$$

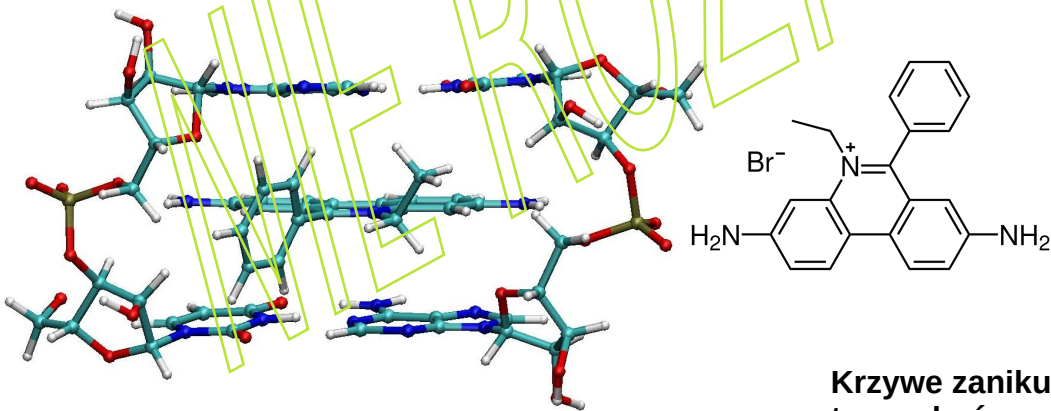
Cylinder o długości L i promieniu r :

$$D_r = \frac{3kT}{\pi\eta L^3} \left[\ln\left(\frac{L}{r}\right) - 1.45 + 7.5 \left(\left(\ln\left(\frac{L}{r}\right) \right)^{-1} - 0.27 \right)^2 \right]$$

W biochemii interkalacją nazywa się proces wprowadzenia cząsteczek pomiędzy płaskie zasady kwasu dezoksyrybonukleinowego (DNA).

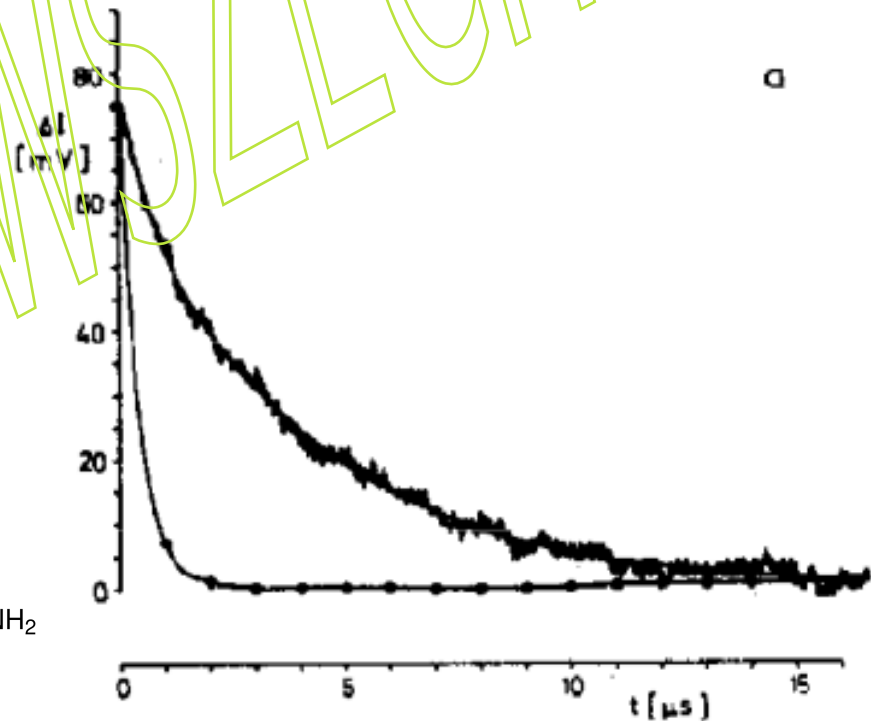


Interkalacja powoduje zniekształcenia strukturalne. Po lewej: niezmięciona nić DNA. Po prawej: nić DNA interkalowana w trzech miejscach (czarne obszary) [wikipedia]

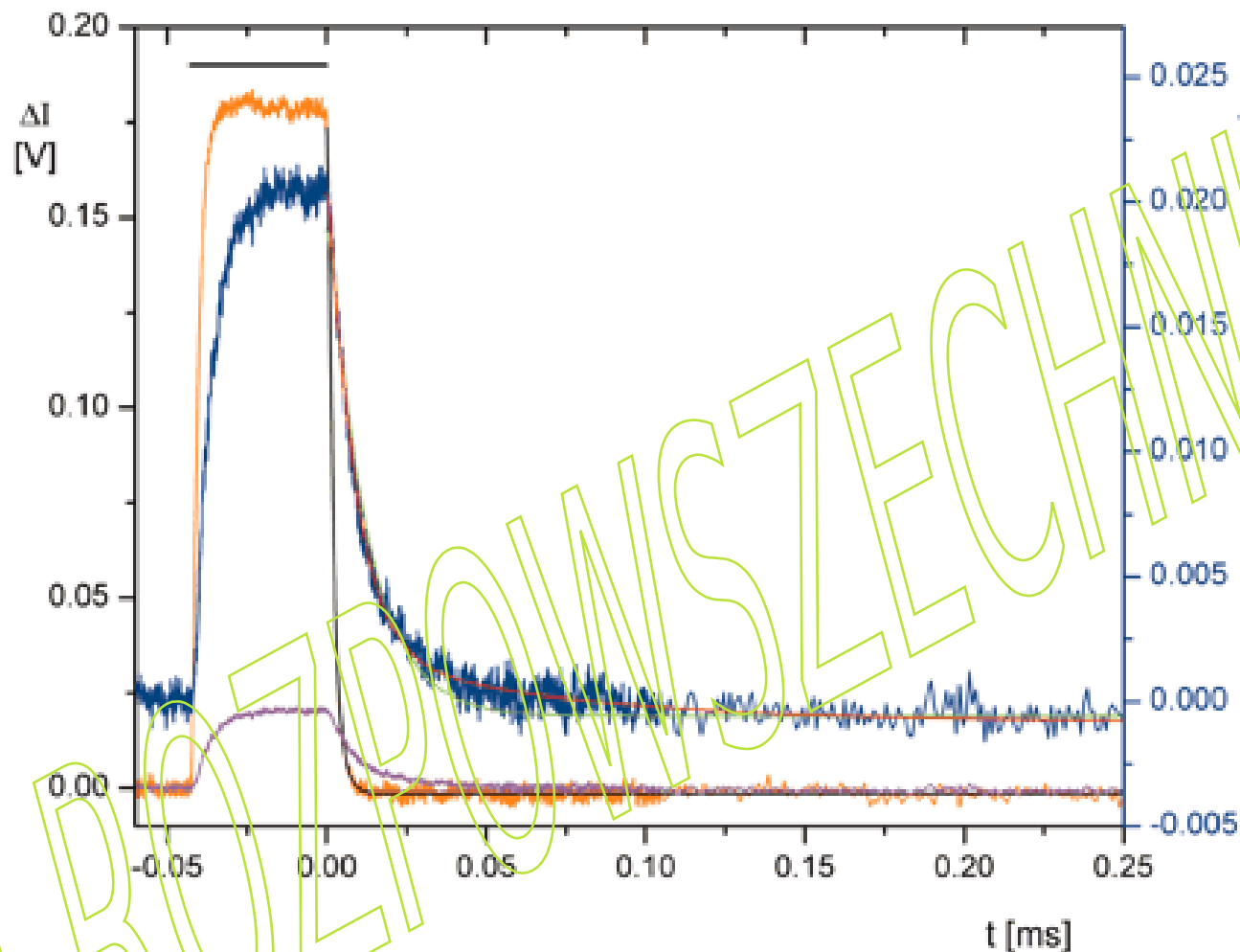


Cząsteczka etydyny interkalowana pomiędzy dwiema parami zasad adenina-tymina. [wikipedia]

Czasy relaksacji rotacyjnej uzyskane w wyniku dopasowania funkcji wykładniczej do zaniku liniowego dichroizmu roztworu DNA po wyłączeniu impulsu pola elektrycznego są bardzo wrażliwe na długość DNA. Wzrost długości fragmentu DNA o 100 parach zasad w wyniku interkalacji pojedynczej cząsteczki etydyny prowadzi do łatwo mierzalnego wzrostu czasu relaksacji rotacyjnej w eksperymencie elektrooptycznym.



Krzywe zaniku dichroizmu (zmiana natężenia światła ΔI przy 248 nm w czasie t po zakończeniu impulsu) obserwowane dla fragmentu o 179 bp w buforze B10 w temperaturze 2°C po impulsach pola elektrycznego o (a) 15 kV/cm przez 9 μ s, kropkowana linia jest odniesieniem dla dekonwolucji (uzyskany przez pomiary dwójłomności z buforem), używanym w procedurze dopasowywania wykładniczego.



Eksperymenty z krótkimi fragmentami DNA wykazujące, że w polu elektrycznym następuje zmiana długości: Indukowana przez pole zmiana transmisji światła w 280 nm dla poly[d(A-T)] o długości 70 par zasad, dla orientacji polaryzatora $\theta' = 0^\circ$ i 55° względem kierunku wektora pola E. Kreska w lewym górnym rogu pokazuje czas trwania impulsu pola E. Skorygowany dichroizm przejściowy ($\Delta I_0 - \Delta I_{55}$, pomarańczowy) z linią dopasowania sumy dwóch eksponensów (czarny, $\tau_1 = 0.83 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 2.19 \mu\text{s}$, $A_1 = 61\%$, $A_2 = 39\%$); sygnał przejściowy przy kącie magicznym (ΔI_{55} , średnia z pięciu strzałów) jest pokazany zarówno przy tej samej skali jak sygnał skorygowanego dichroizmu (magenta, skala lewa) jak i powiększonej (niebieski, skala prawa) z dopasowaniem zaniku przez sumę dwóch eksponensów (czerwony, $\tau_1 = 8.25 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 67.8 \mu\text{s}$, $A_1 = 87\%$, $A_2 = 13\%$) i jednego eksponensu (zielony). 70.4% ethanol (v/v), 8°C , $8.5 \mu\text{M}$ poly[d(A-T)], $75 \mu\text{M}$ NaCl, $75 \mu\text{M}$ kakodylan pH 7, $15 \mu\text{M}$ EDTA; impuls pola E 3.45×10^6 V/m.

Pokazaliśmy, że

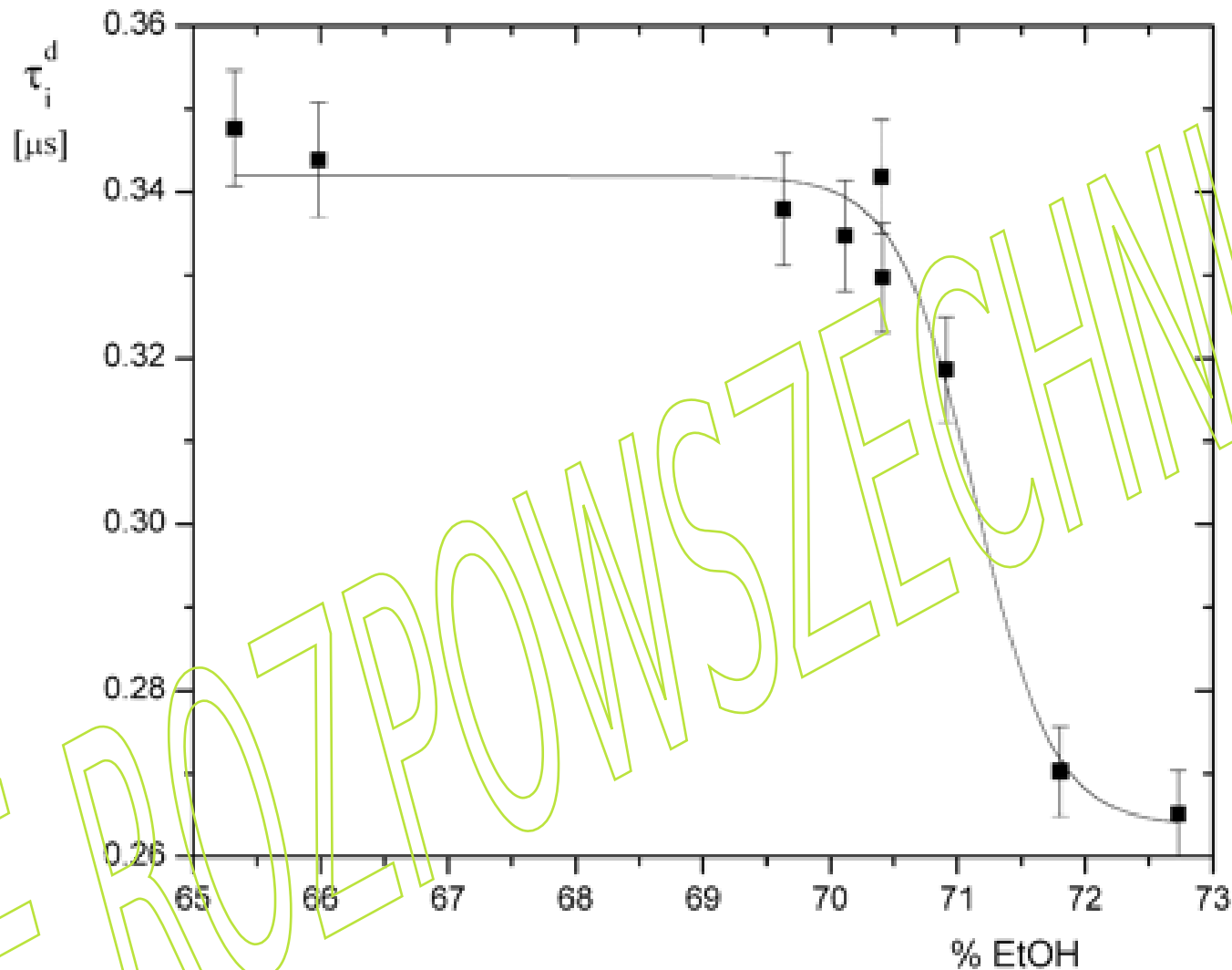
$$\tau \sim \frac{1}{D_r}$$

i

$$D_r \sim \frac{1}{L^3}$$

zatem

$$\tau \sim L^3$$



Wypadkowe stałe czasowe zaniku skorygowanego dichroizmu, τ_i , dla liczącego 70 par zasad poly[d(A-T)] jako funkcje stężenia etanolu (v/v), **poprawione na stan wody (lepkość)** w 20°C (75 μ M NaCl, 75 μ M kakodylan pH 7, 15 μ M EDTA; impuls pola E 3.45×10^6 V/m). τ_i był obliczony na podstawie parametrów z fitów dwueksponencjalnych, zgodnie z równaniem: $\tau_i = \tau_1 \cdot A_1 / (A_1 + A_2) + \tau_2 \cdot A_2 / (A_1 + A_2)$, gdzie τ_1 , τ_2 są czasami relaksacji a A_1 , A_2 amplitudami otrzymanymi z fitowania zaniku skorygowanego dichroizmu przejściowego (Rysunek na poprzednim slajdzie). Linia ciągła reprezentuje fit funkcji sigmoidalnej.

Funkcja orientacji

$$\xi(t) = \frac{A_{\parallel}(t) - A_{\perp}(t)}{\bar{A}}$$

Nasylenie sygnału w eksperymencie "on field": $\xi_{\text{saturation}}(E) = \xi_{\infty} \cdot \Phi_o$

Funkcja rozkładu:
$$f(\theta) = \frac{e^{-(U_1+U_2)/kT}}{\int_0^{\pi} e^{-(U_1+U_2)/kT} 2\pi \sin\theta d\theta}$$

Energie stałych i indukowanych momentów dipolowych w polu elektrycznym:

$$U_1 = -\mu E \cos\theta; \quad U_2 = -\frac{1}{2}(\alpha_1 - \alpha_2) E^2 \cos^2\theta$$

Funkcje orientacji dla stałych i indukowanych momentów dipolowych:

$$\Phi_{o,p} = 1 - \frac{3(\coth\beta - 1/\beta)}{\beta}; \quad \beta = \frac{\mu E}{kT}$$

$$\Phi_{o,i} = \frac{3}{4} \left(\frac{e^y}{\sqrt{y} \int_0^{\sqrt{y}} e^{x^2} dx} - \frac{1}{y} \right) - \frac{1}{2}; \quad y = \frac{\alpha E^2}{2kT}; \quad \alpha = \alpha_1 - \alpha_2$$

Indukowany moment dipolowy

Przypadek prosty:

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}$$

Lecz zwykle:

$$\begin{pmatrix} \mu_{i,x} \\ \mu_{i,y} \\ \mu_{i,z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Co zapiszemy jako:

$$\vec{\mu}_i = \hat{\alpha} \vec{E}$$

Są takie układy współrzędnych (układy osi własnych tensora polaryzowalności) dla którego:

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix}$$

Dla molekuł o symetrii cylindrycznej jak krótkie DNA mielibyśmy $\alpha_{XX} = \alpha_{YY} \equiv \alpha_1$; $\alpha_{ZZ} \equiv \alpha_2$

Energia indukowanego dipola w polu elektrycznym,
w prostym przypadku:

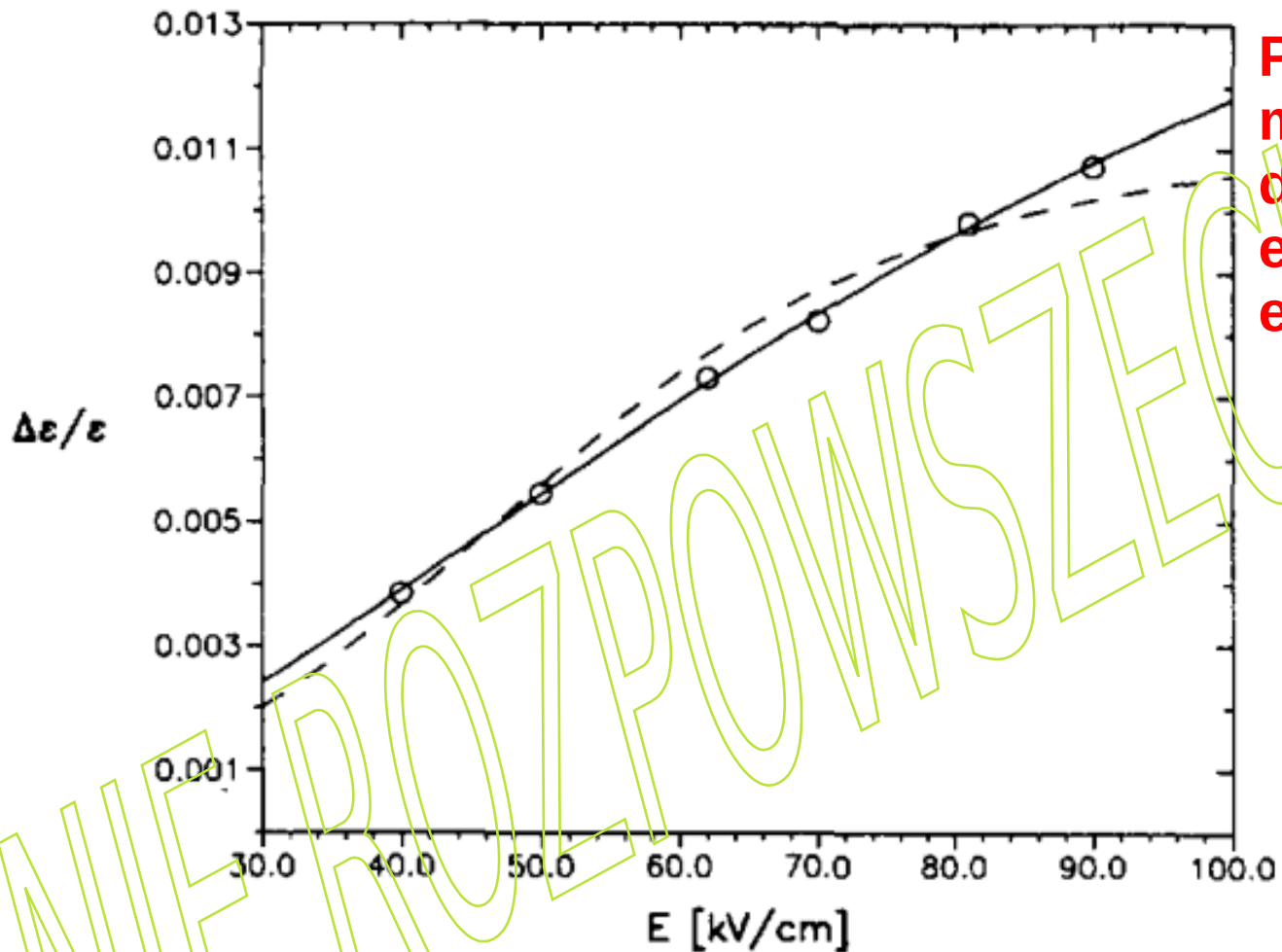
$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E} \Rightarrow \mu_i = \alpha E$$

Dla $E=0$ energia $U=0$. Zmiana energii dipola gdy pole elektryczne wzrasta o dE , od E do $E+dE$, wynosi

$$dU = -\mu_i dE = -\alpha E dE$$

Gdy zwiększamy natężenie pola od 0 do E , końcowa energia jest równa:

$$U = -\int_0^E \alpha E dE = -\frac{1}{2} \alpha E^2$$



Pomiary momentów dipolowych w eksperymencie elektro-optycznym

Dichroizm stacjonarny α -chymotrypsyny ($\Delta\epsilon/\epsilon$) przy różnych natężeniach pola elektrycznego E w temperaturze 10°C . Linia ciągła przedstawia dopasowanie danych metodą najmniejszych kwadratów zgodnie z funkcją orientacji dla trwałych dipoli przy $\mu_{\text{exp}} = 1.6 \times 10^{-27}$ Cm i $(\Delta\epsilon/\epsilon)_\infty = 0.028 \pm 0.006$. Linia przerywana przedstawia dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów zgodnie z funkcją orientacji dla dipola indukowanego.

Electrooptical Measurements Demonstrate a Large Permanent Dipole Moment Associated with Acetylcholinesterase

D. Porschke, Ch. Creminon, X. Cousin, C. Bon, J. Sussman, I. Silman

Stacjonarne wartości dichroizmu elektrycznego ($\Delta\epsilon/\epsilon$) zmierzone dla AChE z *B. fasciatus* w 20 mM buforze MES, pH 7,0, jako funkcja natężenia pola elektrycznego, E. Linia ciągła przedstawia dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów do danych dla modelu orientacji dipola trwałego $\mu_p = 3.86 \times 10^{-27}$ Cm i $(\Delta\epsilon/\epsilon)_\infty = 0.026$. Linia przerywana przedstawia dopasowanie dla modelu dipola indukowanego z polaryzowalnością 3.8×10^{-33} CmV⁻¹ i $(\Delta\epsilon/\epsilon)_\infty = 0.014$.

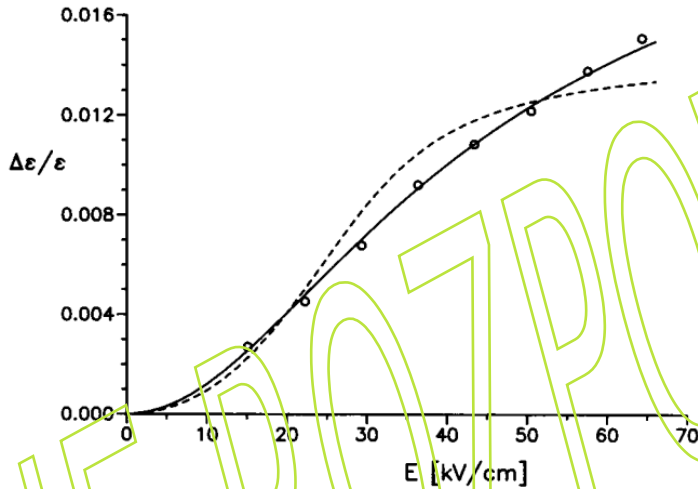
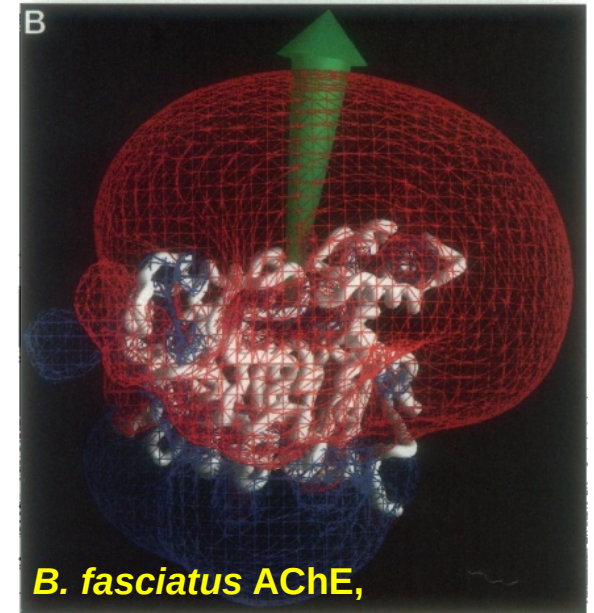
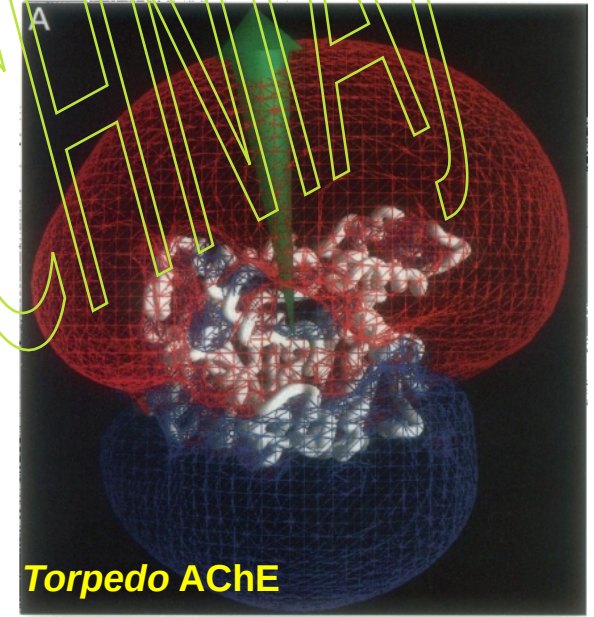


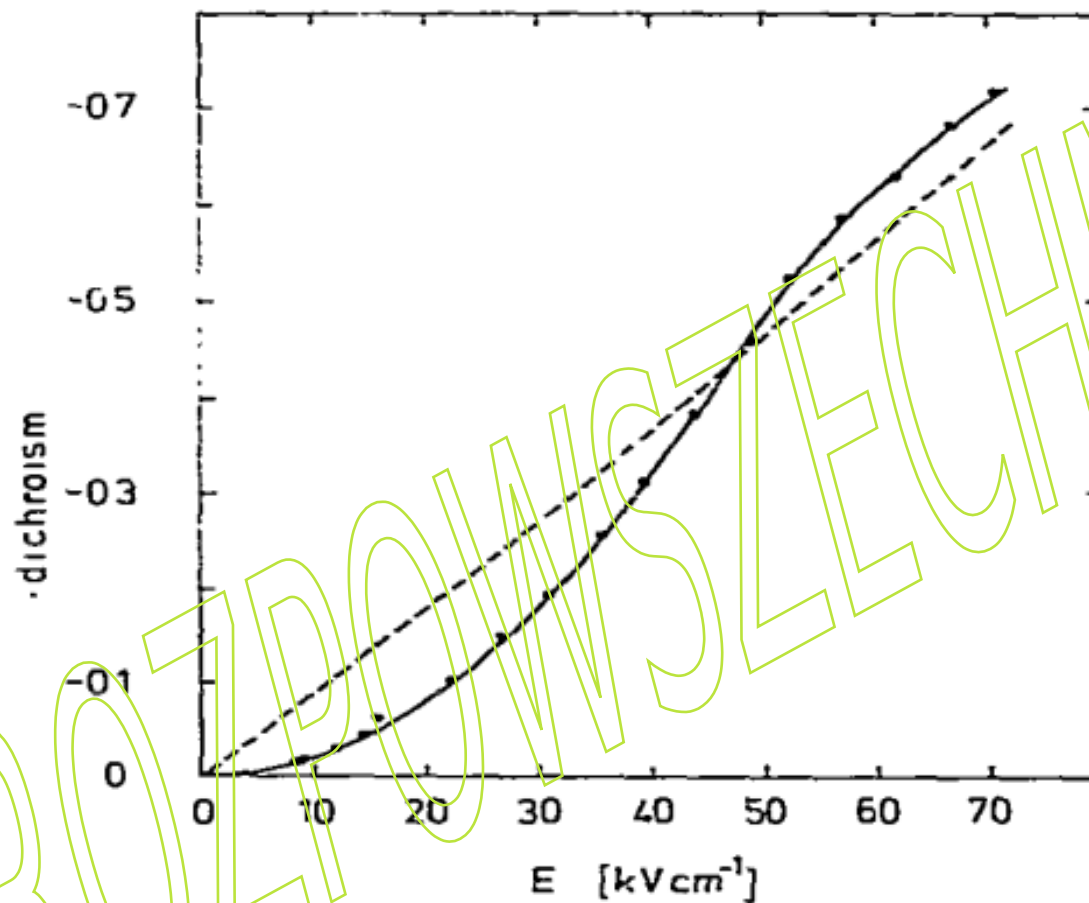
TABELA: Elektryczne momenty dipolowe μ_p i graniczne wartości zredukowanego dichroizmu $(\Delta\epsilon/\epsilon)_\infty$ dla AChE z jadu *Bungarus fasciatus* dla trzech różnych stężeń buforu MES buffer, c.

c (mM)	μ_p (Cm)	$(\Delta\epsilon/\epsilon)_\infty$	μ_p^c (D)
5	$5.03 \cdot 10^{-27}$	0.026	1000
10	$4.43 \cdot 10^{-27}$	0.027	880
20	$3.86 \cdot 10^{-27}$	0.026	770

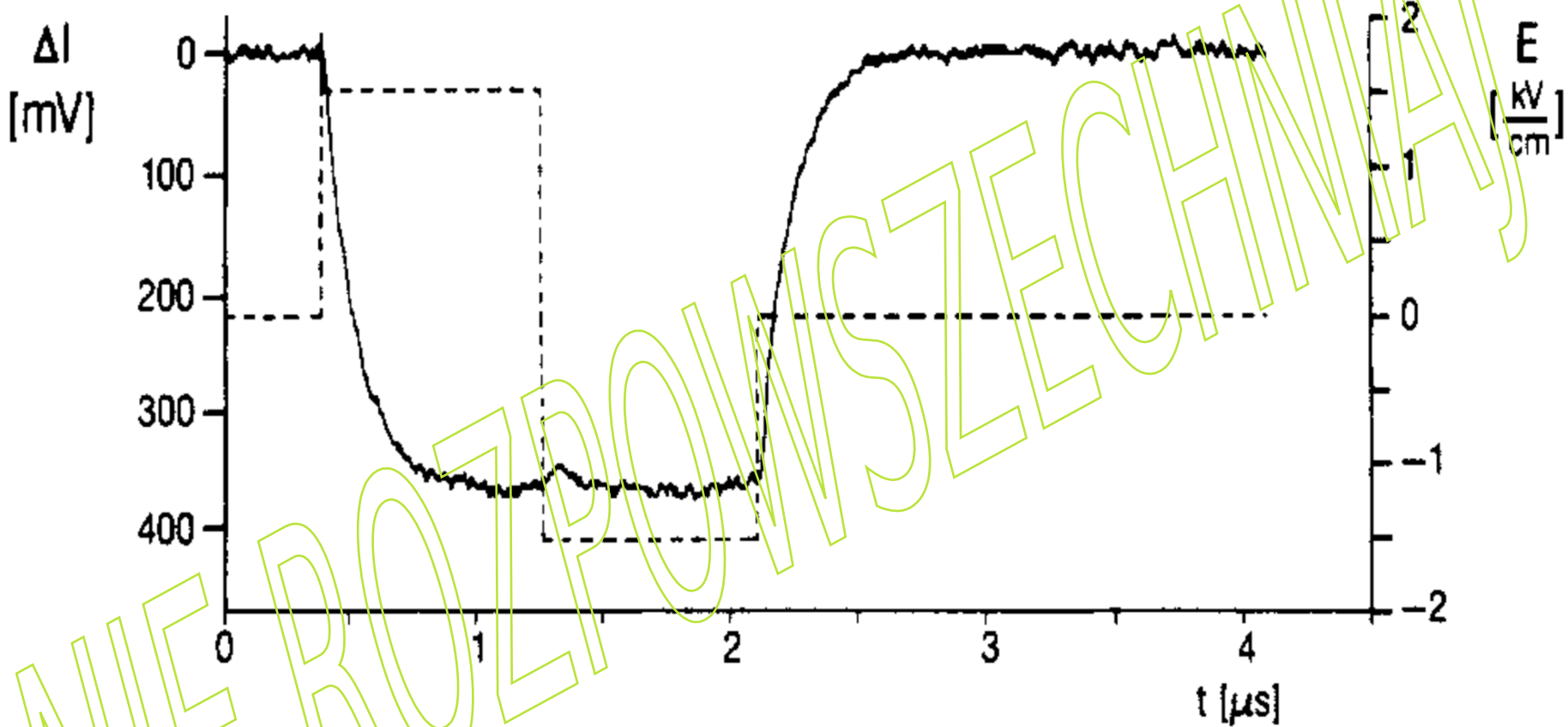
μ_p i $(\Delta\epsilon/\epsilon)_\infty$ są wartościami otrzymanymi bezpośrednio z fitowania funkcji orientacji do danych doświadczalnych. μ_p^c jest wartością skorygowaną na wielkość elektrycznego pola orientującego przy założeniu sferycznej wnęki w solwencie mieszczącej białko.

Biophys. J., 70:1603-1608 (1996)





Zredukowany dichroizm fragmentu DNA z 43 parami zasad jako funkcja natężenia pola elektrycznego. Punkty doświadczalne (●) z fitowaniem metodą najmniejszych kwadratów modelu anizotropowego przepływu jonów (— — — —) i modelu indukowanego momentu dipolowego (————). Wyniki dla modelu nasycającego się indukowanego modelu dipolowego są identyczne z modelem indukowanego momentu dipolowego w całym zakresie natężeń pola.



Zmiana natężenia ΔI światła spolaryzowanego równoległe do wektora pola w roztworze fragmentu restrykcyjnego o długości 256 bp indukowanego prostokątnym impulsem pola elektrycznego z odwróceniem wektora pola (linia przerywana).