

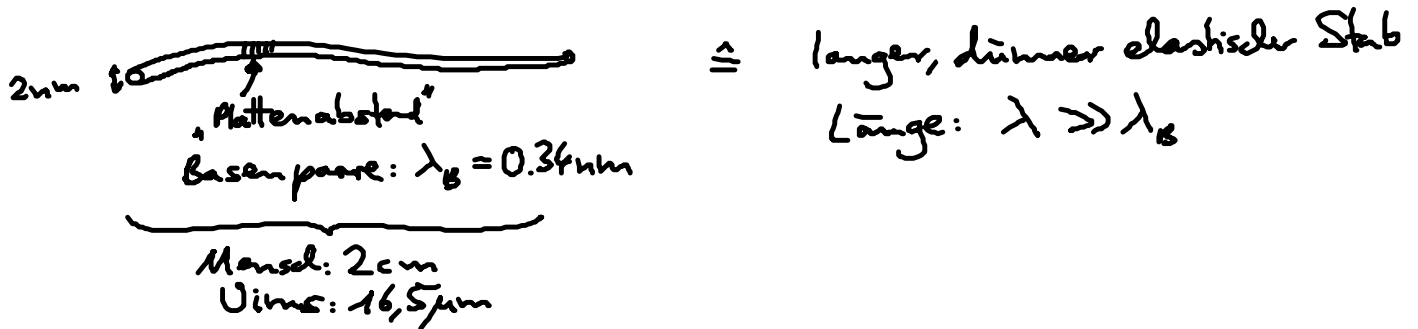
9. Polymerelastizität & Kooperative Übergänge in Makromolekülen

Spannungs-Dehnungs-Kurven von DNS

kooperatives Verhalten von Untereinheiten
→ scharfe Übergänge zw. Zuständen
Bsp: allosterische Proteine

9.1 Polymerelastizität

• Ziel: kontinuumsmechanische Beschreibung von DNS



9.1.1 Kontinuumsbeschreibung

„mikroskopische“ Beschreibung
lokal wechselwirkende Bausteine
(Atome, Moleküle)
 $N \gg 1$, Ausdehnung: λ_B

Kontinuumsbeschreibung
wenige effektive Freiheitsgrade
feldvariable
„ phänomenologische Parameter

Gültigkeit: $\lambda \gg \lambda_B$

- Bsp: (i) Hydrodynamik, Navier-Stokes-Gl.: $v(r,t)$, ρ, η
- (ii) Elastizitätstheorie: Verschiebungsfeld $u(r,t)$, ρ, λ, μ
 Scherung, Kompression
 ↘ Ingenieure

(iii) Membrane: $\frac{1}{R}, \kappa$

(iv) ideales Gas-Modell für Universum: Teilchen = Galaxien-Cluster

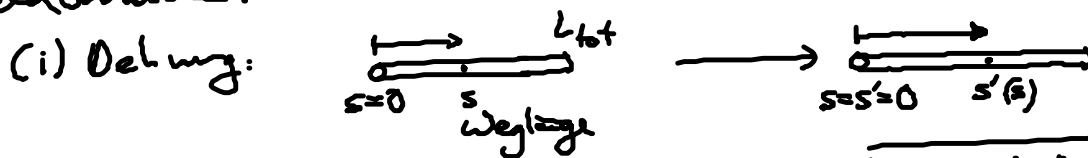
↔ Natur: Hierarchie von Lagerebenen: ..., Quarks, ..., Galaxien

- Voricht: (i) nicht identische Bauteile: Bsp: Protein, AS → Proteinfaltung
- (ii) nicht-lokale Ww: Bsp: elektrostatisch

3.1.2 Lager, dünner elastischer Stab

• DNS, Gartenschlauch

• Feldvariable:



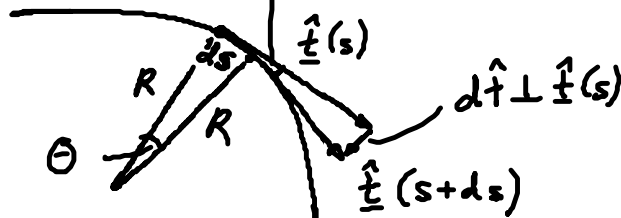
Verschiebung: $\Delta = s' - s \implies \boxed{u = \frac{d\Delta}{ds}} \quad (3.1)$

... Dehnungsvariable, Skalar

Kantlänge: $\int_0^{L_{tot}} ds (1 + u(s))$

$\theta = |d\hat{t}| = \frac{ds}{R}$

(ii) Biegung:



Biegevariable: $\boxed{\beta(s) = \frac{d\hat{t}}{ds}} \quad (3.2)$

(Vektor)

(1) $\beta \perp \hat{t}$, da $|\hat{t}| = 1$

$$(2) |\beta| = \frac{1}{R}$$

(iii) Verdrehung:



Verdrehungsdichte: $\omega(s) = \frac{d\phi}{ds}$ (9.3)

... Pseudoskalar! ($\omega \rightarrow -\omega$, bei Inversion, Spiegelung)

• Bedeutung in DNS:

(i) Abstand Basenpaare $> 0.34 \text{ nm}$

(ii) \equiv

(iii) Ganghöhe: $10.5 \text{ Basenpaare} \times 0.34 \text{ nm}$



• elastische Energie (Skalar!): $E = \int ds e(\beta, u, \omega)$

$$e = \frac{1}{2} k_B T [A \beta^2 + B u^2 + C \omega^2 + 2D u \omega] \quad (9.4)$$

(i) quadratisch in $|\beta|, u, \omega \ll 1$, Hookesches Gesetz!

(ii) $A k_B T$... Biegesteifigkeit, A ... Biege-Peristruktzahl

$C k_B T$... Verdrehungsteifigkeit, C ... Verdrehungs- " "

$B k_B T$... Dehnsteifigkeit

$D k_B T$... Verdrehung-Dehn-Kopplg

(iii) e ... Skalar \rightarrow ~~β~~ , ~~ω~~

(iv) e ... invariant unter Symmetrioperation von Stab

(1) unidirektionaler Stab: $D=0$, da $u\omega \xrightarrow{\text{Inversion}} -u\omega$

(2) DNS: direktional, $D \neq 0$, beobachtet!

(v) Terme höherer Ordnung:

(z.B. u^3, \dots)

(1) viel kleiner: $\lambda \gg \lambda_B$

(2) $= 0$, wegen Symmetrie:

~~$\beta|\beta|^2$~~

- (vi) (3.4) nicht anwendbar auf Einstrang-DNS: $A \approx 0.34 \text{ nm}$
- (vii) $\lambda \gg$ Ganghöhe (ansatz anisotrope Biegung)
- (viii) DNS geladen! Gültigkeit: $\lambda \gg \frac{1}{\kappa^{-1}}$, Renormierung von $A k_B T$
 \uparrow
 Debye-Länge

- Polymer mit freidrehbaren Monomeren: $C = D = 0$
- DNS: falls Verdrehung frei $\rightarrow \omega = 0$


$B k_B T \gg$ Biegekräft

$$\Rightarrow \boxed{E = \frac{1}{2} k_B T \int_0^{L_{\text{tot}}} ds A \beta^2} \quad (3.5)$$

... einfaches elast. Stab-Modell
 (Kratky - Porod-Modell
 wurmartiges Ketten - ")

9.1.3 Persistenzlänge

- Zufallsweg-Konformation?

- 90°-Krümmung:  $E \stackrel{(3.4)}{=} \frac{1}{2} k_B T A \times \frac{2\pi R}{4} \times \frac{1}{R^2} = \frac{\pi A}{4R} k_B T \quad (3.6)$
 $\stackrel{(3.3)}{=}$

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

- Auto-Korrelations fkt.:

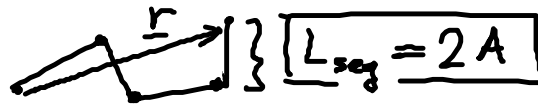
$$\langle \hat{t}(s_1) \cdot \hat{t}(s_2) \rangle \stackrel{\text{o.B.}}{=} e^{-|s_1 - s_2|/A}$$



„Richtig“ bei s_1 und s_2 ist unkorreliert
 für $|s_1 - s_2| \gg A$

$\Rightarrow L_{tot} \gg A$: frei-verbundenes Kette-Modell

\cong Zufallsweg-Modell



... effektive Segmentlänge } phäno-
Kettlänge } nomolog.
Parameter

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

$= \int_0^{L_{tot}} ds_1 \int_0^{L_{tot}} ds_2 \langle \hat{t}(s_1) \cdot \hat{t}(s_2) \rangle \stackrel{o.B.}{=} 2A L_{tot} \stackrel{!}{=} 2A L_{seg} N$

(ii) $\langle r^2 \rangle = \sum_{ij=1}^N \langle (L_{seg} \hat{t}_i) \cdot (L_{seg} \hat{t}_j) \rangle = N (L_{seg})^2$

$\langle \hat{t}_i \cdot \hat{t}_j \rangle = 0$
 $i \neq j$

$\Rightarrow L_{seg} = 2A$!! qed

- DNA: $L_{seg} \approx 100 \text{ nm}$ \rightarrow steifes, semi-flexibles Polymer
- Polyäthylen: $L_{seg} \approx 1 \text{ nm}$ \rightarrow flexibles Polymer
- entropischer Ursprung von Gummi-Elastizität (\rightarrow Überlegen)