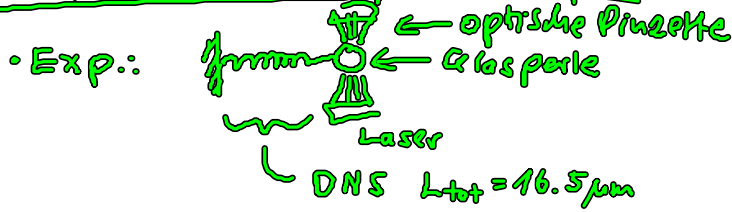


9.2. Makromoleküle unter Spannung

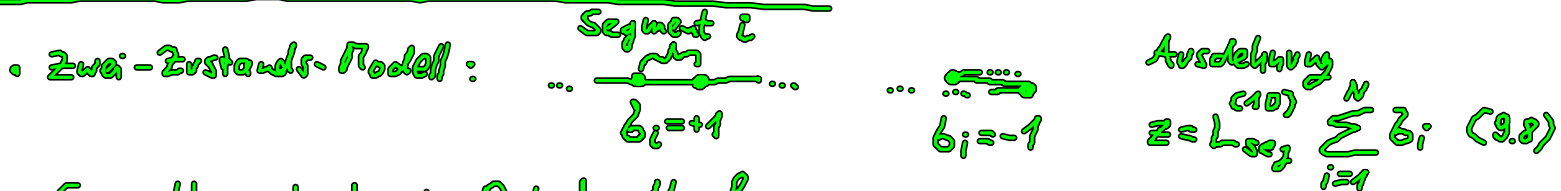
9.2.1. Kraft-Dehnungs-Kurve für DNS



⇒ Resultat $z(f)$ [Fig 9.3.]

⇒ Berechnung?

9.2.2. 1D - freiverbundenes Kettenmodell → Bereich A+B



• Ensemble mit konst. Dehnkraft f :

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\underbrace{(E_{\alpha} - fz)}_{\text{vgl. } \mu N \text{ großkan.}} / k_B T}$$

f konjugiert zu z , wobei $E_{\alpha} = 0$

Wahrscheinlichkeit für Konfiguration $\{b_1, \dots, b_N\}$:

$$p(b_1, \dots, b_N) = \frac{1}{Z} e^{fz / k_B T} \quad (9.9)$$

→ mittlere Ausdehnung $\langle z \rangle = \sum_{\{b_i\}} p(\dots) z = k_B T \frac{d}{df} \ln Z$

(9.8)

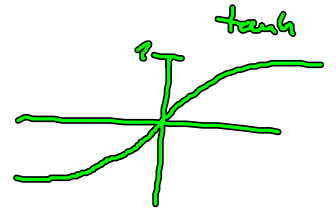
$$= k_B T \frac{d}{df} \ln \left[\sum_{\{b_i\}} e^{f L_{seg} \sum_i b_i / k_B T} \right]$$

$$= k_B T \frac{d}{df} \ln \left[\left(\sum_{b_1=\pm 1} e^{f L_{seg} b_1 / k_B T} \right) \times \dots \times \left(\sum_{b_N=\pm 1} e^{f L_{seg} b_N / k_B T} \right) \right]$$

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

$$= N L_{seg} \frac{e^{(\dots)} - e^{-(\dots)}}{e^{(\dots)} + e^{-(\dots)}} \Rightarrow \boxed{\langle \frac{z}{L_{tot}} \rangle = \tanh \frac{f L_{seg}}{k_B T}} \quad (9.10)$$

$$L_{tot} = N \cdot L_{seg}$$



(i) $\langle z \rangle = \text{const} \rightarrow f \sim T \quad \hat{=} \text{entropische Effekt}$

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

(iii) $\langle z \rangle = \frac{f}{k} \rightarrow f \rightarrow 0 \quad \text{mit } k = \frac{k_B T}{L_{tot} L_{seg}}$

... Hookesche Relation!

(iv) Vgl. mit Experiment [Fig 9.4.], $L_{seg} \approx 35 \text{nm}$

Qualität: OK. Quantität: eher nicht OK

\rightarrow kooperatives Ketten-Modell

$\rightarrow 3D$

id. Gas / id. Festkörper

$p \sim \frac{F}{V}$, $p = \text{const.}$, $T \uparrow \Rightarrow V \uparrow$

Polymer / Gummi

$f \sim \langle z \rangle \cdot T$, $f = \text{const.}$, $T \uparrow \Rightarrow \langle z \rangle \downarrow$

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

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

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

9.2.3. 1D - Kooperatives Ketten-Modell \rightarrow Bereich $A \ll B$

• Biegeelastizität von DNS \rightarrow W.W. der Segmente $E(\text{---}) < E(\text{====})$

\Rightarrow Ising-Modell: Hamiltonian: $\frac{H}{k_B T} = -\gamma \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1}$ (9.11)

\uparrow
mikroskop. WW-Energie

„Ising“ \rightarrow Ferromagnetismus, das Modellsystem der stat. Physik!

hier: N Segmente (Länge l) $\left. \begin{array}{l} \sigma_i = +1 \quad +1 \\ \text{---} \quad \text{---} \quad : -\gamma k_B T \\ \sigma_i = -1 \quad +1 \\ \text{---} \quad \text{---} \quad : +\gamma k_B T \end{array} \right\} \text{WW-Energie}$

$\ell, \gamma \dots$ phenomenolog. Parameter

• Zustandssumme mit $f \neq 0$:

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

\uparrow s. 9.2.2. \uparrow neu! (WW)

$$\Rightarrow \langle z \rangle = k_B T \frac{d}{d\tau} \ln Z = \ell \frac{d}{d\alpha} \ln Z = - \frac{\partial F(T, \tau)}{\partial \tau} \quad (9.13)$$

$$\alpha = \frac{\tau \ell}{k_B T}$$

$$\text{mit } F(T, \tau) = -k_B T \ln Z(\tau)$$

(H. Kramers & G. Wannier (1941): Ferromagn.)

• $Z(\alpha)$? s. Folien!

$$\left\langle \frac{z}{L_{\text{tot}}} \right\rangle = \frac{\sinh \alpha}{[\sinh^2 \alpha + e^{-2\tau}]^{1/2}} = \frac{\sinh \alpha}{e^{-2\tau} [1 + e^{2\tau} \sinh^2 \alpha]^{1/2}}$$

(vi) $\tau \rightarrow 0 \Rightarrow \sinh \alpha \approx \alpha$

$$\rightarrow \left\langle \frac{z}{L_{\text{tot}}} \right\rangle \approx \frac{\alpha}{e^{-2\tau} [1 + \alpha^2 e^{2\tau}]} \approx \frac{\tau \ell}{k_B T e^{-2\tau}}$$

$$\rightarrow \boxed{\langle z \rangle = \frac{1}{k} \tau \quad \text{mit } k = \frac{k_B T}{e^{2\tau} \ell \cdot L_{\text{tot}}} \quad (9.19)}$$

$$\text{vgl. 9.2.2. } k = \frac{k_B T}{L_{\text{seg}} \cdot L_{\text{tot}}}$$

(v) Vgl. Fig. 9.4:

$$\ell \cdot e^{2\tau} = L_{\text{seg}} = 35 \text{ nm}, \quad \tau \gg 1$$

Sehr guter Fit: 3D-Kooperatives-Ketten-Modell = elastische Stab-Modell

→ Erfolg des phänomenolog. Modells !!

$$A = 51 \text{ nm} \Rightarrow 2 \text{ nm } (\phi \text{ DNS})$$

9.2.4. Lineare Dehnungselastizität

→ Bereich C → Dehnung von DNA

→ „Dehnbares elastisches Stabmodell“ (T. Odijk)

• Dehnungsfaktor für Polymer-Segment $1+u$ mit $f \stackrel{(9.4)}{=} \frac{\partial}{\partial u} \frac{1}{2} k_B T B u^2$ (9.1.2.)

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

• Näherung: (9.20) gültig für gestrecktes Polymer

$$\rightarrow \left\langle \frac{z}{L_{\text{tot}}} \right\rangle \rightarrow \left\langle \frac{z}{L_{\text{tot}}} \right\rangle \left(1 + \frac{f}{k_B T \cdot B} \right) \quad (9.21)$$

• Experiment [Fig. 9.5.]

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