

NORGES TEKNISK-
NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET,
INSTITUTT FOR FYSIKK

Faglig kontakt under eksamen:

Arne Mikkelsen

Tlf.: 93433

EKSAMEN I FAG 74635 MOLEKYLÆR BIOFYSIKK

Fredag 12. desember 1997

Tid: kl. 0900 - 1400

Hjelpemidler:

B2 - Typegodkjent kalkulator, med tomt minne, i henhold til liste utarbeidet av NTH tillatt.

Barnett & Cronin: Mathematical Formulae.

Aylward & Findlay: SI Chemical data

Øgrim & Lian: Størrelser og enheter i fysikk og teknikk.

NB. I tillegg til formelsamlingene fins formler på siste side.

Ved bedømmelsen teller i utgangspunktet hver deloppgave a, b, etc. like mye (totalt 12 vekttall).

Oppgave 1.

a) Definer enheten osmolaritet (Osmolar). Fysiologisk saltløsning (isoton løsning) har en osmolaritet på 0,31 Osmolar. Hva blir det osmotiske trykket over en semipermeabel membran med isoton løsning på ene siden og reint vann på andre siden? Temperaturen er 20 °C. Beregn deretter for følgende to tilfeller hvor mye stoff du må løse pr. liter for å lage en isoton løsning ved pH 7,6:

i) NaCl

ii) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Molekylvekter (atomvekter) og pK-verdier (dissosiasjonskonstanter) oppgitt i SI Chemical data.

b) Et nettverk av ladde makromolekyler (polyelektrolytter) i likevekt med et løsningsmiddel kaller vi gjerne en ionisk gel. Forklar hvordan det kan oppstå osmotisk trykk i en ionisk gel og hvordan det osmotiske trykket vil forandre seg med løsningsmiddelets ionestyrke. Anta polyelektrolyttens motioner er lik et av løsningsmiddelets ioner. Likninger utover van't Hoff's lov kreves ikke.

Oppgave 2.

a) NMR og ESR er to spektroskopiske teknikker som har fellestrekk. Beskriv meget kort hvilke fysiske mekanismer som ligger til grunn for det observerte signalet i de to teknikkene.

b) Beskriv elektronstrukturen for NO-radikalet. Forklar hvordan elektronenergien til det uparrede elektronet i NO-radikalet avhenger av ytre magnetfelt og hvordan dette fører til en hyperfinsplitting av ESR-signalet fra NO-radikalet. Du kan anta at nitrogenet i NO-radikalet utelukkende består av isotopen ^{14}N med kjernespin $\ell = 1$.

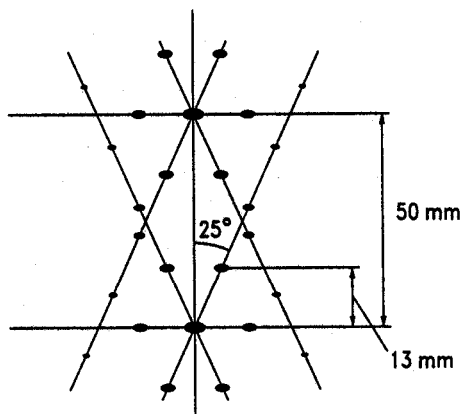
Oppgave 3.

a) Ved vanlige røntgenstrukturanalyser (krystallografi) er det et nødvendig krav at molekylerne i prøven er ordnet i et tredimensjonalt periodisk gitter. Hvilke krav har en for ordning av molekylerne i prøven ved røntgenfiberdiagramanalyser? Hvilke molekyllstrukturer er særlige gunstige å analysere ved røntgenfiberdiagramanalyser, og hvorfor?

b) I figuren under er vist et utsnitt av et skjematisk diffraksjonsbilde fra en heliks-struktur. Figuren er et bilde fra en plan film, inntegnet hjelpelinjer samt avstander og vinkel slik de er målt på filmen (bildet er forminsket). Avstand prøve-film = 100 mm, røntgenbølglengde = 0,10 nm. På grunnlag av figuren og oppgitte størrelser, estimer verdier for:

- stigningen, P , i heliksen,
- avstanden, p , mellom repeterende enheter langs (den diskontinuerlige) heliksen,
- radien r_0 til heliksen.

Tips: Bruk Ewaldkula til å finne sammenheng mellom avstander på filmen og resiproke avstander. Anta for enkelthets skyld at krumningen av Ewaldkula er neglisjerbar.

Oppgave 4.

Gi et kort svar på følgende spørsmål (½-1 side). Omfattende likninger kreves ikke.

a) Forklar hva som menes med Kuhn-lengden Q_e og antall Kuhn-segment N_e for et kjedemolekyl. Hvordan kan Q_e og N_e uttrykkes ved L_c og $\langle r_{e-e}^2 \rangle$?

b) Definer hastighetsgradient og skjærrate for en enkel skjærstrømning. Hvorfor er det viktig å benytte viskosimeter som arbeider ved lav skjærrate når man skal bestemme egenviskositeten til store, langstrakte makromolekyler?

c) Gitt et fragment av et DNA-molekyl med molekylvekt 75000 g/mol og konturlengde 42 nm. Molekylet i løsning kan beskrives som en stiv sylinder med negative enkeltladninger som rent kjemisk vil ha en midlere avstand mellom ladningene lik 0,17 nm. Forklar med eksempel i dette molekylet hva som menes med såkalt Manning-kondensasjon av motioner. Beregn hvilken nettoladning DNA-molekylet vil ha ved 37 °C. Anta at både ladningene på molekylet og motionene er enverdige.

d) Ved å studere dobbeltbrytningsrelaksasjonen etter en rask, høgspenst, firkantpuls, vil man for en løsning med monodisperse, stive molekyler med sylinderensymmetri komme fram til

$$\Delta n(t) = a \exp(-t/\tau), \quad \text{med } \tau = 1/(6D_R).$$

Hva kalles τ og D_R ? Hvordan blir det tilsvarende uttrykket for $\Delta n(t)$ for en løsning med polydisperse makromolekyler? Og for en slik løsning, hvordan vil dobbeltbrytningsrelaksasjonens midlere decaytid være avhengig av pulslengden til den eksiterende firkantpuls? Anta oppbyggingen og relaksasjonen av dobbeltbrytningen foregår omlag like fort.

e) Hva mener vi med kromoforer i naturen? Nevn eksempler på slike. Med bakgrunn i en av de oppgitte formler, beskriv en kromofors atomære elektroniske energinivåer og deres sammenheng med absorpsjonsegenskapene.

f) I ORD og CD måles sirkulære polarisasjonsegenskaper til lys. Gjør rede for hvilke egenskaper som måles, hvilke størrelser som angis i hvert tilfelle, og hvilken informasjon om et molekyl vi kan få. Hvilke bølgelengdeområder er vanlig å bruke? Instrumentering kreves ikke beskrevet.

Oppgitte formler og data som du kan få bruk for. Du må selv tolke symbolene, men du trenger ikke bevise formlene du bruker.

Vann ved 20°C $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{Ns/m}^2$, $\epsilon_r = 80$

Statistisk kjedemolekyler $P_{eq}(\vec{r}_{e-e}) = \left(\frac{3}{2\pi(N-1)Q^2} \right)^{3/2} \cdot \exp \left\{ -\frac{3r_{e-e}^2}{2(N-1)Q^2} \right\}$

$$\langle r_{e-e}^2 \rangle = (N-1)Q^2$$

Debyes skjermingslengde $\lambda_D^2 = \frac{\epsilon k_B T}{\sum_i (eZ_i)^2 n_{i\infty}}$

van't Hoffs lov $\pi = p_2 - p_1 = \Delta n RT$

Manning kondensasjon $Z_0 \propto \int_0^{\lambda_D} \exp \left\{ \frac{Z_i e \rho_l \ln \{r/\lambda_D\}}{2\pi \epsilon k_B T} \right\} r dr = \lambda_D \int_0^{\lambda_D} \left(\frac{r}{\lambda_D} \right)^{1+Z_i Z_p 2\xi} dr$

$$\text{der } \xi = \frac{e^2}{4\pi \epsilon k_B T b}$$

$$b_{\text{kritisk}} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon k_B T} = 0,714 \text{ nm} \quad \text{ved } 25^\circ \text{C} \quad \text{når } Z_i Z_p = -1$$

Energinivåer for elektroner i konjugerte bindinger $E_n \simeq \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e (bN)^2} n^2$

Friksjon	$\vec{F} = f_T \cdot \vec{v}, \quad \vec{M} = f_R \cdot \vec{\omega}$
Hydrodynamisk volum	$v_{h,1} = m_1 \left(V_1^{(S)} + \delta \cdot V_{0,B}^{(S)} \right)$
Stokes formler	$f_{0,T} = 6\pi\eta R, \quad f_{0,R} = 8\pi\eta R^3$
Kont.likn. og Ficks lover	$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}, \quad \vec{J} = -D_T \vec{\nabla} c, \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$
Nernst-Einsteins relasjoner	$f_T D_T = k_B T, \quad f_R D_R = k_B T$
Kjernespin	$\vec{m} = \gamma \vec{L}, \quad (\vec{m})^2 = \gamma^2 \hbar^2 \ell(\ell+1), \quad m_z = m_\ell \gamma \hbar$
Spredning fra molekyler	$I(\vec{\Delta k}) \propto \underbrace{\left P^* \left(\frac{\vec{\Delta k}}{2\pi} \right) \right ^2}_{\text{strukturfaktor}} \cdot \underbrace{\left \Xi^* \left(\frac{\vec{\Delta k}}{2\pi} \right) \right ^2}_{\text{formfaktor}}$
Fouriertransformert av kontinuerlig heliks	$H(\vec{R}) = \frac{1}{P} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\chi) \exp\{in(\psi + \pi/2)\} \delta(w - n/P)$ hvor $\chi = 2\pi r_0 R$
Lysspredning	$\frac{\kappa c}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda_1^2} \cdot R_G^2 \cdot \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \cdot [1 + 2B_2 c]$ hvor (for upolarisert lys): $R_\theta = \frac{I_u(\theta)r^2}{1 + \cos^2 \theta}, \quad \kappa = \frac{2\pi^2 n_L^2 (d\tilde{n}/dc)^2}{N_A \lambda_0^4}$