

NORGES TEKNISK-
NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET,
INSTITUTT FOR FYSIKK

Faglig kontakt under eksamen:
Arne Mikkelsen,
Tlf.: 93433

EKSAMEN I FAG 74635 MOLEKYLÆR BIOFYSIKK

Torsdag 3. desember 1998 kl. 0900 - 1400

Hjelpemidler:

- B2 - Typegodkjent kalkulator, med tomt minne, i henhold til liste utarbeidet av NTH.
- K. Rottmann: Matematisk formelsamling (norsk eller tysk utgave),
- Aylward & Findlay: SI Chemical data,
- Øgrim & Lian: Størrelser og enheter i fysikk og teknikk.
- NB: I tillegg til formelsamlingene fins formler og data på siste sider.

Ved bedømmelsen teller hver deloppgave a,b, etc. like mye (totalt 11 vekttall). Ved numeriske svar må angis både enhet og tallverdi.

Oppgave 1.

a) Definer størrelsene relativ viskositet, spesifikk viskositet og egenviskositet. Grunnbegrepet viskositet trengs ikke defineres. Hva er enheten for egenviskositet? Forklar tilslutt hvordan man kommer fram til følgende uttrykk for egenviskositeten:

$$[\eta] = \frac{\nu}{\rho},$$

der ν kalles Sihma-faktoren og ρ er makromolekylenes massetetthet.

b) Definer sedimentasjonskonstanten s . Vis hvordan vi kommer fram til uttrykket

$$s = \frac{M \cdot (1 - \bar{V}_i^{(s)} \cdot \rho_0)}{N_A \cdot f_T}.$$

Forklar alle symbolene du bruker ($\bar{V}_i^{(s)}$ er makromolekylenes partielle spesifikke volum).

c) Beregn s for et kuleformet molekyl med molekylvekt 500 kDalton og hydreringsfaktor 0,6 i et løsningsmiddel med $\eta_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$ og $\rho_0 = 1,0 \text{ g/cm}^3$. Oppgitt: $\bar{V}_i^{(s)} = 0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$.

d) Et hypotetisk protein finnes i to former, en monomer og en dimer. Monomeren er kuleformet mens det ved dimerisering skjer en strukturendring slik at proteinet får form av en prolatt eller oblat ellipsoide. Translasjonsdiffusjonskoeffisienten $D_{T,1}$ til monomeren er målt til $2,0 \times D_{T,2}$ for dimeren. Intrinsikk viskositet $[\eta]_2$ for dimeren er målt til $6,5 \times [\eta]_1$ for monomeren.

Fra disse oppgitte data og figuren  på formelarket skal du bestemme dimerens akseforhold og om den er en prolatt eller oblat ellipsoide. Du kan anta at monomeren og dimeren har samme partielle spesifikke volum og samme hydreringsfaktor.

Oppgave 2.

a) I et ytre magnetfelt $\vec{B}$ vil en magnetisk dipol $\vec{m}$ presesere om $\vec{B}$ etter likningen

$$\dot{\vec{m}} = \gamma \vec{m} \times \vec{B}.$$

i) Hva er presesjonsfrekvensen ω_L ?

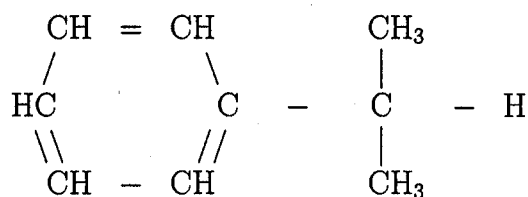
Den totale magnetiseringen for en prøve $\vec{M} = \frac{1}{V} \sum \vec{m}_i$ vil generelt presesere med samme frekvens, men presesjonen vil relaxere med to karakteristiske relaxasjonstider.

ii) Hva kalles disse to relaxasjonstider, og hvilke egenskaper ligger til grunn for hver av dem?

iii) Hva blir bevegelseslikningen (også kalt Bloch-likningen) for $\vec{M}$ når disse relaxasjoner tas med?

b) Forklar forskjellene på de to metodene i NMR som kalles "continuous wave" (CW) og pulset teknikk. Pulsteknikken kombineres oftest med Fourier-transform-analyse, men denne analysen trengs ikke forklares.

c) 2-methyl-ethyl-benzen (cumene) har struktur som vist i figuren:



Bruk verdier for kjemisk skift (relativt TMS) som er oppgitt i tabell på formelsidene til å skissere proton-NMR-spekteret vi vil forvente fra dette molekylet. Anta alle protonene i ringstrukturen har samme kjemiske skift.

Oppgave 3.

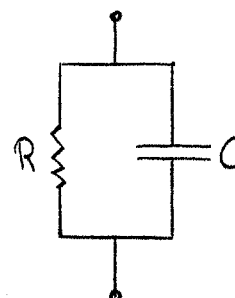
a) Tegn opp orbitalstrukturen til C_6H_6 (benzen). Gi navn (betegnelse) på de ulike orbital og angi hvor mange elektroner som inngår og fra hvilke atomer disse har sitt opphav.

b) Gi definisjonene på henholdsvis molaritet, osmolaritet og ionestyrke. I hvilke sammenhenger er det nyttig å bruke de to sistnevnte størrelsene, og hvorfor?

c) Med elektroder som har areal $3,2 \text{ cm}^2$ og avstand $3,0 \text{ mm}$ imellom er impedansen over en suspensjon med tettpakkede, levende røde blodceller målt til $|Z| = 800 \text{ k}\Omega$ ved frekvens $f = 100 \text{ kHz}$. Strømmen ligger 90° i fase foran spenningen.

FEIL skulle være: 800Ω

Beregn tykkelsen av cellemembranen i blodcellene idet du antar at en rød blodcelle er kubisk med sidekant $4,4 \mu\text{m}$ og at celsuspensjonen kan ekvivaleres med den elektriske kretsen til høyre der kapasitansen skyldes cellemembranene. Den relative dielektrisitetskonstanten til lipider er $\epsilon_m = 3$ og dielektrisitetskonstanten i vakuum er $\epsilon_0 = 8,85 \text{ pF/m}$.



d) Hvilken vekselvirkning er det mellom infrarød (IR) elektromagnetisk stråling og makromolekyler, og hvilke opplysninger om molekylerne kan IR-absorpsjonsspekteret gi? Gjør også kortfattet rede for virkemåten til et Fouriertransform IR-spektrometer.

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

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 $\pi = p_2 - p_1 = \Delta n RT$

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

Friksjonskoeffisienter $\vec{F} = f_T \cdot \vec{v}, \quad \vec{M} = f_R \cdot \vec{\omega}$
 $F'_T = f_T / f_{0,T}, \quad F'_R = f_R / f_{0,R}$

Stokes formler $f_{0,T} = 6\pi\eta R, \quad f_{0,R} = 8\pi\eta R^3$

Volum rotasjonsellipsoide $V = 4/3\pi ab^2$

Hydrodynamisk volum $v_{h,i} = m_i \left(\bar{V}_i^{(S)} + \delta \cdot V_0^{(S)} \right)$

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 $f_T D_T = k_B T, \quad f_R D_R = k_B T$

Lamm-likningen $\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D_T \left(\frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right) - s\omega^2 \left(r \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} + 2c(r,t) \right)$

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 $I(\vec{\Delta k}, t) \propto \underbrace{\left| P^* \left(\frac{\vec{\Delta k}}{2\pi}, t \right) \right|^2}_{\text{strukturfaktor}} \cdot \underbrace{\left| \Xi^* \left(\frac{\vec{\Delta k}}{2\pi}, t \right) \right|^2}_{\text{formfaktor}}$

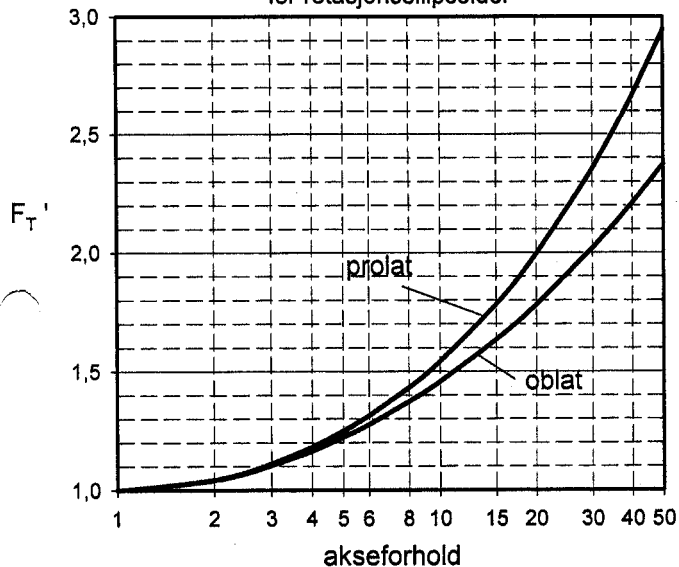
Statisk lysspredning

$$\frac{\kappa c}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda_1^2} \cdot R_G^2 \cdot \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \cdot [1 + 2B_2c]$$

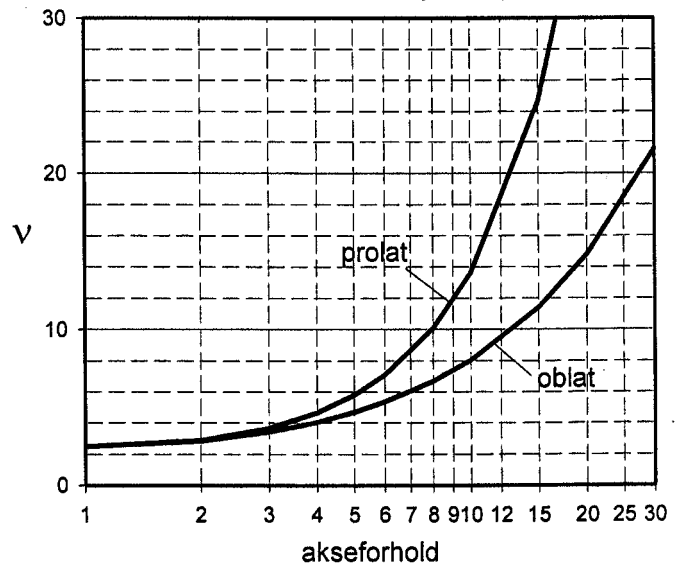
hvor (for upolarisert lys): $R_\theta = \frac{I_u(\theta)r^2}{1 + \cos^2 \theta}$, $\kappa = \frac{2\pi^2 n_L^2 (d\tilde{n}/dc)^2}{N_A \lambda_0^4}$

Kondensatorer:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}, \quad C_p = C_1 \parallel C_2 = C_1 + C_2, \quad C_s = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$$

Relativ translasjonsfriksjonskoeffisient
for rotasjonsellipsoider

Sihma-faktor for rotasjonsellipsoider



Chemical shift		Chemical shift	
Type of proton ¹	ppm	Type of proton	ppm
$R-CH_3$	0.9	$O=C-CH_3$	2.3
$R-CH_2-R$	1.3	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-CH_2-Cl \end{array}$	3.7
R_3CH	2.0	$R-CH_2-Br$	3.5
$R_2C=CH_2$	~5.0	$R-CH_2-I$	3.2
$R_2C=CH$	~5.3	$RCH(-Cl)_2$	5.8
$\begin{array}{c} CH-CH \\ // \quad // \\ CH \quad CH \\ \backslash \quad / \\ CH=CH \end{array}$	7.3	$R-O-CH_3$	3.8
$R-C \equiv C-H$	2.5	$(R-O)_2CH_2$	5.3
$R_2C=C-CH_3$	~1.8	$R-\overset{\overset{O}{ }}{C}-H$	9.7
$\begin{array}{c} CH-CH \\ // \quad // \\ CH \quad C-CH_3 \\ \backslash \quad / \\ CH=CH \end{array}$	2.3	$R-O-H$	~5
		$\begin{array}{c} CH-CH \\ // \quad // \\ CH \quad C-OH \\ \backslash \quad / \\ CH=CH \end{array}$	~7
		$R-\overset{\overset{O}{ }}{C}-OH$	~11

Typiske verdier for kjemiske skift ved proton-NMR.