


$$E = \frac{1}{2} k_B T \int_0^{L_{tot}} ds A \beta^2 \quad (3.5), \quad \beta = \frac{d\hat{t}}{ds}, \quad \hat{t} = \frac{dr}{ds}$$

... einfaches elastisches Stab-Modell

9.1.3 Persistenzlänge

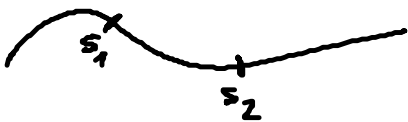
• Zufallsweg-Konformationen?

• 90°-Krümmung:  $E = \frac{1}{2} k_B T A \frac{2\pi R}{4} \frac{1}{R^2} = \frac{\pi A}{4R} k_B T \quad (3.6)$

$R \gg A \rightarrow E \ll k_B T \rightarrow L_{tot} \gg A \hat{=} \text{Zufallskonfiguration}$

• Autokorrelationsfkt:

$$\langle \hat{t}(s_1) \cdot \hat{t}(s_2) \rangle \stackrel{\text{o.B.}}{=} e^{-\frac{|s_1 - s_2|}{A}} \quad (3.7)$$



• "Richtung" bei s_1 und s_2 ist unkorreliert für $|s_1 - s_2| \gg A$

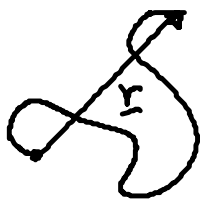
$\Rightarrow \lambda, L_{tot} \gg A$: frei verbundenes Ketten-Modell
 $\hat{=} \text{Zufallsweg-Modell}$



... effektive Segmentlänge
 Kuhnlänge

L_{tot} phänomenolog. Parameter

$$L_{seg}^2 \quad (i) \langle r^2 \rangle = \left\langle \int_0^{L_{tot}} ds_1 \hat{t}(s_1) \cdot \int_0^{L_{tot}} ds_2 \hat{t}(s_2) \right\rangle$$



$$= \int_0^{L_{tot}} \int_0^{L_{tot}} \langle \hat{t}(s_1) \cdot \hat{t}(s_2) \rangle \overset{o.B.}{=} 2AL_{tot} \overset{!}{=} 2AL_{seg} N$$

$$(ii) \langle r^2 \rangle = \sum_{i \neq j}^N \langle (L_{seg} \hat{t}_i) \cdot (L_{seg} \hat{t}_j) \rangle \overset{\langle \hat{t}_i \cdot \hat{t}_j \rangle = 0}{=} N(L_{seg})^2$$

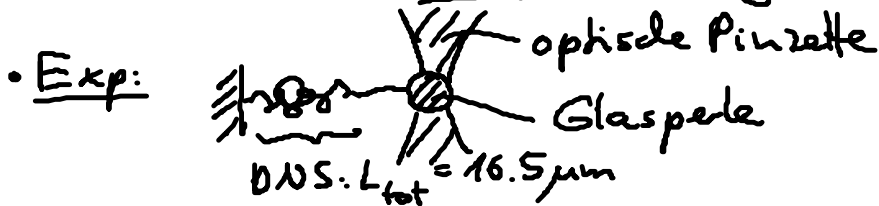
$$\implies L_{seg} = 2A \quad !! \text{ged}$$

- DNS: $L_{seg} \approx 100 \text{ nm} \rightarrow$ steifes, semiflexibles Polymer
- Polyäthylen: $L_{seg} \approx 1 \mu\text{m} \rightarrow$ flexibles Poly.
- entropische Ursprung von Gummi-Elastizität!



3.2 Makromoleküle unter Spannung

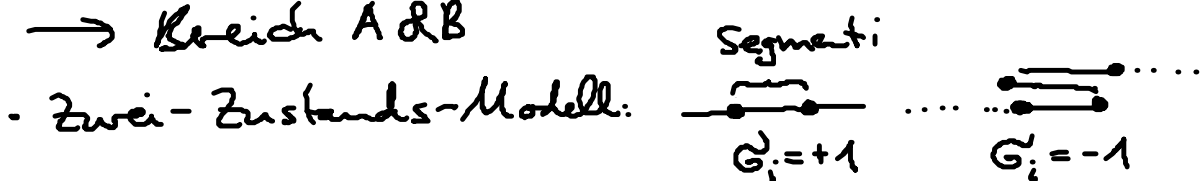
3.2.1. Kraft-Dehnungs-Kurve für DNS



- Resultat: $z(f)$
- Berechnung?

3.2.2. 1D-frei verbundenes Kette-Modell

\rightarrow Bereich A & B



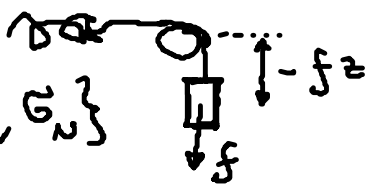
$$\implies \text{Ausdehnung: } z = L_{seg}^{(10)} \sum_{i=1}^N G_i \quad (9.8)$$

• Ensemble mit konst. Dehnkraft f :

f konjugiert zu z : $dE = f dz$

$$\rightarrow Z = \sum_{\alpha} e^{-(E_{\alpha} - fz)/k_B T}, \text{ hier: } E_{\alpha} = 0$$

Wahrscheinlichkeit für Konfig.: $\{G_1, \dots, G_N\}$



$$P(G_1, \dots, G_N) = \frac{1}{Z} e^{fz/k_B T} \quad (3.9)$$

→ mittlere Ausdehnung:

$$\langle z \rangle = \sum_{\{G_i = \pm 1\}} P(\dots) z = k_B T \frac{d}{df} \ln Z$$

$$= k_B T \frac{d}{df} \ln \left[\sum_{\{G_i = \pm 1\}} e^{f \sum_{i=1}^N G_i / k_B T} \right]$$

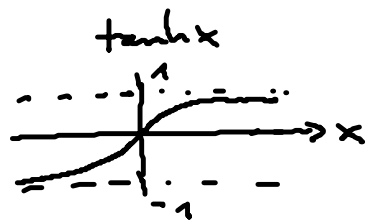
$$\Rightarrow \langle z \rangle = k_B T \frac{d}{df} \ln \left[\left(\sum_{G_1 = \pm 1} e^{f L_{\text{seg}} G_1 / k_B T} \right) \times \dots \times \left(\sum_{G_N = \pm 1} e^{f L_{\text{seg}} G_N / k_B T} \right) \right]$$

$$= k_B T \frac{d}{df} \ln \left(e^{f L_{\text{seg}} / k_B T} + e^{-f L_{\text{seg}} / k_B T} \right)^N$$

$N \ln(\dots)$

$$= \underbrace{N L_{\text{seg}}}_{L_{\text{tot}}} \frac{e^{(\dots)} - e^{-(\dots)}}{e^{(\dots)} + e^{-(\dots)}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \frac{z}{L_{\text{tot}}} \rangle = \tanh \frac{f L_{\text{seg}}}{k_B T}} \quad (3.10)$$



(i) $\langle z \rangle = \text{const.} \rightarrow f \sim T \hat{=} \text{entropische Effekt}$
 (vgl. ideales Gas osmot. Druck $p \sim T$)

(ii) $\langle z \rangle \rightarrow L_{\text{tot}}, f \rightarrow \infty$

(iii) $\langle z \rangle = \frac{f}{k}$, $f \rightarrow 0$, $k = \frac{k_B T}{L_{\text{tot}} L_{\text{seg}}}$
 ... Hook'sche Relation
 $\tanh x \approx x$

(iv) Vgl. mit Exp. $\rightarrow L_{\text{seg}}^{(10)} \approx 35 \text{ nm}$

Qualitativ: o.k.

quantitativ: $10 \rightarrow 30$, kooperatives Ketten-Modell

(v) Analogie zu 1D Kette von unabhängigen Ising spins: $\uparrow \downarrow \hat{=} G_i = \pm 1$

$f \hat{=} H$... Magnetfeld

$\langle z \rangle \hat{=} M = \langle G_i \rangle$... magnetisches Moment

3.2.3 1D-kooperatives Ketten-Modell

\rightarrow Bereich A & B

• Biege-Elastizität von DNS \rightarrow Ww der Segmente:

$$E(\text{---}) < E(\text{=})$$

\Rightarrow Ising-Modell: Hamiltonian: $\frac{H}{k_B T} = -J \sum_{i=1}^{N-1} G_i G_{i+1}$ (3.19)

↑
mikroskop. Energie

"Ising" \rightarrow Ferromagnetismus

\rightarrow das Modellsystem der stat. Physik

hier: N Segmente (Länge l): $G_i = \begin{matrix} +1 & +1 \\ \text{---} & \text{---} \\ & \bullet \end{matrix} : -\gamma k_B T$
 $\begin{matrix} -1 \\ \text{---} \\ +1 \end{matrix} : \gamma k_B T$ } Ww-energie!!

$l, \gamma \dots$ phänomenolog. Parameter

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

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

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

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

• $Z(\alpha)$? (H. Kramer & G. Wannier (1941): Ferromagnet)

Folien!

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

$$\Rightarrow \langle z \rangle \approx \frac{1}{k} f \quad \text{mit } k = \frac{k_B T}{e^{2\gamma} l L_{tot}} \quad (9.19) \quad (\text{vgl. 9.2.2})$$

(vii) vgl. Fig. 9.4: $le^{2\gamma} = 35 \text{ nm}$, $\gamma \gg 1$
 $= L_{seg}^{(10)}$

• Sehr guter Fit: 3D - kooperatives Ketten-Modell
 = elastisches Stab-Modell

$$A = 51 \text{ nm}$$

→ Erfolg des phänomenolog. Modells ∞

$$A \gg 2 \text{ nm} = \phi(\text{DUS})$$