Ising-Modell: $\frac{H}{k_BT} = -\gamma \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1}$

$\alpha = \frac{f\ell}{k_BT}$

- Zustandssumme mit $f \neq 0$:

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

$$\Rightarrow \langle z \rangle = k_BT \frac{d}{df} \ln Z(\alpha) = \ell \frac{d}{d\alpha} \ln Z(\alpha) \underset{TD}{=} = -\frac{\partial F(T,f)}{\partial f}$$

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

- $Z(\alpha)$? N-Segmente → Folie

vi) $f \sim \alpha \to 0$: $\sinh \alpha = \alpha$

$$\boxed{\langle z \rangle = \frac{1}{k} f \text{ mit } k = \frac{k_BT}{e^{2\gamma} \ell L_{tot}}}$$

v) vgl. Fig. 9.4 $\ell e^{2\gamma} = 35\,nm$, $\gamma \gg 1$
$= L_{seg}$

- Sehr guter Fit: 3D - kooperatives Ketten-Model = elastisches Stab Modell
$A = 51\,nm$
⇒ Erfolg des phänomenologisch. Modell!! $A \gg 2nm$ (ϕ DNS)

9.2.4: Lineare Dehnungselastizität

→ Bereich C [Fig. 9.3] → Dehnung von DNA
→ "Dehnbares elastisches Stab-Modell" (T. Odijk)
- Dehnungsfaktor für Polymer-Segment: $1+u$ mit $f = \frac{\partial \frac{1}{2} k_BT B u^2}{\partial u}$

$$\left\langle \frac{z}{L_{tot}} \right\rangle \longrightarrow \left\langle \frac{z}{L_{tot}} \right\rangle \left(1 + \frac{f}{k_BTB}\right) \qquad \to \underbrace{u = \frac{f}{k_BTB}}$$

- Experiment: [Fig. 9.5]
Fit mit $\left(1 + \frac{f}{k_BTB}\right) \to B k_B T_r = 1400\,pN$

9.3. Thermisches, chemisches & mechan. Schalten

- Thema: Ww zwischen Segmenten (Kooperativität) $\rightarrow$ scharfe Übergänge, Schalten
  - i) Phasenübergänge
  - ii) $\langle z \rangle = \frac{1}{k} f$, $\frac{1}{k} \sim e^{2p} \uparrow$ für $p \uparrow$
  - iii) Haarzellen im Innenohr: Druckwellen aktivieren Ionenkanäle $\rightarrow$ Zustandsänderung der Kanäle

9.3.1. Helix-Knäuel-Übergang

- Polymere: Polypeptide: Zufalls-Knäuel $\xleftrightarrow{\text{scharf}}$ $\underbrace{\alpha\text{-Helix}}_{\text{H-Brücken zwischen Monomer } k \text{ und } k+4}$

- Beobachtung: optische Aktivität $\beta \,\hat{=}\,$ Drehung der Polarisation, linear pol. Licht

$$\beta = \frac{\Theta}{\underset{\text{Konz}}{c} \cdot \underset{\text{Probendichte}}{d}} \qquad (9.22)$$

, Ursprung: chirale Moleküle
" Strukturen (α-Helix) $\Big\}$ $C_0(Q) \neq C_0(Q)$

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

Bsp. P. Doty & K. Iso (1959) [Fig. 9.6]

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

Abbildung auf Ising-Modell: $\frac{H}{k_BT} = -\alpha \sum_i \sigma_i - p \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1}$

$\sigma_i = -1$ ... Monomer im Knäuel-Zustand

$\sigma_i = 1$ ... " " α-Helix " ": H-Brücken zu $i+4$

$c(\alpha) = \frac{1}{2}(1 + \langle \sigma \rangle)$

α? $\sigma_i = -1$: 2x H-Brücken mit der Lsg.: E_K
$\sigma_i = 1$: " " mit Monomer $i+4$: E_H

$$\left.\begin{array}{l}\sigma_i=-1:\ 2\times\text{H-Brücken mit der Lsg.: } E_K\\ \sigma_i=1:\ \text{" " mit Monomer } i+4: E_H\end{array}\right\}\ \begin{array}{l}\Delta E_{Bind} = E_H - E_K > 0\\ \Delta S_{Bind} > 0\end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l}\sigma_i = -1:\ S_{konf} = k_B \ln(3\cdot 3)\\ \sigma_i = +1:\ \text{"} = 0\end{array}\right\}\ \Delta S_{konf.} = -k_B \ln 9 < 0$$

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

$$\Delta F = \Delta E_{Bind} - T\Delta S_{tot} = \Delta H = -2k_BT\alpha$$

$$\Rightarrow \boxed{\alpha = \frac{1}{2}\frac{\Delta E_{bind}}{k_B}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right), \quad T_m = \frac{\Delta E_{bind}}{\Delta S_{tot}}}$$ Mittelpunkt. Temperatur

γ, Ww?

$$\left.\left.\begin{array}{l}\sigma_i = -|-\,-\,-\,-|- \ : -5\gamma\\ \sigma_i = -|+\,+\,+\,+|- \ : -1\gamma\end{array}\right\}\ \frac{\Delta H}{k_BT}: 4\gamma\ \right\}\ \gamma = 1.6$$

$$T\Phi: \frac{\Delta H}{k_BT} = -\frac{T\Delta S}{k_BT} = -3\frac{\Delta S_{konf}}{k_B} = 3\ln 9$$

· <u>Lösung</u>: $\langle\sigma\rangle \underset{(9.13)}{=} \frac{1}{N}\frac{d}{d\alpha}\ln Z \xrightarrow[9.23]{} \beta = \beta_0' + \beta_1'\langle\sigma\rangle$

$$= \beta_0' + \beta_1' \frac{\sinh\alpha}{\sqrt{\sinh^2\alpha + e^{-4\gamma}}}$$

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

[Fig. 9.6] Fit mit $\beta_0' = 0.08$, $\beta_1' = 15$
(für große N), $\Delta E_{bind} = 0.78\, k_BT_r$, $T_m = 285\,K$, $\gamma = 2.2$

· <u>Achtung</u> i) $\left.\frac{d\beta}{dT}\right|_{\alpha=0} \xrightarrow{(9.27)} e^{2\gamma}\Delta E_{bind}$

ii) Modifikation für endliches $N \rightarrow e^{2\gamma}, \Delta E_{bind}$
(Endeffekte)

$\Rightarrow$ Schwache Ww (ΔE_{Bind}) & Kooperativität (γ) $\rightarrow$ scharfe Übergänge