NORGES TEKNISK NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR FYSIKK

Faglig kontakt under eksamen:
Navn: Bjørn Torger Stokke
Tlf: 73 59 34 34 eller 924 920 27

EKSAMEN I EMNE
TFY 4310 MOLEKYLÆR BIOFYSIKK
Tirsdag 13. desember 2011
Tid: kl. 0900 – 1300.

Norsk versjon: Side 1-3; English version: Pages 4-6; Likninger/Formulas: side/pages 7-10

Hjelpemidler:
Typegodkjent kalkulator, med tomt minne, i samsvar til gjeldende regler ved 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 gitt over finnes utvalgte formler og data bakerst i denne oppgaveteksten.

OPPGAVE 1

a) Gi en kort beskrivelse av σ og π orbitaler. Hva er et antibindingsorbital? Hva er sp^3 orbitaler? Gjør rede for hvilke orbital de 10 elektronene til vannmolekylet okkuperer. Hvordan kan en ut fra sansynlighetstetthetsfordelingen (geometrien) til de okkuperte orbitalene i vannmolekylet forstå hydrogenbindinger i vann?

b) Fire av de viktigste modellene for kjedemolekyler er: Kramers kjede, nålekjede, Kirkwood-Riseman kjede og Rouse-kjede. Velg tre av disse modellene og beskriv kort hvordan de valgte modellene er bygd opp.

c) Sansynlighetstetthetsfordelingen for ende-til-ende vektoren til en ekvivalent statistisk kjede er beskrevet ved:

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

Definer størrelsene i likning 1. Vis at kraften som virker på endene til et statistisk kjedemolekyl er beskrevet ved likningen:

$$\vec{F} = -\frac{3k_B T}{(N-1)Q^2}\vec{r}_{e-e} \quad (2)$$

Beskriv kvalitativt kraften F og de molekylære mekanismene som ligger grunn for den observerte kraften ved ulike tilstander.

d) Endringen i fri energi pr enhetsvolum ved deformasjon av et polymernettverk er gitt ved

$$\Delta A = \frac{3}{2} n k_B T \frac{\left(l_{x,0}/N_x\right)^2}{N_s Q^2} \left(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3\right) \tag{3}$$

Definer parameterne i likning 3. I teorien for svelling av hydrogeler inngår det i tillegg til uttrykk basert på likning 3 også ledd som beskriver blanding av polymermolekyler med løsningsmiddelmolekyler. Gi en kort beskrivelse av teorien som brukes for å beskrive blanding av polymermolekyler og løsningsmiddel i denne sammenheng.

OPPGAVE 2

a) Bestemmelse av hvordan biologiske systemer absorberer elektromagnetisk bølger av forskjellige bølgelengder gir grunnlag for molekylær karakterisering av slike systemer. Gjør kort rede for hvilke bølgelengdeområder/frekvenser og energidifferanser som er knyttet til absorbsjon av bølger som benyttes i følgende eksperimentelle teknikker: NMR, ESR, mikrobølge-, infrarød- synlig lys og ultrafiolettspektroskopi, og teknikker som benytter seg av røntgen.

b) To viktige observerbare fenomen i proton NMR-spektra omtales som kjemisk skift og spin-spin kopling. Gi en kort beskrivelse av de fysiske mekanismer som ligger til grunn for disse fenomenene, og hvilken informasjon de kan gi.

c) Gi en kort beskrivelse av Raman spektroskopi som inkludere mekanismene som ligger til grunn for de observerte fenomenene, og hvilken type informasjon om en biologisk prøve en kan oppnå ved å benytte denne teknikken.

OPPGAVE 3

a) Definer sedimentasjonskoeffisienten s. Hva er enheten til sedimentasjonskoeffisienten? Vis at sedimentasjonskoeffisienten kan uttrykkes ved:

$$s = \frac{M\left(1 - \overline{V}_i^{(S)} \rho_0\right)}{N_A \zeta_T} \tag{4}$$

Definer alle størrelsene du bruker ved utledningen.

b) Den såkalte Lamm-likningen:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D_T\left(\frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial^2 r} + \frac{1}{r}\frac{\partial c(r,t)}{\partial r}\right) - s\omega^2\left(r\frac{\partial c(r,t)}{\partial r} + 2c(r,t)\right) \tag{5}$$

legges til grunn for analyse av biopolymerer i løsning ved hjelp av sedimentasjon (sentrifugering). Definer parametrene i likning 5. Anta homogen konsentrasjon av biopolymerer i prøvecellen som startbetingelse og lag en kvalitativ skisse som viser øyeblikksbilder av konsentrasjonsprofilen til en biopolymer som analyseres ved hjelp av sedimentasjon. Utled matematiske uttrykk for å analysere tidsutviklingen av informasjon i konsentrasjonsprofilen for henholdsvis platåsone, og bevegelig grensesone.

c) Tegn en skjematisk skisse og gjør kort rede for oppbygging til et instrument for måling av statisk og dynamisk lysspredning til biologiske makromolekyler i løsning. Likningen:

$$\frac{\kappa c}{R_\theta} = \frac{1}{M}\left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda_1^2}R_G^2\sin^2\frac{\theta}{2}\right]\cdot\left[1 + 2B_2c\right] \tag{6}$$

legges til grunn for å analysere eksperimentelle data oppnådd ved statisk lysspredning. Definer størrelsene i likning 6. Angi hvilke molekylære parametre som kan bestemmes ved hjelp av statisk lysspredning og beskriv hvordan eksperimentelle data analyseres ved help av likning 6 for å bestemme denne/disse molekylære parametre(ne).

NORWEGIAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF PHYSICS

Contact during the exam:
Department of Physics
Professor Bjørn Torger Stokke
Phone 73 59 34 34 (mobile: 924 920 27)

EXAM IN COURSE
TFY 4310 MOLECULAR BIOPHYSICS
Tuesday 13. december 2011
Time: kl. 0900 – 1300

Norsk versjon: Side 1-4; English version: Pages 5-8; Likninger/Formulas: side/pages 9-10

During the exam, the student may use:
- Simple calculator according to current NTNU rules and regulations,
- K. Rottmann: Matematisk formelsamling (Norwegian or German version)
- Aylward & Findlay: SI Chemical data
- Øgrim & Lian: Størrelser og enheter i fysikk og teknikk
- Note: In addition you will find selected formulas and data at the end of this text.

EXERCISE 1

a) Give a brief description of the σ and π orbitals. What is an anti-binding orbital? Describe briefly the sp^3 orbitals. Specify the orbitals for the 10 electrons of the water molecule. How can one using the probability density distribution (geometry) to the occupied orbital of water molecules understand its hydrogen bonds?

b) Four of the most important models of chain molecules are the Kramers chain; the needle chain; the Kirkwood-Riseman chain; and the Rouse chain. Choose three of these models and give a brief description of the selected models.

c) The probability density distribution of the end-to-end vector of an equivalent statistical chain is given by:

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

Define all the parameters in equation 1. Derive the expression for the force acting on the two ends of a statistical chain molecule and prove that this is equal to:

$$\vec{F} = -\frac{3k_B T}{(N-1)Q^2} \vec{r}_{e-e} \quad (2)$$

Describe qualitatively the force F and the molecular mechanisms that is the basis for the observed forces at different conditions.

d) The change in the free energy per unit volume associated with the deformation of a polymer network is given by:

$$\Delta A = \frac{3}{2} n k_B T \frac{\left(l_{x,0}/N_x\right)^2}{N_s Q^2}\left(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3\right) \tag{3}$$

Define the parameters in equation 3. The theory of swelling of hydrogels include in addition to the term derived from equation 3, also a term that arises from mixing of polymer molecules with solvent molecules. Give a brief description of the theory that is used to describe the mixing of the polymer molecules with the solvent molecules in this context.

EXERCISE 2

a) Experimental determination of absorption properties of electromagnetic waves by biological systems constitutes a basis for their molecular characterization. Describe briefly the wave-length ranges/frequencies and energy differences that are associated with absorption of electromagnetic waves in the following experimental techniques: NMR, ESR, microwave-, infrared, visible light and ultraviolet spectroscopy, and techniques that employ X-rays.

b) Two important features observed in proton NMR spectra are referred to as chemical shift and spin-spin coupling. Give a brief description of the physical mechanisms underlying these phenomena, and what information they provide.

c) Describe briefly Raman spectroscopy. The description should include the mechanism(s) underlying the observed phenomena, and the type of information related to the investigated biological sample one can determine by applying this technique.

EXERCISE 3

a) Define the sedimentation coefficient s. What is unit of the sedimentation coefficient? Show that the sedimentation coefficient can be written as:

$$s = \frac{M\left(1 - \overline{V}_i^{(S)}\,\rho_0\right)}{N_A \zeta_T} \tag{4}$$

Define all symbols that you are using in the derivation.

b) The Lamm-equation:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t}=D_T\left(\frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial^2 r}+\frac{1}{r}\frac{\partial c(r,t)}{\partial r}\right)-s\omega^2\left(r\frac{\partial c(r,t)}{\partial r}+2c(r,t)\right) \tag{5}$$

is used as a basis for analysing molecular parameters obtained by sedimentation (centrifugation) of biopolymers. Define the parameters in equation 5. Make a schematic illustration that shows snapshots of the concentration profile of a biopolymer sample that is analysed by sedimentation (assume homogeneous biopolymer concentration as the initial condition). Derive mathematical expressions to be used to analyse the time-dependence of information in the concentration profile for the plateau zone, and moving boundary zone, respectively.

c) Make a schematic drawing and describe briefly the various parts of an instrument for determination of static and dynamic light scattering properties of biopolymers in solution. The equation:

$$\frac{\kappa c}{R_\theta}=\frac{1}{M}\left[1+\frac{16\pi^2}{3\lambda_1^2}R_G^2\sin^2\frac{\theta}{2}\right]\cdot\left[1+2B_2c\right] \tag{6}$$

is used for the analyses of experimentally determined static light scattering data. Define the various parameters in equation 6. Describe which molecular parameter(s) that can be experimentally determined by static light scattering and outline how experimental data is analyzed employing equation 6 for determination of this/these molecular parameter(s).

Utvalgte formler og data.

I det videre er det angitt noen utvalgte formler (samme notasjon som i kompendiet) og data. Disse kan være av nytte ifb med besvarelsen, formlene trenger ikke utledes om de legges til grunn for besvarelsen, men alle symboler må defineres.

Maxwell's likninger: $\vec{\nabla}\times\vec{E}=-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$ $\quad$ $\vec{\nabla}\times\vec{H}=\vec{j}+\frac{\partial\vec{D}}{\partial t}$

$\vec{\nabla}\cdot\vec{B}=0$ $\quad$ $\vec{\nabla}\cdot\vec{D}=\rho$

Poisson's likning: $\nabla^2 V(\vec{r})=-\rho(\vec{r})/\varepsilon$

Elektromagnetisme: $\vec{D}=\varepsilon_0\vec{E}+\vec{P}=\varepsilon_r\varepsilon_0\vec{E}+\vec{P}=\varepsilon\vec{E}$,

$\vec{B}=\mu_0\vec{H}+\mu_0\vec{M}=\mu_r\mu_0\vec{H}=\mu\vec{H}$

$c^2=1/(\mu\varepsilon)$ $\quad$ $n=c_0/c$ $\quad$ $n^2=\varepsilon_r\mu_r$ $\quad$ $\vec{p}_{ind}=\alpha\vec{E}$

$\alpha(\omega,t)=\alpha_0(\omega,t)+\alpha'\cos(\omega' t)$

Elektron ladning: $1.602\ 10^{-19}$ As

Vann ved 20 °C $\quad$ $\eta = 1.0\ 10^{-3}$ Ns/m^2 $\quad$ ε_r=80

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

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

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

Partisjonsfunksjon $\quad$ $Z_0\propto\int_0^{\lambda_D}\exp\left(-\frac{Z_i\,eV(r)}{k_BT}\right)2\pi rl\,dr$

Friksjonskoeffisienter: $\vec{F}=-\zeta_T\cdot\vec{v}$ $\quad$ $\vec{T}=-\zeta_R\cdot\vec{\omega}$

$F_T^{'}=\zeta_T^{'}=\zeta_T/\zeta_{0,T}$ $\quad$ $F_R^{'}=\zeta_R^{'}=\zeta_R/\zeta_{0,R}$

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

Volum til rotasjonsellipsoide: $V=\frac{4}{3}\pi ab^2$

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

Fick's 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-Einstein relasjoner: $\zeta_T D_T=k_BT$ $\quad$ $\zeta_R D_R=k_BT$

Kjernespinn $\vec{m} = \gamma \vec{L}$ $\quad (\vec{m})^2 = \gamma^2 \hbar^2 l(l+1)$ $\quad m_z = m_l \gamma \hbar$

NMR $\dfrac{d\vec{L}}{dt} = \vec{m} \times \vec{B} = -\gamma \vec{B} \times \vec{L}$ $\quad \vec{\omega}_L = -\gamma \vec{B}$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma\left(M_y B_z - M_z B_y\right) - \frac{\left(M_x - M_{0,x}\right)}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma\left(-M_x B_z + M_z B_x\right) - \frac{\left(M_y - M_{0,y}\right)}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma\left(M_x B_y - M_y B_x\right) - \frac{\left(M_z - M_{0,z}\right)}{T_1}$$

$$\vec{B}_{local} = \vec{B_0}\left(1-\sigma\right)$$

Spredning fra molekyler:

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

Fouriertransform til kontinuerlig heliks:

$$H\left(\vec{R}\right) = \frac{1}{P} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n\left(\chi\right) \exp\left\{in\left(\psi + \pi/2\right)\right\} \delta\left(w - n/P\right)$$

hvor $\chi = 2\pi r_0 R$

Lysspredning $\dfrac{\kappa c}{R_\theta} = \dfrac{1}{M}\left[1 + \dfrac{q^2}{3} R_G^2\right] \cdot \left[1 + 2B_2 c\right]$ $\quad q^2 = \dfrac{16\pi^2}{\lambda_1^2} \sin^2\left(\theta/2\right)$

$$R_\theta = \frac{I(\theta)\, r^2}{I_0} \qquad \kappa = \frac{4\pi^2 n_L^2 \left(d\tilde{n}/dc\right)^2}{N_A \lambda_0^4}$$

Misc. $\xi = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon\, k_B T\, b} = 0.714 nm / b$ (ved 25 ºC)

Formulas and data.

The following formulas and data may or may not be of use in answering the questions. The symbols are those employed in the lecture notes. You do not need to derive these formulas, but all parameters need to be defined, if used.

Maxwell's equations: $\vec{\nabla}\times\vec{E}=-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$ $\quad\vec{\nabla}\times\vec{H}=\vec{j}+\frac{\partial\vec{D}}{\partial t}$

$\vec{\nabla}\cdot\vec{B}=0$ $\quad\vec{\nabla}\cdot\vec{D}=\rho$

Poisson's equation: $\nabla^2 V(\vec{r})=-\rho(\vec{r})/\varepsilon$

Electromagnetism: $\vec{D}=\varepsilon_0\vec{E}+\vec{P}=\varepsilon_r\varepsilon_0\vec{E}+\vec{P}=\varepsilon\vec{E}$,

$\vec{B}=\mu_0\vec{H}+\mu_0\vec{M}=\mu_r\mu_0\vec{H}=\mu\vec{H}$

$c^2=1/(\mu\varepsilon)$ $\quad n=c_0/c$ $\quad n^2=\varepsilon_r\mu_r$ $\quad\vec{p}_{ind}=\alpha\vec{E}$

$\alpha(\omega,t)=\alpha_0(\omega,t)+\alpha'\cos(\omega' t)$

Electron charge: 1.602 10^{-19} As

Water at 20 °C: η = 1.0 10^{-3} Ns/m^2 $\quad\varepsilon_r$=80

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

Statististical chain molecule: $P_{eq}(\vec{r}_{e-e})=\left(\frac{3}{2\pi(N-1)Q^2}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{3r_{e-e}^2}{2(N-1)Q^2}\right\}$

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

Partition function: $Z_0\propto\int_0^{\lambda_D}\exp\left(-\frac{Z_i\,eV(r)}{k_BT}\right)2\pi rl\,dr$

Friction coefficients: $\vec{F}=-\zeta_T\cdot\vec{v}$ $\quad\vec{T}=-\zeta_R\cdot\vec{\omega}$

$F_T^{'}=\zeta_T^{'}=\zeta_T/\zeta_{0,T}$ $\quad F_R^{'}=\zeta_R^{'}=\zeta_R/\zeta_{0,R}$

Stokes formula: $\zeta_{0,T}=6\pi\eta R$ $\quad\zeta_{0,R}=8\pi\eta R^3$

Volume of rotational ellipsoide: $V=\frac{4}{3}\pi ab^2$

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

Fick's laws: $\frac{\partial c}{\partial t}=-\vec{\nabla}\cdot\vec{J}$ $\quad\vec{J}=-D_T\vec{\nabla}c$ $\quad\frac{\partial c}{\partial t}=D_T\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

Nernst-Einstein relations: $\zeta_T D_T=k_BT$ $\quad\zeta_R D_R=k_BT$

Nuclear spin: $\vec{m}=\gamma\vec{L}$ $\quad(\vec{m})^2=\gamma^2\hbar^2 l(l+1)$ $\quad m_z=m_l\gamma\hbar$

NMR

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{m} \times \vec{B} = -\gamma \vec{B} \times \vec{L} \qquad \vec{\omega}_L = -\gamma \vec{B}$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma\left(M_y B_z - M_z B_y\right) - \frac{\left(M_x - M_{0,x}\right)}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma\left(-M_x B_z + M_z B_x\right) - \frac{\left(M_y - M_{0,y}\right)}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma\left(M_x B_y - M_y B_x\right) - \frac{\left(M_z - M_{0,z}\right)}{T_1}$$

$$\vec{B}_{local} = \vec{B}_0\left(1-\sigma\right)$$

Scattering from molecules:

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

Fourier transform of continuous helix:

$$H\left(\vec{R}\right) = \frac{1}{P} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n\left(\chi\right) \exp\left\{in\left(\psi + \pi/2\right)\right\} \delta\left(w - n/P\right)$$

where $\chi = 2\pi r_0 R$

Light scattering

$$\frac{\kappa c}{R_\theta} = \frac{1}{M}\left[1 + \frac{q^2}{3} R_G^2\right] \cdot \left[1 + 2B_2 c\right] \qquad q^2 = \frac{16\pi^2}{\lambda_1^2} \sin^2\left(\theta/2\right)$$

$$R_\theta = \frac{I(\theta)\, r^2}{I_0} \qquad \kappa = \frac{4\pi^2 n_L^2 \left(d\tilde{n}/dc\right)^2}{N_A \lambda_0^4}$$

Misc.

$$\xi = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\, k_B T\, b} = 0.714 nm / b \text{ (at 25 ºC)}$$