

9.1 Polymerelastizität

9.1.2 Langer, dünner elastischer Stab

• Feldvariable:

(i) Dehnung:
$$u = \frac{d\Delta}{ds} \quad (9.1)$$

$$\Delta = s' - s$$

(ii) Biegung:
$$\beta(s) = \frac{d\uparrow}{ds} \quad (9.2)$$

(iii) Verdrehung:
$$\omega(s) = \frac{d\phi}{ds} \quad (9.3)$$

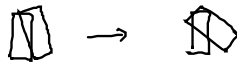
... Pseudo skalar!

• Bedeutung in DNA:

(i) Abstand der Basenpaare $> 0,34\text{nm}$

(ii)  Basenpaare

(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) $A \frac{1}{2} T$... Biegesteifigkeit, A ... Biege-Persistenz-Länge

$C \frac{1}{2} T$... Verdrehsteifigkeit, C ... Verdrehlänge

$B \frac{1}{2} T$... Dehnsteifigkeit

$D \frac{1}{2} T$... Verdreh-Dehn-Kopplg

(iii) $e \dots$ Skalar $\rightarrow \nabla_{\perp}^2 u_i, \nabla_{\perp}^2 u_i$

(iv) $e \dots$ invariant unter Symmetrieoperationen von Stab

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

(2) DNS. dival, $D \neq 0$, beobachtet!

(v) Terme h"oherer Ordnung: (1) viel kleiner $\lambda \gg \lambda_B$

(2) $= 0$, wegen Symmetrie $\beta \propto |\beta|^2$

(vi) (9.4) nicht anwendbar auf Einstreng-DNS: $A = 0.34 \text{ nm}^2$

(v) $\lambda \gg$ Gabelh"ohe (ansonst anisotrope Biegung)

(vi) DNA geladene! G"ultigkeit: $\lambda \gg \kappa^{-1}$, Renormierung von $A \propto k_B T$

• Polymer mit frei drehbaren Monomeren: $C = D = 0$

• DNA: falls Verdrehung frei $\rightarrow \omega = 0$


$k_B T \gg$ Biegekraft

$$\Rightarrow \boxed{E = \frac{1}{2} k_B T \int_0^{L_{\text{tot}}} ds A \beta^2} \quad (9.5)$$

... einfaches elastisches Stab-Modell
(Kratky-Parrod-Modell
wormlike-chain ")

3.1.3 Persistenzl"ange

• Zufallsweg-Konfigurationen?

• 90°-Kr"ummung:  $E = \frac{1}{2} k_B T A \cdot \frac{2\pi R}{4} \frac{1}{R^2} = \frac{\pi A}{4R} k_B T \quad (9.6)$

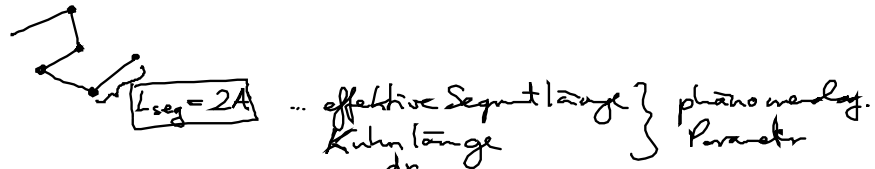
$R \gg A \rightarrow E \ll k_B T \rightarrow L_{\text{tot}} \gg A \hat{=} \text{Zufallsst"ufig.}$

• Autokorrelationsfkt:

$$\langle \hat{t}(s_1) \cdot \hat{t}(s_2) \rangle \stackrel{\text{o.B.}}{=} e^{-|s_1 - s_2|/A} \quad (9.7)$$

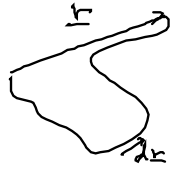
"Kidney" bei s_1 und s_2 ist unkorreliert f"ur $|s_1 - s_2| \gg A$

$\Rightarrow L_{\text{tot}} \gg A$: frei verbundenes Ketten-Modell $\hat{=} \text{Zufallsweg-Modell}$



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

$$= \int_0^{L_{tot}} ds_1 \int_0^{L_{tot}} ds_2 \langle \hat{t}(s_1) \cdot \hat{t}(s_2) \rangle \stackrel{0.K.}{=} 2AL_{tot} \stackrel{!}{=} 2AL_{seg}N$$



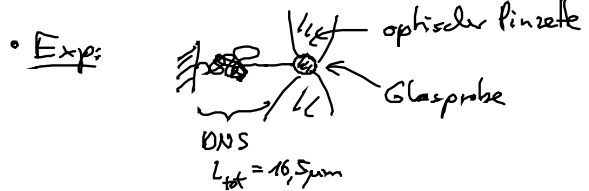
$$\text{(ii) } \langle r^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle (L_{seg} \hat{t}_i) \cdot (L_{seg} \hat{t}_j) \rangle \stackrel{\langle \hat{t}_i \cdot \hat{t}_j \rangle = 0}{i \neq j} N(L_{seg})^2$$

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

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

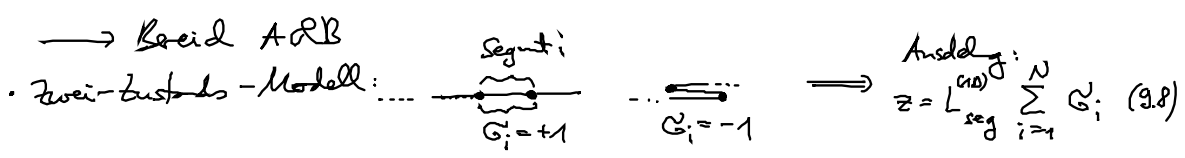
3.2 Makromoleküle unter Spannung

3.2.1 Kraft-Dehnungs-Kurve für DNS



- Resultat: $z(f)$
- Bredg?

3.2.2 1D-frei verbundene Kette - Modell



• En senke mit konst. Dehn kraft f :

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\frac{(E_{\alpha} - fz)}{k_B T}}$$

Skizziert z in z
 $(dE = f dz)$ hier: $F_{\alpha} = 0$

Wahrscheinlichkeit für Konfig. $\{G_1, \dots, G_N\}$

$$P(G_1, \dots, G_N) = \frac{1}{Z} e^{fz/k_B T} \quad (3.9)$$

mittlere Ausdehnung: $\langle z \rangle = \sum_{\{G_i = \pm 1\}} P(\dots) z$

$$= \sum \frac{k_B T}{z} \frac{d}{df} e^{fz/k_B T} = \frac{k_B T}{z} \frac{d}{df} z$$

$$= k_B T \frac{d}{df} \ln z$$

$$= k_B T \frac{d}{df} \ln \left[\sum_{\{G_i = \pm 1\}} e^{f \sum_{i=1}^N G_i / k_B T} \right]$$

$$\Rightarrow \langle z \rangle = k_B T \frac{d}{df} \ln \left[\left(\sum_{G_1 = \pm 1} e^{f L_{seg} G_1 / k_B T} \right) \cdot \dots \cdot \left(\sum_{G_N = \pm 1} e^{f L_{seg} G_N / k_B T} \right) \right]$$

$$= k_B T \frac{d}{df} \ln \left(\underbrace{e^{f L_{seg} / k_B T} + e^{-f L_{seg} / k_B T}}_{i=1} \cdot \dots \cdot \underbrace{e^{f L_{seg} / k_B T} + e^{-f L_{seg} / k_B T}}_{i=N} \right)$$

$$= N L_{seg} \frac{e^{f L_{seg} / k_B T} - e^{-f L_{seg} / k_B T}}{e^{f L_{seg} / k_B T} + e^{-f L_{seg} / k_B T}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \frac{z}{L_{tot}} \rangle = \tanh \frac{f L_{seg}}{k_B T}} \quad (3.10)$$

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

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

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

... Hookesche Relation

(iv) Vgl. mit Exp. $\rightarrow L_{seg} \approx 35 \text{ nm}$

Qualitativ ok. quantitativ: 1D \rightarrow 3D
kooperatives Kettenmodell

(v) Analogie zu 1D Kette von unabhängiger Ising spins: $\uparrow \hat{=} G_i = \pm 1$

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

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

9.2.3 1D - kooperatives Kette - Modell

→ Bereich A & B

- Biege-Elastizität von DNS → Wus der Segmente:
 $E(\bullet\text{---}\bullet) < E(\bullet\text{---}\bullet\text{---}\bullet)$

→ Ising-Modell:

Hamiltonian:

$$\frac{H}{k_B T} = -j \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1}$$

„Ising“ → ferromagnetisches mikroskop. Energie

→ das Modell system der stat. Physik

hier: N Segmente (Länge l): $\sigma_i = \begin{matrix} +1 & +1 \\ \bullet & \bullet \\ \text{---} & \text{---} \\ \bullet & \bullet \\ -1 & +1 \end{matrix} : \left. \begin{matrix} -j k_B T \\ +j k_B T \end{matrix} \right\} \text{Wus-energie}$

$l, j \dots$ phänomenolog. Parameter