

NORGES TEKNISK-
NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET,
INSTITUTT FOR FYSIKK

Faglig kontakt under eksamen:
Arne Mikkelsen,
Tlf.: 735 93433

**EKSAMEN I EMNE
SIF4090 MOLEKYLÆR BIOFYSIKK og
74635 MOLEKYLÆR BIOFYSIKK**

Mandag 4. desember 2000

Tid: 0900 - 1400

Hjelpemidler:

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

Sensuren faller i uke 52.

Ved bedømmelsen teller hver deloppgave a,b, etc. like mye (totalt 10 vekttall).

Oppgave 1.

Gitt en løsning med 100 mM CaCl_2 + 50 mM Na_2CO_3 + 30 mM sukrose i vann ved pH 8,0 og temperaturen 300 K. H_2CO_3 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) har pK-verdier lik 6,4 og 10,3.

a) Definer en løsnings ionestyrke. Hva blir ionestyrken for den gitte løsningen?

b) Hva blir det osmotiske trykket (uttrykt i atmosfærer) over en semipermeabel membran med vann på ene siden og den gitte løsningen på andre siden? Membranen slipper kun gjennom vann og stopper alle større molekyler og ioner.

Oppgave 2.

Definer translasjonsfriksjonskoeffisienten for et legeme i en væske.

Man ønsker å estimere verdi for et makromolekyls egenviskositet ved å observere hvilken sedimentasjonshastighet små sfæriske kuler får i løsninger inneholdende ulike konsentrasjoner av makromolekylet. Sedimentasjonen foregår under påvirkning av tyngdekrafta. Vi kan anta at kula som sedimenterer er mye større enn makromolekylene og at tilsats av makromolekyler ikke påvirker tettheten til løsningen.

Følgende sedimentasjonshastigheter v er observert for ulike konsentrasjoner c av makromolekylet i løsningen:

$c/(\text{mg/ml})$	0,0	0,010	0,020	0,030	0,040
$v/(\text{cm/min})$	8,043	7,356	6,791	6,345	6,020

Vis hvordan man kan bruke bl.a. Stokes formel til å beregne relativ viskositet fra disse sedimentasjonsdata. Beregn også egenviskositeten til makromolekylet ut fra de gitte data.

Oppgave 3.

a) Hva er betingelsen for at Rayleigh-spredning skal være oppfylt? Når det brukes vertikalpolarisert innfallende lys er for slik spredning relativ intensitet pr. spredder gitt ved

$$I_u(\theta) = \frac{\alpha_M^2 \pi^2}{\epsilon_0^2 \lambda_0^4 r^2}.$$

Forklar størrelsen α_M og vis at (definer selv størrelsene som inngår)

$$\alpha_M \simeq 2n_L \frac{d\tilde{n}}{dc} c \frac{\epsilon_0}{N_0}$$

b) Det er gjort statisk lysspredning på en løsning med ulike konsentrasjoner av et polysakkarid. I følgende tabell er vist oppnådde verdier (uthevet) for $\kappa c/R_\theta$ i enheter 10^{-6} mol/g. Verdiene er korrigert for spredevolum og bakgrunnsspredning (fra buffer).

θ	$\frac{q^2}{10^{14} \text{m}^{-2}}$	$c/(\text{mg/ml})$		
		0, 10	0, 25	0, 50
60°	1, 93	1, 15	1, 62	2, 11
100°	4, 53	1, 54	2, 06	2, 55
140°	6, 82	1, 90	2, 53	3, 06

Tegn opp Zimm-diagrammet for måleserien og beregn herfra estimerte verdier for polysakkaridets molekylvekt M , treghetsradius, R_G , og andre virialkoeffisient, B_2 . Brytningsindeksen for løsningen er 1,40 og det er brukt vertikalpolarisert innfallende lys med bølgelengde 633 nm i luft.

Tips for opptegningen: Bruk for x -aksen $q^2 + Ac$, med $A = 50 \cdot 10^{14} \frac{\text{ml}}{\text{mg}} \text{m}^{-2}$.

c) Ved lysspredningsstudier av makromolekyler i løsning vil spredningsintensiteten for en gitt vinkel variere som funksjon av tida. Gjør kort rede for den fysiske bakgrunnen for disse intensitetsfluktuasjonene og angi hvilken makromolekylparameter disse tidsfluktuasjonene inneholder kvantitativ informasjon om.

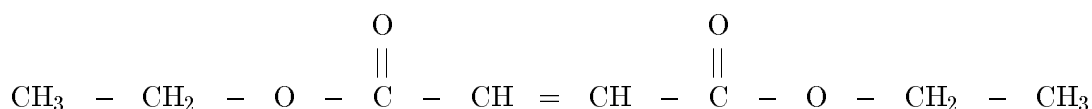
Oppgave 4.

a) Tegn opp orbitalstrukturen for etylen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$). Sett navn på orbitalene og forklar hvordan alle molekylets elektroner er fordelt.

b) Fire av de viktigste kjedemolekylmodellene er: Kramers-kjede, nålekjede, Kirkwood-Risemann-kjede og Rouse-kjede. Velg tre av disse og forklar hvordan modellen er bygd opp og hvor mange frihetsgrader det er for hvert molekyl.

c) Lennard-Jones vekselvirkningspotensial inneholder to ledd som representerer henholdsvis en tiltrekkende og en frastøtende kraft mellom molekyler i løsning. Sett opp uttrykk for potensialet og forklar hva de to leddene har sitt opphav i (utledninger kreves ikke). Vis også til tilsvarende bidrag i van der Waals tilstandslikning for gasser.

d) Dietyl fumarate har følgende struktur:



De ulike protoner i molekylet har følgende kjemiske skift (relativt TMS):

Metyl (CH₃): 1,3

Metylen (CH₂): 4,2

Metin (CH): 6,8

Skisser proton-NMR-spekteret vi vil forvente fra dette molekylet. Inkluder spinn-spinn splitting og angi det relative arealforhold for toppene.

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 $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{Ns/m}^2, \quad \epsilon_r = 80$

Termodynamikk $G = H - TS \quad A = U - TS \quad \vec{F} = -\vec{\nabla} A$
 $S = k_B \ln W$

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

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

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

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 $\vec{m} = \gamma \vec{L}, \quad (\vec{m})^2 = \gamma^2 \hbar^2 \ell(\ell + 1), \quad m_z = m_\ell \gamma \hbar$

Kjerne	¹ H	² H	¹³ C	¹⁴ N	¹⁹ F	³¹ P
$\gamma \left(10^7 \frac{\text{rad/s}}{\text{T}} \right)$	26,753	4,107	6,728	1,934	25,179	10,840

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

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 $\chi = 2\pi r_0 R$

Statisk lysspredning $\frac{\kappa c}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left[1 + \frac{q^2}{3} \cdot R_G^2 \right] \cdot [1 + 2B_2 c],$

hvor (for vertikalpolarisert lys):

$$q^2 = |\vec{\Delta k}|^2 = \frac{16\pi^2}{\lambda_1^2} \cdot \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right), \quad R_\theta = \frac{I(\theta) r^2}{I_0}, \quad \kappa = \frac{4\pi^2 n_L^2 (d\tilde{n}/dc)^2}{N_A \lambda_0^4}$$

Elektromagnetisme: $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu \vec{M} = \mu_r \mu_0 \vec{H} = \mu \vec{H},$
 $c^2 = 1/(\mu\epsilon), \quad n = c_0/c, \quad n^2 = \epsilon_r \mu_r, \quad \vec{p}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E}$