9.2.3 1D-kooperatives Ketten-Modell

$\longrightarrow$ Bereich A & B

• Biege-Elastizität von DNS $\longrightarrow$ Ww der Segmente:

$$E(\text{—}) < E(\text{=})$$

$\Longrightarrow$ Ising-Modell:

Hamiltonian:

$$\boxed{\frac{H}{k_B T} = -\gamma \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1}} \quad (9.11)$$

„Ising“ $\longrightarrow$ Ferromagnetismus } mikroskop. Energie

$\longrightarrow$ das Modellsystem der stat. Physik

hier: N Segmente (Länge ℓ): $\sigma_i = {+1}\ {+1}$: $-\gamma k_B T$ } Ww-energie !!

${-1}/{+1}$: $+\gamma k_B T$

ℓ, γ ... phänomenolog. Parameter

• Zustandssumme mit $f \neq 0$: $\alpha = \frac{f\ell}{k_B T}$

$$Z(\alpha) = \sum e^{-\frac{H - fz}{k_B T}} = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} \left[e^{\alpha \sum_{i=1}^{N} \sigma_i + \gamma \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1}} \right] \quad (9.12)$$

$$\Longrightarrow \langle z \rangle \underset{SM}{=} k_B T \frac{d}{df} \ln Z(f) = \ell \frac{d}{d\alpha} \ln Z(\alpha) \underset{TD}{=} -\frac{\partial F(T,f)}{\partial f} \quad (9.13)$$

mit $F(T,f) = -k_B T \ln Z(f)$

• $Z(\alpha)$? (H. Kramers & G. Wannier (1941), Ferromagn.)

Punkte (i) – (6) $\longrightarrow$ Folie

$$\Longrightarrow \boxed{\left\langle \frac{z}{L_{tot}} \right\rangle = \frac{\sinh \alpha}{\left[\sinh^2 \alpha + e^{-4\gamma}\right]^{1/2}}} \quad (9.18)$$

(vi) $f \sim \alpha \to 0$: $\sinh\alpha \approx \alpha$

$$\Longrightarrow \boxed{\langle z \rangle \approx \frac{1}{k} f \quad \text{mit } k = \frac{k_B T}{e^{2\gamma} l L_{tot}}} \qquad (9.19)$$

[vgl. 9.2.2 $\hat{=}\ \gamma = 0$]

(v) vgl. Fig. 9.4: $l e^{2\gamma} \approx 35\,\text{nm}$, $\gamma \gg 1$

$= L_{seg}^{(10)}$ (wie in 9.2.2)

- sehr guter Fit: 3D-kooperative Ketten-Modell = elastisches Stab-Modell
  A = 51 nm
  → Erfolg des phänomenolog. Modells!! A ≫ 2 nm (∅ DNS)

9.2.4. Lineare Dehnungselastizität

→ Bereich C in Fig. 9.3 → Dehnung von DNS
→ „Dehnbare elastische Stab-Modell" (T. Odijk)

- Dehnungsfaktor für Polymer-Segment: $1+u$ mit $f \,\hat{=}\, \frac{\partial \frac{1}{2} k_B T B u^2}{\partial u}$
  Kap. 9.1.2
  $\Longrightarrow u = \frac{f}{k_B T B}$ (9.20)

- Näherung: (9.20) gültig für gesamtes Polymer

$$\Longrightarrow \left\langle \frac{z}{L_{tot}} \right\rangle \longrightarrow \left\langle \frac{z}{L_{tot}} \right\rangle \left(1 + \frac{f}{k_B T B}\right) \qquad (9.21)$$

- Experiment:
  Fit mit $\left(1 + \frac{f}{k_B T B}\right) \longrightarrow B k_B T_r \approx 1400\,\text{pN}$

9.3 Thermisches, chemisches & mechan. Schalten

- Thema: Ww zwischen Segmenten (Kooperativität) → scharfe Übergänge = Schalten

Bsp: (i) Phasenübergänge [thermisch]

(ii) Knäuel-gestreckte DNS: $\langle z \rangle = \frac{1}{k} f$, $\frac{1}{k} \sim e^{2\gamma} l \uparrow$ für $\gamma \uparrow$

(iii) Haarzellen im Innenohr: Druckwellen aktivieren Ionen-Kanäle → Zustandsänderung der Kanäle

} mechanisch

9.3.1 Helix-Knäuel-Übergang

- Polymere = Polypeptide: Zufalls-Knäuel $\xleftrightarrow[\text{ändere } T,\ \text{Chemie}]{\text{scharf}}$ α-Helix
  H-Brücken zwischen Monomere (AS) k und $k+4$

- Beobachtung: optische Aktivität β ≙ Drehung der Polarisation von linear polarisiertem Licht

Drehwinkel

$$\beta = \frac{\Theta}{c\,d} \qquad (9.22)$$

Konz. Probendicke

Ursprung:
chirale Moleküle
" Strukturen (α-Helix) $\Big\}$ $c_0(\circlearrowleft) \neq c_0(\circlearrowright)$ Lichtgeschw.

hier: $\beta = \underset{\text{Knäuel}}{\beta_0} + \beta_1 \underbrace{c(\alpha)}_{\text{Konz. der α-Helix}}$ (9.23)

Bsp: P. Doty & K. Iso (1953)

- Theorie: Schellman (1955), Zimm & Bragg (1959)
  Abbildung auf Ising-Modell: $\frac{H}{k_B T} = -\alpha \sum_i \sigma_i - \gamma \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1}$

$\sigma_i = -1$ … Monomer im Knäuel-Zustand
$= +1$ …. " " α-Helix- " : H-Brücke zu $i+4$

α? $\sigma_i = -1$: 2× H-Brücken mit Lsg.mittel: E_K
$\sigma_i = +1$: H-Brücke mit $i+4$: E_H
$\Big\}$ $\Delta E_{Bind} = E_H - E_K > 0$, $\Delta S_{Bind} > 0$

$\sigma_i = -1$: $S_{Konf} = k_B \ln(3\times 3)$
$= +1$: " $= 0$
$\Big\}$ $\Delta S_{Konf} = -k_B \ln 9 < 0$

Mittl. Ursprungsanzahl $\Longrightarrow \Delta S_{tot} = \Delta S_{Bind} + \Delta S_{konf.} > 0$

$$\Delta F = \Delta E_{Bind} - T \Delta S_{tot} = \Delta H = -2 k_B T \alpha \quad (9.24)$$

$$\Longrightarrow \boxed{\alpha = \frac{1}{2} \frac{\Delta E_{Bind}}{k_B} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \quad , T_m = \frac{\Delta E_{Bind}}{\Delta S_{tot}}}$$

... Mittelpunktstemp. (Übergang!!)

γ; Ww?

$$\left.\begin{array}{l} G_i = \ldots - \vdots - - - - \vdots - \ldots\ldots - 5\gamma \\ G_i = \ldots - \vdots \underbrace{+ + + +}_{\alpha\text{-Wicklung}} \vdots - \ldots\ldots - 1\gamma \end{array}\right\} \frac{\Delta H}{k_B T} : 4\gamma$$

TD: $\frac{\Delta H}{k_B T} = -\frac{T \Delta S}{k_B T} = -3 \frac{\Delta S_{konf}}{k_B} = 3 \ln 9$

$\gamma \approx 1.6$