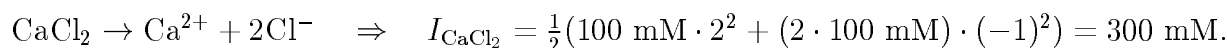


SIF4090 Molekylær biofysikk EKSAMEN 4. DESEMBER 2000. LØSNINGSFORSLAG.

En fullgod besvarelse bør ha med flere figurer enn i dette løsningsforslaget. Det er henvist til kompendiet i Molekylær biofysikk (1999-utgaven) samt Øvinger 2000.

Oppgave 1.

a) (Kap. 3.2.2 + Øving 3) Ionestyrken I for en saltløsning er definert: $I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot Z_i^2$ der c_i er molare konsentrasjon og Z_i valensen til ion i . Sum over alle typer ioner.



Ved pH 8,0 (mellom de to pK-verdier) får vi HCO_3^- og ikke CO_3^{2-} :



$$\Rightarrow I_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2}((2 \cdot 50 \text{ mM}) \cdot 1^2 + 50 \text{ mM} \cdot 1^2) = 75 \text{ mM}.$$

Merk at ved pH=8 er $[\text{OH}^-] = 10^{-6}$ (fordi $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$).

Sukrose danner ingen ioner og $I_{\text{suk}} = 0$. Totalt er derfor $I = 375 \text{ mM}$.

b) (Kap. 8.1.2 + Øving 7) van't Hoff's lov (formelark) gir osmotisk trykk: $\pi = \Delta n \cdot RT$, der Δn er differanse i **partikkel**konsentrasjon (ikke ionestyrke) fra henholdsvis Ca^{++} , Cl^- , Na^+ , HCO_3^- og sukrose: $\Delta n = (100 + 2 \cdot 100 + 2 \cdot 50 + 50 + 30) \text{ mM} = 0,48 \text{ mol/dm}^3 = 480 \text{ mol/m}^3$.

$$\pi = \Delta n \cdot RT = 480 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K} = 1,197 \cdot 10^6 \frac{\text{Nm}}{\text{m}^3} = 1,197 \text{ MPa} \approx \underline{11,8 \text{ atm}}$$

Oppgave 2.

(Kap. 9.1) Et legeme i en væske som påvirkes av en konstant kraft $\vec{F}$ får etter kort tid en konstant hastighet $\vec{v}$. Translasjonsfriksjonskoeffisienten (dimensjon Ns/m) er definert:

$$\vec{F} \equiv -f_T \cdot \vec{v}$$

Ved sedimentasjon i væske er nettokraften $\vec{F}$ lik differansen mellom tyngdekraft og oppdrift. Men når løsningens tetthet ρ er konstant for ulike makromolekylkonsentrasjoner, er også nettokraften F konstant. Derfor er $f_T \cdot v$ konstant.

Stokes lov (oppgitt) viser at friksjonskoeffisienten for et sfærisk legeme med radius R er proporsjonal med løsningens viskositet η .

$$f_{0,T} = 6\pi \cdot \eta \cdot R,$$

For den sedimenterende kula er derfor

$$6\pi \cdot \eta \cdot R \cdot v = \text{konstant} \Rightarrow \eta \propto 1/v \Rightarrow \underline{\eta_{\text{rel}}(c) = \frac{\eta(c)}{\eta(c=0)} = \frac{v(c=0)}{v(c)}}$$

For våre data får vi derfor:

$c/(\text{mg/ml})$	0,0	0,010	0,020	0,030	0,040
$v/(\text{cm/min})$	8,043	7,356	6,791	6,345	6,020
η_{rel}		1,0934	1,1844	1,2676	1,3360
η_{sp}		0,0934	0,1844	0,2676	0,3360
$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$ ml/mg		9,34	9,22	8,92	8,40

Egenviskositeten:
(ekstrapolert, helst med graf):

$$\underline{[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} \approx 9,4 \text{ ml/mg.}}$$

Oppgave 3.

a) (Kap. 14.4.1) Når spredepartiklene er små i forhold til bølgelengden λ for lyset som brukes og når spredepartiklene ikke vekselvirker, har vi Rayleigh-spredning, også kalt punktspredning. Eller mer presist:

$|\vec{r} \cdot \vec{\Delta k}| \ll 1$ for alle deler av molekylet, der $\vec{r}$ er posisjonsvektor til molekylet. Siden $k = 2\pi/\lambda$ må dimensjonene $|r| \ll \lambda$. (I praksis sier man ofte at $R_G < \frac{\lambda}{20}$). Dette fører til at formfaktoren $F = 1$. Ingen vekselvirkning medfører at strukturfaktoren $S = 1$. Lysspredning i ideell gass er Rayleigh-spredning, likedan lysspredning på småmolekyler i vannløsning når konsentrasjonen er lav.

α_M er polariserbarheten til molekylerne definert gjennom induisert dipolmoment pr. molekyl: $\vec{p}_{\text{ind}} = \alpha_M \vec{E}$ (oppgitt formel). Videre:

$$\vec{D} = \epsilon_L \vec{E} + \vec{P}_{\text{mol}} = \vec{D} = (\epsilon_L + N_0 \alpha_M) \vec{E}$$

fordi $\vec{P}_{\text{mol}} =$ makromolekylær polarisasjon pr. volumenhet $= N_0 \vec{p}_M = N_0 \alpha_M \vec{E}$ (N_0 er antall molekyler pr. volumenhet).

Derfor er den relative permittiviteten for makromolekyløsningen

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_L + N_0 \alpha_M}{\epsilon_0} = \epsilon_{r,L} + \frac{N_0 \alpha_M}{\epsilon_0}$$

For ikke-magnetiske materialer er (oppgitte formler)

$$\epsilon_r = \tilde{n}^2 \quad \text{og} \quad \epsilon_{r,L} = \epsilon_L / \epsilon_0 = n_L^2$$

hvor $\tilde{n}$ og n_L er henholdsvis løsningens og løsningsmidlets brytningsindeks.

For tynne makromolekyløsninger vil $\tilde{n}(c)$ bare være noen prosent større enn n_L slik at rekkeutvikling til første orden er en god approksimasjon:

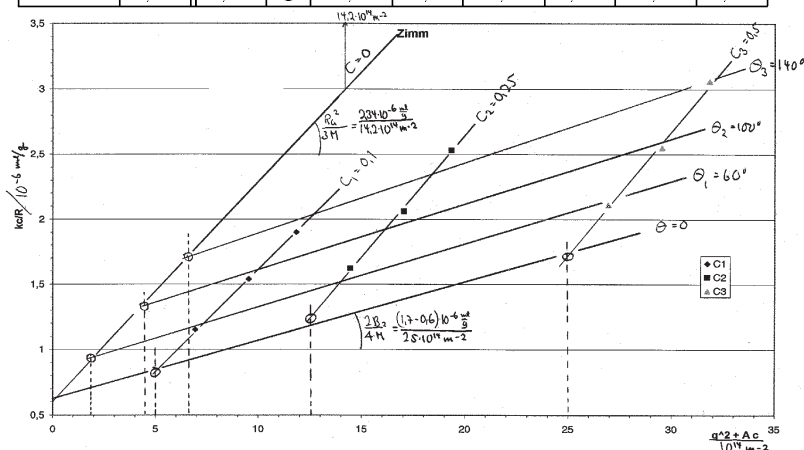
$$\tilde{n} \simeq n_L + \frac{d\tilde{n}}{dc} c \quad \Rightarrow \quad \tilde{n}^2 \simeq n_L^2 + 2n_L \frac{d\tilde{n}}{dc} c$$

Innsatt i uttrykket for ϵ_r og løst mhp. α_M får vi hva vi skulle vise:

$$\tilde{n}^2 = n_L^2 + N_0 \alpha_M / \epsilon_0 \quad \Rightarrow \quad \alpha_M = \epsilon_0 (\tilde{n}^2 - n_L^2) / N_0 \simeq 2n_L \frac{d\tilde{n}}{dc} c \frac{\epsilon_0}{N_0}$$

b) (Kap. 14.4.1 + Lab i lysspredning) Med x -akse lik $q^2 + Ac$, y -akse lik $\kappa c / R_\theta$ og oppgitt A får vi verdier for Zimplottet (enheter utelatt). Verdier $\otimes$ skal ekstrapoleres.

	q^2	$c = 0$		$c = 0,1$		$c = 0,25$		$c = 0,5$	
		x	y	x	y	x	y	x	y
$\theta = 0$	0	0	$\otimes$	5	$\otimes$	12,5	$\otimes$	25	$\otimes$
$\theta = 60$	1,93	1,93	$\otimes$	6,93	1,15	14,43	1,62	26,93	2,11
$\theta = 100$	4,53	4,53	$\otimes$	9,53	1,54	17,03	2,06	29,53	2,55
$\theta = 140$	6,82	6,82	$\otimes$	11,82	1,9	19,32	2,53	31,82	3,06



Ekstrapolasjoner for hver konsentrasjon c til null konsentrasjon er vist. Ekstrapolert målepunkt $c = 0$ finnes der disse linjer skjærer den aktuelle absisseverdi lik q^2 for hver aktuell vinkel (se tabell). Ekstrapolasjon for hver vinkel θ til null vinkel gjøres tilsvarende. Ved sammenlikning med oppgitt likning for lysspredning finner vi:

- 1) For $c = 0$ og $q = 0$ er ordinatverdien lik $1/M$,
- 2) For $c = 0$ har ekstrapolert linje stign.tall $R_G^2/(3M)$,
- 3) For $\theta = 0$ har ekstrapolert linje stign.tall $2B_2/(AM)$ (husk absisseaksen er $q^2 + Ac$).

Fra stigningstall i opptegnet graf finner vi:

$$1) 1/M = 0,62 \cdot 10^{-6} \text{ mol/g} \Rightarrow \underline{M = 1,6 \cdot 10^6 \text{ g/mol.}}$$

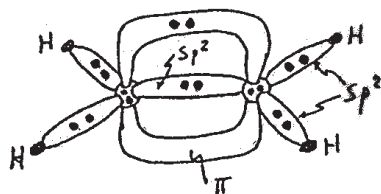
$$2) R_G^2/(3M) = \frac{2,34 \cdot 10^{-6} \text{ mol/g}}{14,2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}} = 1,65 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{mol/g} \Rightarrow \underline{R_G = 89 \text{ nm.}}$$

$$3) 2B_2/(AM) = \frac{1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/g}}{25 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}} = 4,4 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{mol/g} \\ \Rightarrow B_2 = \frac{1}{2} \cdot 4,4 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{mol/g} \cdot 1,61 \cdot 10^6 \text{ g/mol} \cdot 50 \cdot 10^{14} (\text{ml/mg}) \text{m}^{-2} = \underline{1,8 \text{ ml/mg.}}$$

c) (Kap. 14.4.2.) Intensitetsfluktuasjonen skyldes tidsavhengigheten til spredeamplituden som igjen skyldes at molekylene reorienterer og flytter seg under lysspredningen. Denne bevegelsen, også kalt Brownske bevegelser, er forårsaket av bombardement fra løsningsmiddel-molekylene. Bevegelsen og dermed tidsendringen er langsommere for store enn for små makromolekyler, fluktuasjonene gir derfor informasjon om makromolekylene størrelse. Nærmere analyse viser at det er molekylene translasjonsdiffusjonskoeffisient som kan bestemmes (i tillegg til bla. treghetsradien R_G som man også får ut ved statisk lysspredningsmålinger).

Oppgave 4.

a) (Kap. 1.4 + Øving 2) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (etylen): Totalt # elektroner = $2 \cdot 1 + 2 \cdot 6 + 2 \cdot 1 = 16$



Orbital type	# orbitaler	# elektroner
1s C	2	4
sp^2 C-C	1	2
sp^2 C-H	4	8
$\pi(2p_z)$ C-C	1	2

b) (Kap. 6.2) Et **Kramers-kjede** består av kuler holdt sammen av masseløse stive staver (Figur som 6.3 i kompendiet må være med). Stavene er fritt roterbare om kulenes sentra. All masse i modellen er lokalisert i kulene, og de masseløse stavene antas å ha neglisjerbar tykkelse. Med N kuler i kjedemolekylet er modellens antall frihetsgrader lik $N_F = 3 + 2(N - 1) = 2N + 1$ (Kule nr. 1 har tre frihetsgrader (posisjon x, y og z) mens man trenger to koordinater (to vinkler, avstanden er fast) for å fastlegge posisjon til hver kule som kommer i tillegg.)

I **nålekjedemodellen** er Kramerskjedens problem med fritt bevegelige ledd i senteret av kulene løst ved at det er segmentene som er stive og har endelig dimensjon, mens hengslene er masseløse og har neglisjerbare dimensjoner (Figur som 6.4 i komp.). Meget realistisk molekylær modell men matematisk sett vanskeligere å håndtere. Når denne kjedemolekylmodellen inneholder N nåler og nålene har sylindersymmetri, er antallet frihetsgrader $N_F = 5 + 2(N - 1) = 2N + 3$. (Nål nr. 1 har fem frihetsgrader – posisjon + to rotasjonsakser – mens man trenger to koordinater (vinkler) for å fastlegge orienteringen for hver nål som kommer i tillegg.)

Kirkwood-Riseman-kjedet refereres også ofte til som den fritt roterende kjedemolekylmod-

ellen. Segmentinndeling som for Kramerskjedet, men hvert segment har kun rotasjonsfrihet om en fast vinkel ξ_i (Fig. 6.6 i kompendiet). Når denne kjedemolekylmodellen inneholder N kuler, er modellens antall frihetsgrader $N_F = 3 + 2 + (N - 2) = 3 + N$. (Kule nr. 1 har tre frihetsgrader, kule nr. 2 har to frihetsgrader relativt kule nr. 1, mens man trenger kun en koordinat ekstra (rotasjonsvinkelen ϕ_j) for å fastlegge posisjonen for hver kule som kommer i tillegg.)

Rouse-kjedet har all masse samlet i kuler som er forbundet med masseløse fjærer. Konformasjonsenergien er bare avhengig av avstanden mellom nærmeste-nabo-kuler ved at fjærkraften øker lineært med fjærlengden (Fig. 6.7 i kompendiet). Matematisk sett er den aller enkleste av alle kjedemolekylmodellene. Det er ingen føringsbetingelser slik at $N_F = 3N$.

c) (Kap. 3.1.1) van der Waals vekselvirkning består av en tiltrekkende del og en frastøtende del og kan matematisk skjematiseres i potensialet

$$V_{LJ}(r) = \underbrace{-\frac{A}{r^6}}_{\text{tiltrekning}} + \underbrace{\frac{B}{r^n}}_{\text{frastøtning}}$$

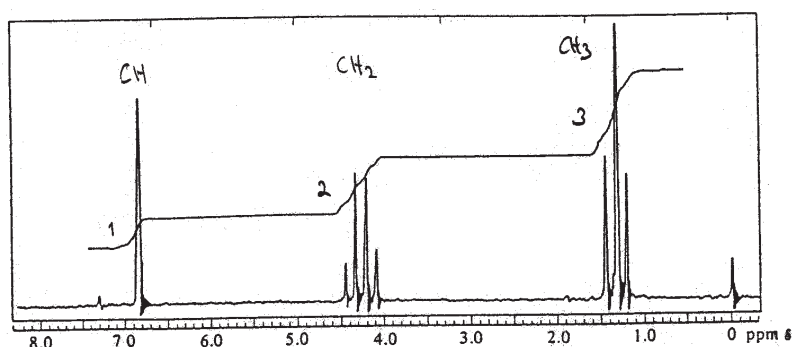
hvor r er avstanden mellom molekylene og A og B er modellparametre. Oftest benytter man av reint praktiske matematiske grunner $n = 12$. Når $n = 12$, refereres dette potensialet til som et Lennard-Jones 6-12 potensial.

Frastøtningdelen mellom nøytrale atomer skyldes hovedsakelig elektrostatisk frastøtning som følge av overlapp mellom elektronorbitalene. Tiltrekningsdelen skyldes dipol-dipol vekselvirkning (dispersjonskrefter) som kan forklares ved at fluktuerende dipoler i molekyler induserer elektriske dipolmoment i naboatomer. Det kan vises at disse dipoler skaper et tiltrekningspotensial som avtar med molekylavstanden i sjette potens.

Tiltrekningsdelen er representert i vdW-tilstandslikningen ved leddet a/v^2 og frastøtningdelen med parameter b som representerer molekylvolumet.

$$(p + a/v^2)(v - b) = k_B T$$

d) (Kap. 11.1.8 + Øving 10) Intensitetsfordelingen står i forhold til antall protoner av hvert slag, dvs. 3:2:1. P.g.a. spinn-spinn-kopling splittes CH_3 -toppen i 3 fra den nærliggende CH_2 -gruppen. Intensitetsfordelingen blir 1:2:1. CH_2 -toppen splittes i tre fra CH_3 -gruppen med intensitetsfordeling 1:3:3:1. Det blir ingen splitting i CH -protonet, men antakelse om splitting 1:1 pga. nabo CH godtas i eksamensbesvarelsen.



A.Mikkelsen 5.01.01

Eksamensresultat:

1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	Totalt	Middel (uten 6,0)	3 ikke møtt
1	2	7	1	3	3	0	0	0	0	0	17	2,35	

Snitt for de ulike oppgavene:	1a	1b	2	3a	3b	3c	4a	4b	4c	4d
	1,8	3,2	3,1	4,1	1,5	4,2	1,8	1,3	2,3	1,5