# 9.2.4 Lineare Dehnungselastizität

→ Bereich C → Dehnung von DNS
→ „Dehnbares elastisches Stab-Modell" (T. Odijk)

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

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

- Näherung: (9.20) gültig für gesamtes Polymer

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

- Experiment:
Fit mit $\left(1+\frac{f}{k_B T B}\right) \longrightarrow B k_B T_r \approx 1400\,pN$

# 9.3 Thermisches, chemisches & mechan. Schalten

- Thema: Ww zwischen Segmenten (Kooperativität) → scharfe Übergänge

Bsp.:

mechanisch

(i) Knäuel-gestreckte DNS: Wechselwirkungsstärke

$\langle z \rangle \approx \frac{1}{k} f \quad , \quad \frac{1}{k} \sim e^{2\gamma} \ell$

Segmentlänge

aus 1D kooperativem Model

(ii) Haarzellen im Innenohr: Druckwellen aktivieren Ionenkanäle → Zustandsänderung

## 9.3.1 Helix-Knäuel-Übergang

- Polypeptid (Polymer): Zufalls-Knäuel $\xleftrightarrow[\text{Ändere } T, \text{ Chemie}]{\text{scharf}}$ $\underbrace{\alpha\text{-Helix}}$ H-Brücke zwischen Monomer (AS) $k$ und $k+4$

- Beobachtung: optische Aktivität $\beta \hat{=}$ Drehung der Polarisation von linear polarisiertem Licht

$$\beta = \frac{\Theta}{c\, d} \qquad (9.22)$$

$\Theta$: Drehwinkel; $c$: Konzentration; $d$: Probendicke

Ursprung: chirale Moleküle
" Strukturen ($\alpha$-Helix)

$$\Big\} \quad \underbrace{c_0(\circlearrowright) \neq c_0(\circlearrowleft)}_{\text{Lichtgeschw. für zirkular pol. Licht}}$$

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

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
$= +1$ .. " " $\alpha$-Helix " : H-Brücke zu $i+4$

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

$$\Big\} \quad \Delta E_{Bind} = E_H - E_K > 0, \quad \Delta S_{Bind} > 0$$

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

$$\Big\} \quad \Delta S_{konf} = -k_B \ln 9 < 0$$

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

$\longrightarrow$ Übergang zu Helix mit $T\uparrow$

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

$$\longrightarrow \boxed{\alpha = \frac{1}{2}\frac{\Delta E_{Bind}}{k_B}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right), \quad T_m = \frac{\Delta E_{Bind}}{\Delta S_{tot}}} \quad (9.25)$$

... Mittelpkts. temp (Übergang!!)

$\gamma$, Ww?

$$\sigma_i = \ldots\text{------}\ldots \quad -5\gamma$$
$$\sigma_i = \ldots-++++-\ldots \quad -1\gamma$$
$$\frac{\Delta H}{k_BT}: 4\gamma \qquad \gamma \approx 1.6$$

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

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

(NB: $\beta_0 = \beta_0' - \beta_1'$)

$$\longrightarrow \beta \underset{(9.18)}{=} \beta_0' + \beta_1'\frac{\sinh\alpha}{\sqrt{\sinh^2\alpha + e^{-4\gamma}}} \quad (9.26)$$

$$\left.\frac{d\beta}{dT}\right|_{\substack{\alpha=0 \\ \hat{=}T=T_m}} = \beta_1'\frac{e^{2\gamma}\Delta E_{Bind}}{2k_BT_m^2} \quad (9.27)$$

Fit mit $\beta_0' = 0.08$, $\beta_1' = 15$

$\Delta E_{Bind} = 0.78\,k_BT_r$, $T_m = 285K$, $\gamma = 2{,}2$

- Achtung: (i) $\left.\frac{d\beta}{dT}\right|_{\alpha=0} \longrightarrow e^{2\gamma}\Delta E_{Bind}$ für $N\to\infty$

(ii) Modifikation für endliches N (Endeffekte) $\longrightarrow e^{2\gamma}\Delta E'_{Bind}$

$\Longrightarrow$ Schwache Ww ($\Delta E_{Bind}$) & Kooperativität ($\gamma$)

→ scharfe Übergänge

## 9.3.2. Schmelzübergang von DNS

...

## 9.3.3. Mechanochemische Kopplung & strukturelle Übergänge

...