9.2.3 1D-kooperatives Ketten-Modell

⟶ Bereich A & B

- Biege-Elastizität von DNS ⟶ Ww der Segmente:

$$E(\;) < E(\;)$$

⟹ Ising-Modell:

Hamiltonian:

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

mikroskop. Energie

„Ising" ⟶ Ferromagnetismus
⟶ das Modellsystem der stat. Physik

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

ℓ, γ ... phänomenolog. Parameter

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

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

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

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

- $Z(\alpha)$? (H. Kramers & G. Wannier (1941): Ferromagn.)

Punkte (i) – (v) ⟶ Folie

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

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

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

[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
  $A = 51\,\text{nm}$
  $\longrightarrow$ Erfolg des phänomenolog. Modell!! $A \gg 2\,\text{nm}$ ($\varnothing$ DNS)

9.2.4. Lineare Dehnungselastizität

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

- Dehnungsfaktor für Polymer-Segment: $1+u$ mit $f \overset{(9.4)}{=} \frac{\partial \frac{1}{2} k_B T B u^2}{\partial u}$
  Kap. 9.1.2
  $\Longrightarrow u = \frac{f}{k_B T B}$ (9.20)

- Näherung: (9.20) gültig für gesamtes Polymer

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

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

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

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

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

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

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

$$\xRightarrow{\substack{\text{Hamilt.} \\ \text{omigen}}} \Delta S_{tot} = \Delta S_{Bind} + \Delta S_{konf.} > 0$$

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

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

... Mittelpkts temp. (Übergang!!)

γ; Ww?

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

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

$\Bigg\} \quad \gamma \approx 1.6$