

Elasticità della catena polimerica

Cerchiamo una espressione per determinare l'elasticità della catena polimerica. Vogliamo legare le grandezze determinate per la descrizione della catena polimerica.

Consideriamo una catena polimerica, per semplicità una catena che possiamo descrivere con la statistica del gomito statistico (FJC). Applichiamo ora una forza estensionale lungo la direzione della distanza testa-coda. La catena (non vincolata) si estenderà e si svolgerà (uncoil). Sostanzialmente, l'applicazione della forza comporta una rotazione forzata degli angoli rotazionali della catena, le unità ripetitive tenderanno ad allinearsi nella direzione della forza applicata.

L'applicazione della forza estensionale comporta una riduzione del numero delle conformazioni possibili e quindi dell'entropia conformazionale. Vogliamo anzitutto mettere in collegamento la statistica conformazionale (numero di conformazioni possibili) con l'entropia.

Entropia e probabilità

Dalla Molteplicità all'Entropia

L'equazione di Boltzmann (eq. 1) rappresenta il collegamento tra la molteplicità e l'entropia.

$$S = k \ln W \quad \text{eq. 1}$$

con k = costante di Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

L'equazione di Boltzmann porta al III principio della termodinamica che afferma che un cristallo perfetto allo zero assoluto ha entropia zero. Inoltre, l'equazione di Boltzmann ci permette di definire l'entropia come la sola grandezza di stato che può essere conosciuta come valore in assoluto e non solo come differenza tra due stati.

Riprendiamo l'esempio del lancio delle monete. Consideriamo di lanciare un numero di monete N_A . Le monete possono cadere come testa o croce con la stessa probabilità (microscopicità). La probabilità più alta si otterrà per il sistema con la molteplicità massima che corrisponde alla situazione in cui $N_A/2$ monete sono testa e $N_A/2$ monete sono croce.

Qual è la molteplicità in questo caso?

$$W \left(\frac{N_A}{2}; \frac{N_A}{2}; N_A \right) = \frac{N_A!}{\left(\frac{N_A}{2} \right)! \left(\frac{N_A}{2} \right)!} \quad \text{eq. 2}$$

Applichiamo l'approssimazione di Stirling (valida per x molto grandi)

$$x! \sim \left(\frac{x}{e} \right)^x$$

L'equazione 2 diventa quindi

$$W = \frac{\left(\frac{N_A}{e}\right)^{N_A}}{\left(\frac{N_A}{2e}\right)^{\frac{N_A}{2}} \left(\frac{N_A}{2e}\right)^{\frac{N_A}{2}}} = \frac{e^{\frac{N_A}{2}} e^{\frac{N_A}{2}}}{e^{N_A}} \cdot \frac{(N_A)^{N_A}}{\left(\frac{N_A}{2}\right)^{\frac{N_A}{2}} \left(\frac{N_A}{2}\right)^{\frac{N_A}{2}}} = \frac{(N_A)^{N_A}}{\left(\frac{N_A}{2}\right)^{N_A}} = 2^{N_A}$$

In questo caso, l'entropia associata al lancio di N_A monete in cui metà sono testa e metà sono croce (probabilità massima) è:

$$S = k_B \ln(W) = k_B \ln(2^{N_A}) = N_A k_B \ln(2)$$

Un numero grande e positivo!

Correlazione tra entropia e probabilità

Possiamo associare l'entropia alla probabilità non di uno stato, ma riferita alla probabilità che si realizzi un set equivalente di distribuzioni o un determinato set di stati equivalenti.

Consideriamo N particelle con i possibili stati diversi n_i .

La molteplicità del sistema è

$$W_N = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i!} \quad \sum_{i=1}^n n_i = N$$

Applichiamo l'approssimazione di Stirling

$$W_N = \frac{(N/e)^N}{(n_1/e)^{n_1} (n_2/e)^{n_2} \dots (n_i/e)^{n_i}} = \frac{N^N}{n_1^{n_1} n_2^{n_2} \dots n_i^{n_i}} \quad \text{eq. 3}$$

Definiamo ora la probabilità P_i di avere lo stato i -esimo come:

$$P_i = \frac{n_i}{N}$$

L'equazione 3 diventa ora:

$$W_N = \frac{N^N}{P_1^{n_1} P_2^{n_2} \dots P_i^{n_i} N^{n_i}} = \frac{N^N}{P_1^{n_1} P_2^{n_2} \dots P_i^{n_i}} \cdot \frac{1}{N^N} = \frac{1}{P_1^{n_1} P_2^{n_2} \dots P_i^{n_i}} \quad \text{eq. 4}$$

Dall'equazione 4 possiamo scrivere:

$$\ln W_N = \ln \left(\frac{1}{P_1^{n_1} P_2^{n_2} \dots P_i^{n_i}} \right) = -\ln(P_1^{n_1} P_2^{n_2} \dots P_i^{n_i}) = -[\ln(P_1)^{n_1} + \ln(P_2)^{n_2} + \dots + \ln(P_i)^{n_i}] \quad \text{eq. 5}$$

Considerando che, sulla base delle proprietà dei logaritmi, abbiamo:

$$\ln x^a = a \ln x$$

L'equazione 5 diventa

$$\ln W_N = -\sum_{i=1}^n n_i \ln P_i \quad \text{eq. 6}$$

Dividendo ora l'equazione 6 per il numero totale di particelle N si ottiene

$$\ln W_{N,m} = -\sum_{i=1}^n P_i \ln P_i$$

Passando all'entropia

$$S_m = k \ln W_{N,m} = -k \sum_{i=1}^n P_i \ln P_i \quad \text{eq. 7}$$

Questa equazione mi dà la relazione tra probabilità ed entropia.

Dal momento che la probabilità è minore o uguale a 1, allora il termine della sommatoria è un termine negativo ($\ln < 1$). Questo fa sì che l'entropia sia positiva.

Entropia e introduzione di restrizioni

Utilizziamo il lancio di dadi come modelli di calcolo della probabilità associata alla presenza di restrizioni.

Immaginiamo di lanciare 6 dadi e di volere che il punteggio medio che alla fine devo ottenere sia 5. Posso ottenere questo punteggio in più modi.

Il primo modo è quello di imporre che tutti i 6 dadi diano come risultato 5. E' il modo per ottenere il risultato con maggiori restrizioni. In questo caso, devo imporre che la probabilità che esca la faccia 5 sia 1. Ora posso calcolare l'entropia associata a questa condizione di valore medio del lancio dei dadi ottenuta con la massima restrizione:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^1 p_i \ln(p_i) = -k_B \sum_{i=1}^1 1 \ln(1) = 0$$

In questo caso l'entropia è zero! In un sistema in cui ho introdotto che ogni evento possa avere solo un esito l'entropia è 0. La molteplicità W è 1.

Riduciamo ora i vincoli. Supponiamo che dal lancio di 6 dadi si ottenga 3 volte il 4 e tre volte il 6. Il valor medio ottenuto nei 6 lanci sarà comunque 5, quindi lo stesso risultato macroscopico ottenuto con una diversa configurazione microscopica. La probabilità che esca il 4 è ora 0.5, come anche la probabilità che esca il 6. Procediamo ora con il calcolo dell'entropia.

$$S = -k_B \sum_{i=1}^2 p_i \ln(p_i) = -k_B [0.5 \cdot \ln(0.5) + 0.5 \cdot \ln(0.5)] = -k_B [-0.69] = +0.69 k_B$$

L'entropia diventa più alta, c'è un guadagno entropico a introdurre, a parità di risultato, una maggior variabilità microscopica. Per altro, questa condizione prevede una molteplicità di:

$$W = \frac{6!}{3!3!} = 20$$

Proviamo ora assumendo che il lancio di 6 dadi restituisca 2 volte il 4, due volte il 5 e due volte il 6. Nuovamente, il valore medio dei lanci di 6 dadi sarà sempre 5, quindi lo stesso risultato macroscopico ottenuto con una diversa configurazione microscopica. La probabilità è ora 0.3 per ogni risultato. Il calcolo dell'entropia diventa ora:

$$\begin{aligned} &= -k_B \sum_{i=1}^3 p_i \ln(p_i) = -k_B [0.3 \cdot \ln(0.3) + 0.3 \cdot \ln(0.3) + 0.3 \cdot \ln(0.3)] = -k_B [-1.1] \\ &= +1.1 k_B \end{aligned}$$

Maggiore è la microvariabilità, maggiore è il contenuto entropico.

Se ora applico lo stesso ragionamento ad una catena polimerica lunga N residui, immaginando che ciascun residuo possa assumere una conformazione diversa con la stessa probabilità, allora l'entropia diventa:

$$S = -k_B \left[N \cdot \frac{1}{N} \cdot \ln \left(\frac{1}{N} \right) \right]$$

L'entropia aumenta all'aumentare di N.

Se non tutte le conformazioni sono equivalenti, allora posso associare la probabilità di avere una conformazione ad una certa energia ε_i .

$$p_i = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}$$

Posso quindi calcolare l'entropia conformazionale della catena biopolimerica. Posso vedere che maggiore il disordine conformazionale, maggiore è il contenuto entropico della catena ed è il costo entropico che devo vincere quando applico una forza estensionale.

Relazione tra forza e modulo elastico della catena biopolimerica.

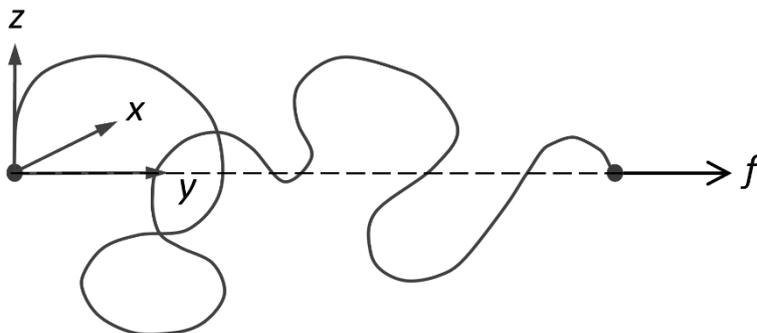
Proviamo ad estendere una catena, cioè applichiamo una forza estensionale. Consideriamo una catena polimerica che descriviamo con la statistica della catena liberamente snodata utilizzando la distribuzione gaussiana della distanza testa-coda. Fissiamo una delle estremità della catena all'origine degli assi e applichiamo una forza estensionale all'altra estremità della catena. Questa azione indurrà un ordinamento della catena, riduco le possibilità conformazionali dei residui che compongono la catena.

Consideriamo la legge di Hooke (eq. 9):

$$F = K x \quad \text{eq. 9}$$

Dove K è la costante elastica. Applichiamo ora questa forza alla catena biopolimerica nella direzione della distanza testa-coda, h (eq. 10):

$$F = K h \quad \text{eq. 10}$$



Posso esprimere la forza in funzione dell'energia (eq. 11):

$$\left(\frac{dE}{dh}\right) = F \quad \text{eq. 11}$$

Esprimiamo ora E del biopolimero in termini di energia interna e di entropia. Utilizziamo la funzione di Helmholtz perché definisce tutto il lavoro ottenibile dal sistema. Consideriamo che il contributo sia solo entropico (rubber elasticity) (eq. 12):

$$A = U - TS = -TS \quad \text{eq. 12}$$

Questo vuol dire che l'estensione non altera l'energia interna, cioè le interazioni tra segmenti contigui (energia derivante dalla rotazione attorno al legame, energia vibrazionale di legame e torsionale, energia di van der Waals ecc...)

Determiniamo l'entropia a partire dalla equazione di Boltzmann:

$$S = k_B \ln P$$

Dove P è la probabilità di distribuzione della distanza testa-coda che assumiamo essere gaussiana (eq. 13), usiamo cioè la statistica derivata per la Freely Jointed Chain (FJC):

$$W(h) \propto e^{-\beta^2 h^2} \quad \text{eq. 13}$$

dove

$$\beta^2 = \frac{3}{2nr^2}$$

L'energia di Helmholtz diventa quindi (eq. 14):

$$A = -Tk_B \ln \left[\left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2 h^2} \right] \quad \text{eq. 14}$$

$$A = k_B T \beta^2 h^2$$

Deriviamo ora l'espressione 14 per trovare l'espressione della forza elastica (eq. 15):

$$F = \left(\frac{dA}{dh}\right) = k_B T 2\beta^2 h = Kh \quad \text{eq. 15}$$

Possiamo quindi esprimere la costante elastica (modulo elastico) come (eq. 16):

$$K = \frac{3k_B T}{nr^2} = \frac{3k_B T}{L_c r} \quad \text{eq. 16}$$

Il modulo elastico K è inversamente proporzionale alla lunghezza della catena (lunghezza al contorno). Catene polimeriche lunghe sono molto suscettibili alle forze esterne (alto contenuto entropico). Il modulo è proporzionale alla temperatura, quindi la natura di dell'elasticità è solamente entropica. Una catena soggetta a maggiori fluttuazioni termiche è più difficile da estendere dal momento che preferisce una conformazione casuale e a gomito.

Nel caso di un biopolimero abbastanza flessibile, la dipendenza tra la forza e la distanza testa-coda è lineare (curva blu).

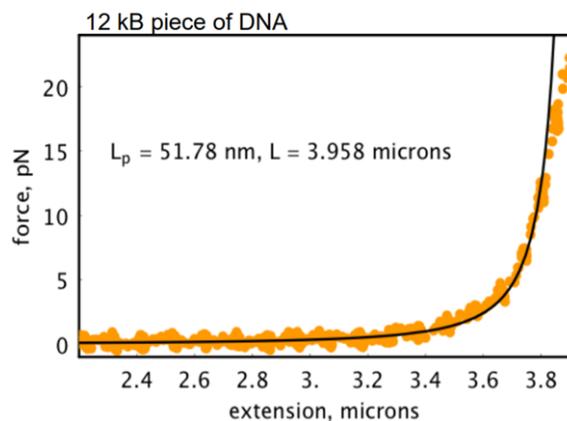
Questa espressione è valida in un range abbastanza ampio di deformazioni. Partendo dall'equazione 18, per piccole deformazioni ($F_{elast} l_p \ll k_B T$), la conformazione polimerica segue quella di una catena liberamente snodata sotto applicazione della forza estensionale

$$F_{elast} = \frac{3 k_B T}{2 l_p} \left(\frac{h}{L_c} \right)$$

Per larghe deformazioni ($F_{elast} l_p \gg k_B T$), le conformazioni accessibili si riducono alle fluttuazioni quadratiche attorno alla conformazione lineare estesa:

$$F_{elast} = \frac{k_B T}{4 l_p} \left(1 - \frac{h}{L_c} \right)^2$$

Un esempio di studio dell'elasticità della catena biopolimerica è riportato di seguito per il DNA.



Il modello (linea continua) rappresenta molto bene l'andamento sperimentale. C'è una deviazione per forze superiori a 20 pN. Sopra i 15 pN, il modello cresce più rapidamente dei dati sperimentali. Questo perché il modello della WLC è un modello inestensibile, con una lunghezza al contorno costante. Si possono introdurre ulteriori correzioni che prendono in considerazione il fatto che la forza non provoca solo una estensione della catena ma comincia a deformare anche la struttura regolare (B) del DNA.

La valutazione della risposta elastica della catena polimerica come dovuta al solo contributo entropico è largamente utilizzata. Tuttavia, in caso di deviazioni dal comportamento previsto in molti casi si considera che ci sia anche un contributo entalpico (derivante dall'energia interna) che interviene.