

9.2.4 Lineare Dehnungselastizität

→ Bereich C → Dehnung von DNS

→ „Dehnbares elastisches Stab-Modell“
(T. Odijk)

• Dehnungsfaktor für Polymer-Segment: $1+u$ mit $f \stackrel{(9.4)}{=} \frac{\partial \frac{1}{2} k_B T B u^2}{\partial u}$
(→ Kap. 3.1.2.)

$$\Rightarrow u = \frac{f}{k_B T B} \quad (9.20)$$

• Näherung: (9.20) gültig für gesamtes Polymer

$$\Rightarrow \left\langle \frac{z}{L_{tot}} \right\rangle \rightarrow \left\langle \frac{z}{L_{tot}} \right\rangle \left(1 + \frac{f}{k_B T B} \right)$$

• Experiment:

$$\text{Fit mit } \left(1 + \frac{f}{k_B T B} \right) \rightarrow B k_B T_r \approx 1400 \text{ pN}$$

9.3 Thermisches, chemisches & mechan. Schalten

• Thema: Ww zwischen Segmenten (Kooparivität) → scharfe Übergänge

Bsp: (i) Knäuel-gestreckte DNS: Wechselwirkungsstärke
 $\langle z \rangle \approx \frac{1}{L} f$, $\frac{1}{L} \sim e^{2\sigma} \frac{1}{L}$
 mech-anisch {
 ↗ aus 10 kooperativem Model
 ↖ Segmentlänge

(ii) Haarzellen im Innenohr: Druckwellen aktivieren Ionenkanäle → Zustandsänderung

9.3.1 Helix-Knäuel-Übergang

• Polypeptid (Polymer): Zufalls-Knäuel $\xrightarrow[\text{Ändert Chemie}]{\text{scharf}}$ α -Helix
 H-Brücke zwischen Monomer (As) k und $k+4$

• Beobachtung: optische Aktivität $\beta \hat{=} \text{Drehung der Polarisation von linear polarisiertem Licht}$

$$\beta = \frac{[\alpha]}{c \cdot d} \quad (9.22)$$

\swarrow Drehwinkel
 \nearrow Konzentration
 \nwarrow Probendicke

Ursprung: chirale Moleküle
 " Strukturen (α -Helix)

Lichtgeschw. für zirkular pol. Licht

$$c_o(\odot) \neq c_o(\ominus)$$

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

Bsp: P. Doty & K. Iso (1959)

• Theorie: Schellman (1955), Zimm & Bragg (1959)

Abbildung auf Ising-Modell: $\frac{H}{k_B T} = -\alpha \sum_i G_i - \beta \sum_i G_i G_{i+1}$

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

$\alpha?$ $G_i = -1$: 2x H-Brücken mit Lsg. mittel: E_K
 $= +1$: " " " $i+4$: E_H

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E_{\text{bind}} = E_H - E_K > 0 \\ \Delta S_{\text{bind}} > 0 \end{array} \right\}$$

$G_i = -1$: $S_{\text{konf.}} = k_B \ln(3 \times 3)$
 $G_i = +1$: " = 0

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S_{\text{konf.}} = -k_B \ln 9 < 0 \\ \Delta S_{\text{konf.}} = -k_B \ln 9 < 0 \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{bind}} + \Delta S_{\text{konf.}} > 0$$

→ Übergang zu Helix mit $T \uparrow$

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

$$\rightarrow \boxed{\alpha = \frac{1}{2} \frac{\Delta E_{\text{bind}}}{k_B} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right), T_m = \frac{\Delta E_{\text{bind}}}{\Delta S_{\text{tot}}} \quad (9.25)}$$

... Mittelpkts. temp
(Übergang!!)

$y, W_w?$

$$\left. \begin{array}{l} G_i = \dots \dots \dots -5y \\ G_i = \dots -++++- \dots -1y \end{array} \right\} \frac{\Delta H}{k_B T} : 4y \left. \vphantom{\begin{array}{l} G_i \\ G_i \end{array}} \right\} y \approx 1.6$$

$$\text{SM: } \frac{\Delta H}{k_B T} = - \frac{T \Delta S}{k_B T} = -3 \frac{\Delta S_{\text{kmf}}}{k_B} = 3 \ln 9$$

• Lösung: $\langle G \rangle = \frac{1}{N} \frac{d}{d\alpha} \ln Z \xrightarrow{(9.23)} \beta = \beta_0' + \beta_1' \langle G \rangle$
(9.13) (NB: $\beta_0 = \beta_0' - \beta_1'$)

$$\rightarrow \beta = \beta_0' + \beta_1' \frac{\sinh \alpha}{\sqrt{\sinh^2 \alpha + e^{-4y}}} \quad (9.26)$$

$$\left. \frac{d\beta}{dT} \right|_{\alpha=0} = \beta_1' \frac{e^{2y} \Delta E_{\text{bind}}}{2k_B T_m^2} \quad (9.27)$$

$\hat{=} T = T_m$ Fit mit $\beta_0' = 0.08, \beta_1' = 15$

$$\Delta E_{\text{bind}} = 0.78 k_B T_r, T_m = 285K, y = 2,2$$

• Achtung: (i) $\left. \frac{d\beta}{dT} \right|_{\alpha=0} \longrightarrow e^{2y} \Delta E_{\text{bind}}$ für $N \rightarrow \infty$

(ii) Modifikation für endliches N (Endeffekte) $\longrightarrow e^{2y} \Delta E'_{\text{bind}}$

\Rightarrow Schwade W_w (ΔE_{bind}) & Kooperativität (y)

→ scharfe
Übergänge

9.3.2 Schmelzübergang von DNS

...

9.3.3 Mechanochemische Kopplung & strukturelle
Übergänge

...