

# Die Kalkulation irreparabler Mutationen

## The calculation of irreparable mutations

Dipl.-Phys. Dieter Drechsel

### ABSTRACT

During the cell division dynamic processes take place, the origin of which are to find in the physical characteristics of cell components. The most important characteristics are the electrical charge and the energy of the moving base components in a viscous cytoplasm. During the emergence of the new hydrogen bonds takes place a competition of the complementary base components which are electrostatically attracted by the codogen matrix. Thus, the base components will be accelerated more and more in the course of replication, and the resulting binding energies become always larger in a monotonous sequence. *We call this process "base rivalry".*

It is shown that the strength of these new bindings depends on three factors: First it is dependent on the length of a monotonous sequence, second it is dependent on the viscosity of the cytoplasm, and third it is dependent on the replication speed. In the study in detail is stated, how it affects the effectiveness of the DNA repair mechanism, mutation susceptibility, and thus also affects the cancer susceptibility.

This is a condition *where the DNA repair mechanism fails*: Because of the base rivalry, in a monotonous base sequence there is (for a short time) a high binding energy between the complementary bases from a critical sequence length upwards, and the effectiveness of the repair mechanism is strongly decreased. This leads to the fact that a monotonous sequence is not repaired if it has been extended in the replication direction due to a mutation. In the case of base rivalry in a monotonous sequence CCCC, which results from a mutation of the sequence CCCT, it is not repaired by the DNA repair mechanism.

The author in detail describes how the base rivalry affects the evolution and on the mutation of viruses. The probability for the emergence of an irreparable mutation (caused by base rivalry) will be calculated. The result is (for a large number of individuals) a mathematical connection between temperature and the length of monotonous DNA - sequences which are lengthened by base rivalry. In the study, there are preferentially used physical and statistical computations and therefore is to understand as theoretical work.

For the examination of this theory, two different computations are necessary:

1. Statistical computation: It is safe to assume that somewhere, is an individual base component (for example, dGTP) having a very large fading time in the case of excitation

(preferable, owing to rotation energy after it became lumpy). Such a base component appears very rarely, so that it appears within a DNA - fragment either not or once at most. This is called the "elitist". If it appears within the fragment, we can compute the probability for its appearance in a certain position during replication, namely in a monotonous sequence of this fragment. The calculation of the probability has to take place statistically because the replication is a distribution on the codogen matrix.

2. Physical computation: If now the elitist has accidentally reached a monotonous sequence of the DNA fragment, it will reach the end of this monotonous sequence because of its high base rivalry energy, and now we can calculate the physical tunnel probability for the conversion into the tautomeric form which leads to a mutated hydrogen bond at the monotonous sequence end. This mutated hydrogen bond is irreparable, if the fading time of the excited elitist is higher than the repair time of the DNA repair mechanism.

Both probabilities have to be connected for the computation of the total probability of the irreparable mutation. The result of this connection is an interesting equation between temperature and monotonous sequence length which is irreparably lengthened, and this gives rise to the speculation that this theory as well as the resulting equation may have a certain importance for the theory of evolution, and for the dangerous virus mutations.

In addition, the entropy balance is studied in irreparable mutations: The entropy increase in the cellular environment provokes the increase of the DNA structure order.

In the case of base rivalry inside of a DNA - fragment, there is a connection between the base sequence (especially the monotonous sequence length) and the temperature at which irreparable mutations are to be expected (equation [96a]); this could have a certain importance for genetic engineering.

This work is a revision of the article "Die Kalkulation kalkulierbarer Mutationen" by the same author. In some chapters errors have been corrected in the mathematical representation. Chapters 6 and 7 have been re-edited. In this work, corrected excerpts from "Tumour Physics" [25] and from "Evolution and mutation Physics" [26] are used. To the agencies concerned should be noted.

In the appendix [28] are supplementary remarks in order to understand the sections better. There is, too, a remark concerning the coherence between tumor development and cell - viscosity.

1. Basenkonkurrenz	4
1.1. Basenkonkurrenz während des Replikationsvorganges	4
1.2. Der Einfluss der Viskosität des Zytoplasmas	7
1.3. Berechnung der Energiestufen $T_k$	8
2. Auswirkungen der Basenkonkurrenz auf tautomere Basenpaare	9
2.1. Berechnung der Bindeenergie der Wasserstoffbrückenbindung	9
2.1.1. Normierung der Wellenfunktionen $\psi^A$ und $\psi^H$	13
2.1.1.1. Wasserstoff im Grundzustand (1s)	13
2.1.1.2. Wasserstoff im angeregten Zustand (2p)	14
2.1.1.3. Akzeptor im Grundzustand	14
2.1.2. Darstellung der Energieflächen	15
2.1.3. Berechnung der Bindeenergie, wenn beide Partner sich im Grundzustand befinden	16
2.1.4. Berechnung der Bindeenergie, wenn sich der Akzeptor im Grundzustand und der Wasserstoff im angeregten Zustand 2p befindet	19
2.2. Falschpaarung durch Basenkonkurrenz bei tautomeren Basenpaaren	21
2.3. Abklingzeit der Basenkonkurrenz – Energie	22
2.4. Entstehung, Vererbung und Löschung eines „Gedächtnisses“ vorgeschädigter DNA	22
2.4.1. Entstehung	22
2.4.2. Vererbung	23
2.4.3. Löschung	23
3. Auswirkung der Basenkonkurrenz auf die DNA – Struktur	24
4. Tunnelvorgänge in biologischen Wasserstoffbrückenbindungen	27
4.1. Berechnung der Tunnel – Wahrscheinlichkeit	28
4.1.1. Ab-initio-Berechnung der Tunnel – Wahrscheinlichkeit	28
4.1.2. Der Protonenstrom	34
4.1.3. Der Einfluss der Temperatur	37
4.1.4. Berechnung der Tunnel – Wahrscheinlichkeit in Wasserstoffbrückenbindungen bei parabelförmigem Potenzialverlauf.	38
4.1.5. Berechnung des Mindestabstandes $\delta =  U(0) - E $ zwischen der Gesamtenergie $E$ und dem Potenzialwall der Wasserstoffbrückenbindung	42
4.1.6. Berechnung der Größe $16/R$	43
4.1.7. Die Änderung der Tunnel – Wahrscheinlichkeit durch Temperatur – und Energieänderung.	45
5. Zufällige Änderung der Basenverteilung der DNA während der Replikation	47
5.1. Aufzählung aller möglichen Verteilungen	48
5.2. Aufzählung aller günstigen Verteilungen und die Chance des Auftretens hoher Basenkonkurrenz – Energie	49
6. Die Total – Wahrscheinlichkeit der durch Basenkonkurrenz verursachten Mutation	52
7. Interpretation der Gleichung (96)	55
8. Evolution und Physik	56
9. Mutation und Physik innerhalb kleinerer Zeiträume	57
10. Zusammenfassung	58
Literaturverzeichnis	59

## 1. Basenkonkurrenz

Bei der Replikation der DNA bewerben sich an jeder Replikations – Stelle mehrere Basenbausteine um die Besetzung der replizierten Stelle (s. Bild 1). Diejenigen Basenbausteine, die in Bild 1 von der Base  $C_1$  elektrostatisch angezogen und beschleunigt wurden, aber nicht benötigt werden, weil nur einer von ihnen eine Verbindung eingeht, werden bei der nächsten Replikations – Position weiter beschleunigt, wenn diese Position dieselbe Basenart (C) ist. Diesen Vorgang bezeichnen wir als „Basenkonkurrenz“ [25].

Bei der Replikation einer DNA - Sequenz mit monotoner Basenfolge tritt der Fall ein, dass die nicht benötigten Basenbausteine durch fortdauernde Beschleunigung immer mehr kinetische Energie erhalten, die ab einer kritischen Sequenzlänge so groß wird, dass dort *eine Base durch eine andere ersetzt wird*, und wegen der hohen kinetischen Energie, die dort den Donor des konkurrierenden Basenbausteines auf ein höheres Energielevel setzt, steigt die Bindungsenergie zwischen den beiden geänderten Partnern kurzzeitig so stark an, dass an dieser Stelle der Reparaturmechanismus kurzzeitig abgeschaltet wird. Das führt dazu, dass eine infolge einer solchen Mutation in Replikationsrichtung verlängerte monotone Sequenz nicht repariert wird. Im konkreten Fall wird eine monotone Sequenz CCCC, die durch eine Mutation aus der Sequenz CCCT entsteht, durch den DNA – Reparatur – Mechanismus nicht repariert. Die Länge der nicht reparierbaren monotonen Sequenz ist abhängig von der Viskosität des Zytoplasmas.

### 1.1. Basenkonkurrenz während des Replikationsvorganges

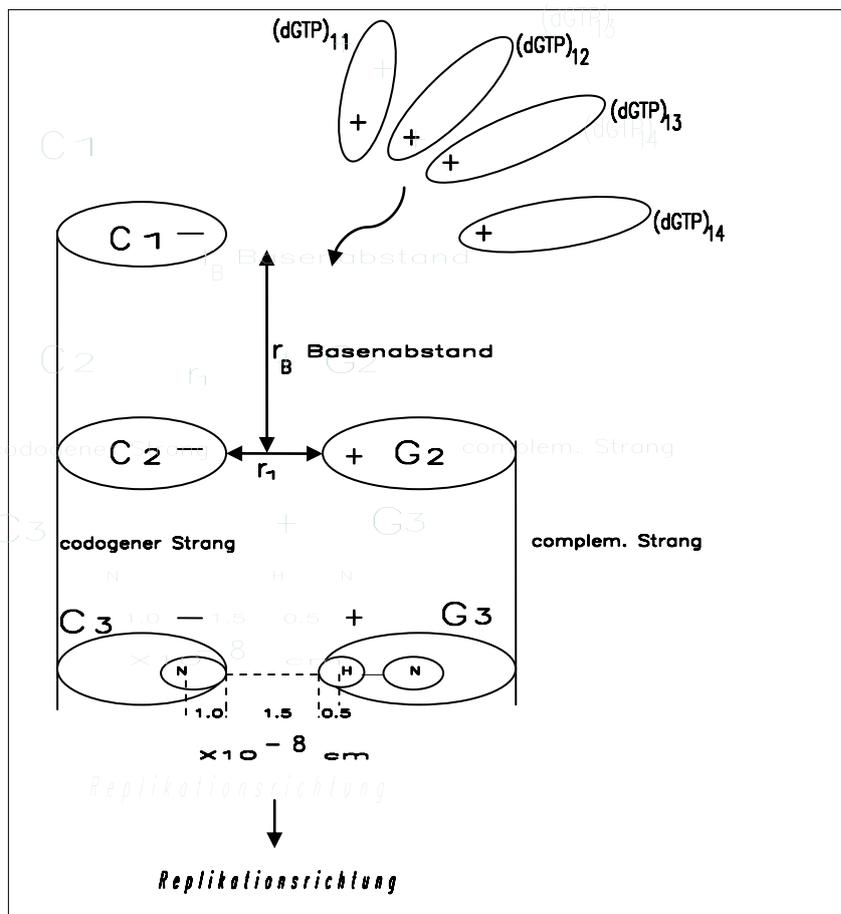
*In den Kapiteln 1.1. – 1.3. werden korrigierte Auszüge aus „Tumour Physics“ [25] verwendet.*

Bild 1 zeigt den formalisierten physikalischen Vorgang der Strang – Trennung bei einer monotonen Sequenz. Die Replikationsreaktion erfordert die Vorstufen der DNA – Bausteine, also (z. B. wie in Bild 1) das Nucleosid Desoxyguanosin-5'-triphosphat dGTP [1]. Der Nucleosidteil des dGTP, also das Desoxyguanosin, enthält die N\_H - Gruppe, welche wegen der Elektronegativität des Stickstoffs eine positive Partiaalladung trägt und somit wie ein positiver Sensor von der negativ geladenen Base  $C_1$  der codogenen Matrize angezogen wird. Da sich offenbar in der Zelle eine durch die Biosynthese bevorratete Menge dieser (dGTP) befindet [2], werden viele von der negativ geladenen Base  $C_1$  an der Replikationsstelle angezogen. Aber *nur einer* dieser Basenbausteine (dGTP)<sub>11</sub>, (dGTP)<sub>12</sub>, (dGTP)<sub>13</sub>,... wird nach der Strangtrennung an der frei gewordenen Basenstelle benötigt.

Wenn wir annehmen, dass sich die Basenbausteine in der Nähe der Replikationstelle der vorhergehenden Basenstelle, also im Abstand  $r_B$  vom Beginn der monotonen Sequenz aufhalten, dann hat in dem Augenblick, wo sich die 1. Base  $C_1$  des kodogenen Stranges von ihrem Komplementär trennt, jedes der von nun an konkurrierenden Basenbausteine die

Gesamtenergie  $T_0 + U_0 = -\frac{e_0^2}{r_B}$  ( $T$  = kinetische Energie,  $U$  = potenzielle Energie,  $e_0$  =

Elementarladung).



$$r_1 = 1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$r_B = 3.4 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Bild 1: Formale Darstellung der Replikation der monotonen Sequenz CCC ...

Die Basen sind als Ladungsträger dargestellt. In der unteren Basenbindung ist eine Wasserstoffbrückenbindung eingezeichnet. Aus „*Tumour Physics*“ [25].

Erste Basenstelle:

Die konkurrierenden Basenbausteine bewegen sich wegen der elektrostatischen Anziehung auf die Base  $C_1$  zu. *Nur einer* der konkurrierenden Basenbausteine geht eine Wasserstoffbrückenbindung mit der 1. Cytosinbase ein, und der Abstand der verbundenen Basen ist  $r_1$ . *Unmittelbar vor* der Bildung dieser ersten Wasserstoffbrückenbindung waren *alle* konkurrierenden (dGTP) dem elektrischen Potenzial  $-e_0/r_1$  der Base  $C_1$  ausgesetzt. Dadurch haben alle konkurrierenden (dGTP) die potenzielle Energie  $U_1 = -e_0^2/r_1$  erhalten, und nach dem Energiesatz muss gelten

$$T_1 + U_1 = T_0 + U_0 = -\frac{e_0^2}{r_B},$$

woraus wegen  $U_1 = -e_0^2/r_1$  für die kinetische Energie jeder der übrig gebliebenen konkurrierenden Basenbausteine *unmittelbar vor* der Bildung der ersten Wasserstoffbrückenbindung folgt

$$T_1 = +\frac{e_0^2}{r_1} - \frac{e_0^2}{r_B}$$

an der Stelle gegenüber der ersten Base C<sub>1</sub>. Sobald sich das erste Basenpaar verbunden hat, verschwindet die potenzielle Energie U<sub>1</sub>.

Zweite und folgende Basenstellen:

Nun trennt sich – mit fortschreitender Replikationsgabel – die zweite Cytosinbase von ihrem Komplementär. Damit entsteht – immer noch an der Stelle 1 – ein *neues* Potenzial zwischen der Base C<sub>2</sub> und den *an der ersten Basenstelle nicht benötigten Basenbausteinen*. Diese besitzen die kinetische Energie T<sub>1</sub>, und die neu aufgetauchte potenzielle Energie ist

$$U_1 = -\frac{e_0^2}{r_B},$$

so dass

$$T_1 + U_1 = \frac{e_0^2}{r_1} - \frac{e_0^2}{r_B} - \frac{e_0^2}{r_B}$$

ist. Die konkurrierenden (dGTP) werden von der Base C<sub>2</sub> angezogen, und wenn sie dort ankommen, besitzen sie die kinetische Energie T<sub>2</sub>. Nach dem Energiesatz muss gelten

$$T_2 + U_2 = T_1 + U_1 = \frac{e_0^2}{r_1} - 2\frac{e_0^2}{r_B}$$

Da *unmittelbar vor* Bildung der zweiten Wasserstoffbrückenbindung die konkurrierenden Basenbausteine dem elektrischen Potenzial  $-e_0/r_1$  an der Base C<sub>2</sub> ausgesetzt sind, entsteht dort die potenzielle Energie  $U_2 = -e_0^2/r_1$ . Daraus folgt

$$T_2 = \frac{e_0^2}{r_1} - 2\frac{e_0^2}{r_B} + \frac{e_0^2}{r_1} = 2\frac{e_0^2}{r_1} - 2\frac{e_0^2}{r_B}$$

Sobald sich das zweite Basenpaar verbunden hat, verschwindet die potenzielle Energie U<sub>2</sub> wieder.

So kann man den Vorgang von Replikationsstelle zu Replikationsstelle fortsetzen. An der k – ten Base hat man schließlich

$$T_k = k \left( \frac{e_0^2}{r_1} - \frac{e_0^2}{r_B} \right) \quad (1)$$

Die Berechnungen gelten für die Basenfolge CCC ... auf dem codogenen Strang. Die Gleichung (1) gilt nur, wenn k gleiche Basen C auf dem codogenen DNA – Strang aufeinander folgen. T<sub>k</sub> bedeutet die kinetische Energie, welche die konkurrierenden (dGTP) an der k. Replikationsstelle durch ihren Konkurrenzlauf von Basenstelle zu Basenstelle erhalten haben.

Es ist offensichtlich, dass die erhöhte Energie T<sub>k</sub> dieser konkurrierenden Basenbausteine sich auf die Festigkeit der an der Replikationsstelle neu entstehenden

Wasserstoffbrückenbindungen auswirkt. Unter der Annahme, dass sich eine der drei Wasserstoffbrückenbindungen des Basenpaares G/C zuerst bildet, wird die Umwandlung der gesamten Bewegungsenergie in Bindungsenergie in eben dieser ersten Wasserstoffbrückenbindung stattfinden. Diese Wasserstoffbrückenbindung enthält auf ihrer Komplementärseite einen Donor. *Ist die Zahl  $k$  und somit die zu übertragende Energie groß genug, dass das beteiligte Wasserstoffatom des Donors bis zur Energiestufe  $n = 2$  erregt wird, dann ist die Bindungsenergie der neu entstehenden Wasserstoffbrückenbindung ein Vielfaches des normalen Wertes (s. Bild 7).*

Die kinetische Energie  $T_k$  der konkurrierenden Basenbausteine treibt diese Bausteine von einer Basenstelle einer monotonen Sequenz, deren komplementärer Partner durch die Replikation frei geworden ist, zur nächsten frei werdenden Basenstelle, und dabei wird die Energie immer größer. Dadurch wird die Geschwindigkeit dieser Basenbausteine viel größer als die Geschwindigkeit, mit welcher die Replikationsgabel fortschreitet, so dass ein großer Teil der konkurrierenden (dGTP) ab der 1. Basenstelle entlang der sich trennenden DNA – Stränge weiter zum Basenpaar 2 fliegt, was sich wegen der viel kleineren Replikationsgeschwindigkeit noch lange nicht getrennt hat und somit auch noch keine Anziehungskraft auf die (dGTP) ausübt. Aber die mit sehr großer Geschwindigkeit (die Berechnung ergibt 9410 km/h, also die zehnfache Geschwindigkeit eines Düsenjets) fliegenden Basenbausteine erzeugen zwischen den beiden Basenplätzen einen Korridor, aus dem alle Zytoplasmateilchen verdrängt werden. Diejenigen Basenbausteine, welche nach der Replikation des 3. Basenpaares von der Base C3 angezogen werden, finden auf ihrem Weg dorthin keinerlei Widerstand [28].

Anders sieht die Sache aber aus auf dem Weg vom Beginn der Basenkonkurrenz bis zur Basenstelle 1, also vor der monotonen Sequenz: Dort befinden sich noch keine konkurrierenden Basenbausteine, die hohe Energie besitzen, es entsteht noch kein freier Korridor, das Zytoplasma ist noch gewissermaßen „unverdünnt“, und es muss dort die Viskosität des Zytoplasmas in Rechnung gestellt werden.

## 1.2. Der Einfluss der Viskosität des Zytoplasmas

Die Gegenkraft, die einem Basenbaustein (dGTP) mit dem Radius  $B$  und der *konstanten mittleren* Geschwindigkeit  $v_{km}$  durch das viskose Zytoplasma mit der Viskosität  $\eta$  entgegenwirkt, ist nach dem *Stokesschen* Gesetz<sup>1</sup>

$$W_k = 6\pi B v_{km} \eta$$

und die Energie, welche dieser Baustein (dGTP) auf dem Weg  $r_B$  vom Beginn der Basenkonkurrenz bis zur 1. Basenstelle verliert, ist

$$T_{v1} = z \cdot \sqrt{T_1^*}$$

mit 
$$z = 3\pi B r_B \sqrt{\frac{2}{M}} \eta$$

---

<sup>1</sup> Dieses gilt nur, wenn die Reynoldssche Zahl  $R_e = \frac{v_{km} \cdot B \cdot \rho}{\eta} \ll 2000$  ist,  $\rho \approx 1$  Dichte des Zytoplasmas.

Durch Einsetzen der hier auftretenden Größen wird  $R_e \approx 0.1$

[ $B$ =Radius des Basenbausteines (dGTP),  $M$ =(dGTP) – Masse,  $\eta$  = Viskosität des Zytoplasmas an der Replikationsstelle,  $T_1^* = \frac{e_0^2}{r_1} - \frac{e_0^2}{r_B}$  ist die Energie an der Basenstelle 1 ohne dem bremsenden Zytoplasma].

und es muss anstelle der Gleichung (1) gelten:

$$T_k + T_{v1} = k \left( \frac{e_0^2}{r_1} - \frac{e_0^2}{r_B} \right)$$

$$T_k + z\sqrt{T_1^*} = k \left( \frac{e_0^2}{r_1} - \frac{e_0^2}{r_B} \right)$$

Somit erhält man für die Energie der konkurrierenden Basenbausteine an der  $k$ . Stelle

$$T_k = k \left( \frac{e_0^2}{r_1} - \frac{e_0^2}{r_B} \right) - z \cdot \sqrt{\frac{e_0^2}{r_1} - \frac{e_0^2}{r_B}} \quad (2)$$

Es kommt also wegen der Basenkonkurrenz mit fortschreitender Replikationsgabel nach und nach zu einer beachtlichen Erhöhung des Energieniveaus des Wasserstoffatoms der Wasserstoffbrückenbindung. Entsprechend der Gleichung (2) hängt die durch die Basenkonkurrenz erreichte Energie sehr stark von dem Viskositätswert  $z$  des Zytoplasmas ab. Setzt man die Zahlenwerte für die (dGTP) - Masse  $M = 65 \times 10^{-23} \text{ g}$ , (dGTP)- Radius  $B = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ,  $r_B = 3.4 \times 10^{-8} \text{ cm}$  (siehe Bild 1) in die Formel für  $z$  ein, so erhält man

$$z = 3\pi \cdot 1.7 \cdot 10^{-8} \cdot 3.4 \cdot 10^{-8} \sqrt{\frac{2}{650 \cdot 10^{-24}}} \cdot \eta = 0.3022 \cdot 10^{-3} \eta$$

Damit erhebt sich die Frage nach der Größe der Viskosität  $\eta$ ; in der Literatur werden Werte um  $4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angegeben. Somit ist  $z = 1.21 \times 10^{-5} \text{ cm g}^{1/2} \text{ s}^{-1}$ .

Die konkurrierenden Basenbausteine der monotonen Sequenz erreichen nun entsprechend der Gleichung (2) nach der  $k$ . Replikationsstelle die Energie  $T_k$ .

### 1.3. Berechnung der Energiestufen $T_k$

Setzt man entsprechend Bild 1 die Werte

$$r_1 = 1.5 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad r_B = 3.4 \times 10^{-8} \text{ cm} = \text{Basenabstand}$$

$$\frac{e_0^2}{r_1} = 15.373 \times 10^{-12}$$

$$\frac{e_0^2}{r_B} = 6.782 \times 10^{-12}$$

ein, so erhält man mit dem angenommenen Viskositätswert

$$\eta = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

mit Hilfe der Gl. (2) an der Replikation der 6. bzw. 7. Basenstelle

$$T_6 = 16.1156 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 10.0722 \text{ eV}$$

$$T_7 = 24.7066 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 15.442 \text{ eV}$$

Befinden sich die Donoren aller konkurrierenden Basenbausteine vor Beginn der Basenkonkurrenz, also am Anfang der Replikation der monotonen Sequenz, auf dem Energieniveau 1s

$$\left( \begin{array}{l} -Rhc = -13.656 \text{ eV} = \text{Energie des Wasserstoffatoms im Grundzustand 1s} \\ R = \text{Rydberg - Zahl} \\ h = \text{Plancksches Wirkungsquantum, c} = \text{Lichtgeschw.} \end{array} \right)$$

dann ist die Energie der Donoren an der 6. bzw. 7. Basenstelle

$$E_{1s} + T_6 = -13.656 + 10.0722 = -3.5838 \text{ eV}$$

$$E_{1s} + T_7 = -13.656 + 15.442 = +1.786 \text{ eV}$$

Damit liegt nach der Replikation der 6. Basenstelle die durch Basenkonkurrenz erreichte Energiestufe des Donors noch unterhalb des quantenmechanischen Energieniveaus des Wasserstoffs mit  $n = 2$

$\left( -\frac{Rhc}{2^2} = -3.414 \text{ eV} \right)$ , und bei der Replikation der 7. Basenstelle wird dieses Energieniveau überschritten.

## 2. Auswirkungen der Basenkonkurrenz auf tautomere Basenpaare

Zur Vorbereitung dieses Abschnittes müssen wir die Bindungsenergien bei verschiedenen Anregungs – Stufen von Donor und Akzeptor berechnen.

### 2.1. Berechnung der Bindeenergie der Wasserstoffbrückenbindung

Die Basen der DNA bilden mit ihren Komplementären folgende Wasserstoffbrückenbindungen:

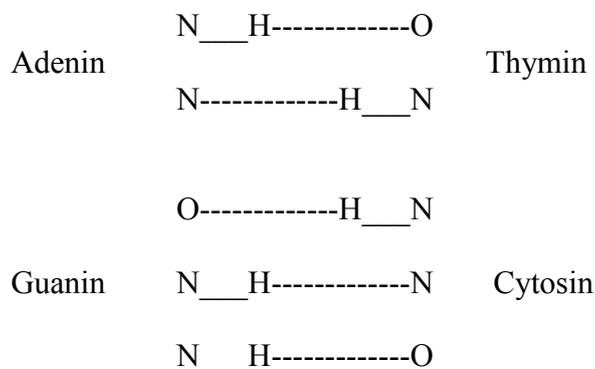


Bild 2: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den DNA – Basen

Infolge der Elektronegativität des Stickstoffs verändert sich die Ladungsverteilung in der Gruppe N\_\_H so, dass der Wasserstoff eine positive Partialladung erhält („Donor“) und

somit bestrebt ist, ein einsames Elektron des Stickstoffs oder des Sauerstoffs (Akzeptoren) zu sich heranzuziehen. Das bedeutet aber, dass sich das Wasserstoffatom und das Stickstoffatom N bzw. O (gestrichelte Linie) ein einsames Elektron (kurz: „Patchelektron“) teilen, welches man also entweder dem Wasserstoffatom oder dem Stickstoffatom (bzw. dem Sauerstoffatom) zuordnen kann. Das heißt, man hat zwei gleichberechtigte Berechnungsvarianten für die auftretenden Kräfte anzuwenden.

Die Vorstellungen „Patchelektron gehört zum H – Atom“ und „Patchelektron gehört zum Stickstoffatom“ zwingen zur *wellenmechanischen* Berechnung der Energie des Patchelektrons, also zur Angabe der Wellenfunktion des Elektrons.

Erste Variante (Bild 3): Das Patchelektron gehört zum Akzeptoratom A. Es besitzt die Energiestufe des Akzeptoratoms. Das (eine positive Partialladung tragende) Wasserstoffatom übt auf das negative Patchelektron pro Flächeneinheit die Kraft

$$K_1 = -\frac{e_0^2 (\psi^A)^2}{r_H} \quad \text{aus.}$$

( $e_0$  Elementarladung,  $\psi^A$  Wellenfunktion des Akzeptors,  $r_H$  Abstand des Patchelektrons vom Wasserstoffkern)

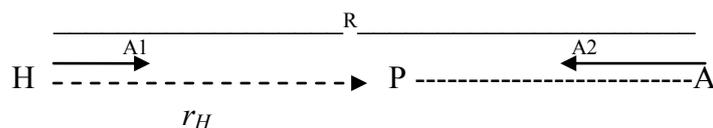


Bild 3: H Wasserstoffatom, P Patchelektron, A Akzeptoratom

2. Variante (Bild 4): Das Patchelektron gehört zum Wasserstoffatom. Es besitzt die Energiestufe des Wasserstoffatoms. Der Akzeptor ist bestrebt, das Patchelektron an sich heran zu ziehen. Dadurch entsteht am Patchelektron pro Flächeneinheit die Kraft

$$K_2 = -\frac{e_0^2 (\psi^H)^2}{r_A}$$

( $e_0$  Elementarladung,  $\psi^H$  Wellenfunktion des Wasserstoffs,  $r_A$  Abstand des Patchelektrons vom Akzeptorkern)

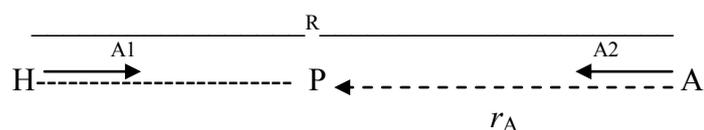


Bild 4

Die Energie, die bei einer kleinen Ortsveränderung  $dr_H$  des Patchelektrons P umgesetzt wird, ist bei der Variante 1

$$dE_1 = -\frac{e_0^2 (\psi^A)^2}{r_H} dr_H$$

und über eine größere, durch  $r_H = A_1$  und  $r_H = R + A_2$  begrenzte Wegstrecke integriert (siehe Bild 3)

$$E_1 = -e_0^2 \int_{A_1}^{R+A_2} \frac{(\psi^A)^2}{r_H} dr_H \quad (3)$$

(Das Patchelektron kann sich in Bild 3 links oder rechts von A aufhalten, aber nur rechts von H, da es auf seinem Weg in das H – Atom nicht eindringen kann).

$A_1$  und  $A_2$  bedeuten die kleinstmöglichen Abstände des Patchelektrons vom Wasserstoff bzw. vom Akzeptor, die das Patchelektron auf seinem Wege zwischen dem Wasserstoffatom und dem Akzeptor erreichen kann. Gehört das Patchelektron zum Akzeptor (Variante 1), so ist sein Weg zum Wasserstoff begrenzt durch  $r_H = A_1$  und  $r_H = R + A_2$  (das Patchelektron kann vom Wasserstoff bis an dessen äußersten Atomrand  $A_1$  angezogen werden, so dass es *gerade noch nicht* zum Wasserstoffatom gehört).

Die Energie, die bei einer kleinen Ortsveränderung  $dr_A$  des Patchelektrons P umgesetzt wird, ist bei der Variante 2

$$dE_2 = -\frac{e_0^2 (\psi^H)^2}{r_A} dr_A$$

und über eine größere, durch  $r_A = A_2$  und  $r_A = R + A_1$  begrenzte Wegstrecke integriert (siehe Bild 4)

$$E_2 = -e_0^2 \int_{A_2}^{R+A_1} \frac{(\psi^H)^2}{r_A} dr_A \quad (4)$$

(Das Patchelektron kann sich in Bild 4 links oder rechts von H aufhalten, aber nur links von A, da es auf seinem Weg in das Akzeptor – Atom nicht eindringen kann).

Gehört das Patchelektron zum Wasserstoff (Variante 2), so ist sein Weg zum Akzeptor begrenzt durch  $r_A = A_2$  und  $r_A = R + A_1$  (das Patchelektron kann vom Akzeptor bis an dessen äußeren Atomrand  $A_2$  angezogen werden, so dass es *gerade noch nicht* zum Akzeptoratom gehört).

Da es nun nur ein Patchelektron pro Wasserstoffbrückenbindung gibt, kann man die beiden Darstellungen Bild 3 und Bild 4 zu einer einzigen zusammenfassen:

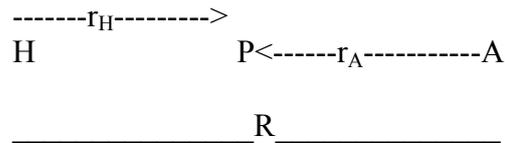


Bild 5

Der Abstand zwischen dem Wasserstoff- und dem Acceptoratom betrage  $R$ , und es ist

$$r_H = R - r_A$$

$$r_A = R - r_H$$

(siehe Bild 5). Man sieht also, dass die Begrenzungen der Variablen  $r_A$  und  $r_H$  sind:

$$r_H = \frac{R + A_2}{A_1}$$

$$r_A = \frac{R + A_1}{A_2}$$

wenn  $A_1$  der kleinste Abstand des Patchelektrons vom H – Kern und  $A_2$  der kleinste Abstand des Patchelektrons vom Acceptor ist. Da beide Berechnungsvarianten gleichberechtigt sind und daher beide Energien in Erscheinung treten, muss man die Summe beider Berechnungen nehmen:

$$E = E_1 + E_2 = -e_0^2 \cdot \left[ \int_{A_1}^{R+A_2} \frac{(\psi^A)^2}{r_H} dr_H + \int_{A_2}^{R+A_1} \frac{(\psi^H)^2}{r_A} dr_A \right] \quad (5)$$

Bei der Wasserstoffbrückenbindung  $N\_H \dots N$  kommt zu dieser Energie noch die Energie  $E_c$  hinzu, welche aufgebracht werden muss, um die beiden positiv geladenen Atomkerne H und N aus dem Unendlichen bis auf die Distanz  $R$  aneinander heran zu führen. Das Coulombsche Gesetz der Abstoßung zweier positiv geladenen Kerne mit der Ladung  $e_0$  (Wasserstoff) und  $7e_0$  (Stickstoff) lautet

$$K = + \frac{7e_0^2}{r^2},$$

so dass 
$$E_c = - \int_{\infty}^R \frac{7e_0^2}{r^2} dr = + \frac{7e_0^2}{R}$$

und 
$$E_c + E = \frac{7e_0^2}{R} - e_0^2 \cdot \left[ \int_{A_1}^{R+A_2} \frac{(\psi^A)^2}{r_H} dr_H + \int_{A_2}^{R+A_1} \frac{(\psi^H)^2}{r_A} dr_A \right] \quad (6)$$

ist [3]; [12]. Das Quadrat der Wellenfunktion gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeits – Dichte des Elektrons an, und so ist zu beachten, dass die Energie  $E$  sich auf die Flächeneinheit  $1 \text{ cm}^2$  bezieht. Da die realen Flächen, auf denen die Elektronen die Atomkerne umkreisen, viel kleiner und beim Donor und beim Akzeptor verschieden sind, müssen bei der endgültigen Berechnung in den Integralen des Donors und des Akzeptors in der Gleichung (6) noch die realen Energieflächen  $4\pi a_{0A}^2$  und  $4\pi a_{0H}^2$  als zusätzliche Faktoren berücksichtigt werden (s. Abschn. 2.1.2.). Somit ergibt sich als Gesamtenergie, die in der Wasserstoffbrückenbindung enthalten ist,

$$F = \frac{7e_0^2}{R} - e_0^2 \cdot \left[ 4\pi a_{0A}^2 \int_{A_1}^{R+A_2} \frac{(\psi^A)^2}{r_H} dr_H + 4\pi a_{0H}^2 \int_{A_2}^{R+A_1} \frac{(\psi^H)^2}{r_A} dr_A \right] \quad (7)$$

Die Energie  $F$  ist vom Abstand  $R$  zwischen Donor und Akzeptor sowie von der Wellenfunktion  $\psi^A$  des Akzeptors und von der Wellenfunktion  $\psi^H$  des Donors abhängig. Das Minimum der Funktion  $F = F(R)$  ist die Bindungsenergie der stabilen Wasserstoffbrückenbindung.

### 2.1.1. Normierung der Wellenfunktionen $\psi^A$ und $\psi^H$

#### 2.1.1.1. Wasserstoff im Grundzustand (1s)

Die Wellenfunktion des Wasserstoffs im Grundzustand ist [4]

$$\psi^{H_1} = K_{H_1} \cdot e^{-\frac{r_H}{r_0}}$$

Da das durch die Wellenfunktion repräsentierte Elektron sicher irgendwo anzutreffen ist, muss als Normierungsbedingung gelten

$$\int_0^{4\pi} \int_0^{00} \psi^2 r_H^2 d\Omega dr_H = 1$$

$$4\pi \int_0^{00} \psi^2 r_H^2 dr_H = K_{H_1}^2 \cdot 4\pi \int_0^{00} e^{-\frac{2r_H}{r_0}} r_H^2 dr_H = K_{H_1}^2 \cdot 4\pi \cdot \frac{r_0^3}{4} = 1$$

woraus folgt

$$K_{H_1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left( \frac{1}{r_0} \right)^{\frac{3}{2}} = 1.470531 \times 10^{12} \text{ cm}^{-\frac{3}{2}} \quad (8)$$

### 2.1.1.2. Wasserstoff im angeregten Zustand (2p)

Die Wellenfunktion des Wasserstoffs im Zustand 2p ist

$$\psi^{H_2} = K_{H_2} \cdot \frac{r_H}{r_0} \cdot e^{-\frac{r_H}{2r_0}}$$

Da das durch die Wellenfunktion repräsentierte Elektron sicher irgendwo anzutreffen ist, muss als Normierungsbedingung gelten

$$\int_0^{4\pi} \int_0^{00} \psi^2 r_H^2 d\Omega dr_H = 1$$

$$4\pi \int_0^{00} \psi^2 r_H^2 dr_H = K_{H_2}^2 \cdot \frac{4\pi}{r_0^2} \int_0^{00} e^{-\frac{r_H}{r_0}} r_H^4 dr_H = K_{H_2}^2 \cdot 96\pi \cdot r_0^3 = 1$$

woraus folgt

$$K_{H_2} = \frac{1}{\sqrt{96\pi}} \cdot \left(\frac{1}{r_0}\right)^{\frac{3}{2}} = 0.1501 \times 10^{12} \text{ cm}^{-\frac{3}{2}} \quad (9)$$

### 2.1.1.3. Akzeptor im Grundzustand

Wegen gleicher Orbitale (Wasserstoff im angeregten Zustand 2p und Akzeptor im Grundzustand 2p) sind die Wellenfunktionen für das Wasserstoffelektron im angeregten Zustand 2p und für das einsame Akzeptorelektron im Grundzustand 2p gleich; damit sind auch die Normierungskonstanten gleich:

$$K_A = K_{H_2} = 0.1501 \times 10^{12} \text{ cm}^{-\frac{3}{2}}$$

## 2.1.2. Darstellung der Energieflächen

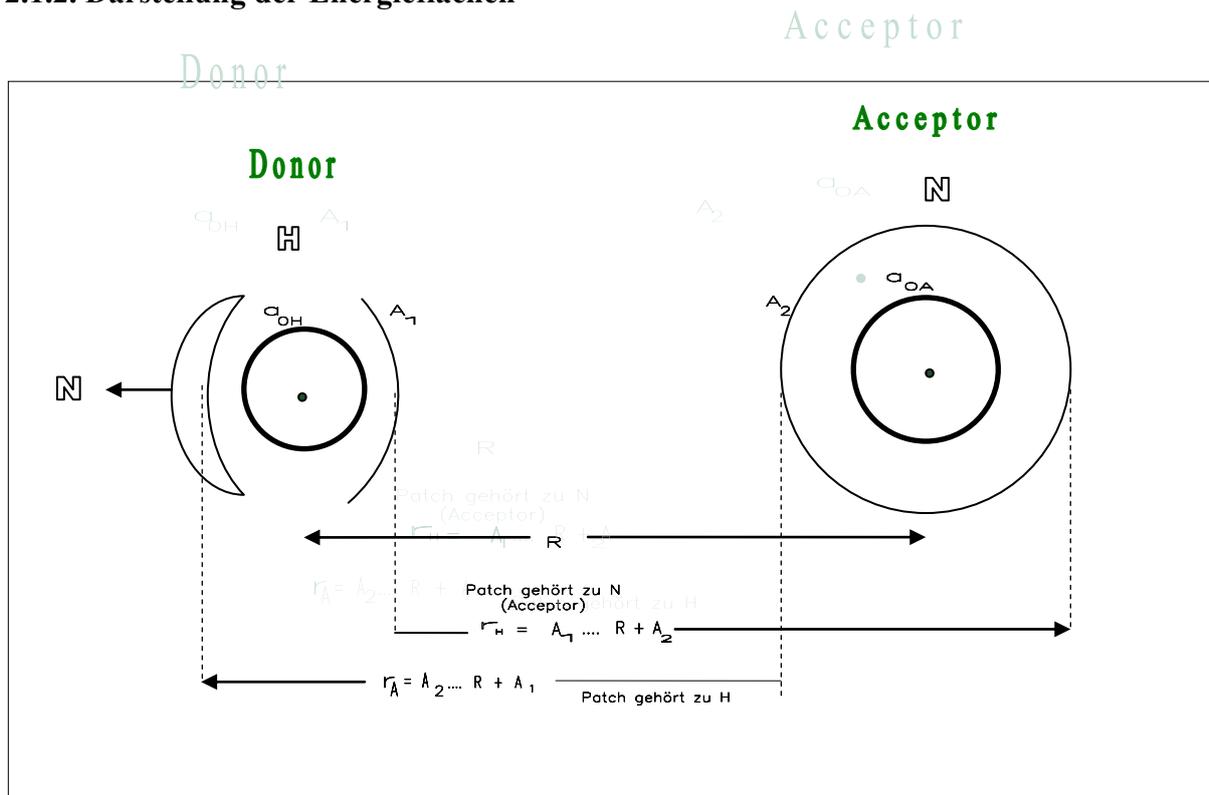


Bild 6: Wasserstoffbrückenbindung N-H-----N :

Die Ladungsdichte - Sichel entsteht wegen der Ladungspolarisierung durch den elektronegativen Stickstoff der Donorgruppe.

Veranschaulichung der Integrationsbereiche bei Variante 1 (Patchelektron gehört zum Akzeptor) und bei Variante 2 (Patchelektron gehört zum Wasserstoff).

Während beim Donor die Größe  $A_1$  einfach dem Radius des Wasserstoffatoms entspricht und nur noch von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängig ist, ist es beim Akzeptor insofern etwas komplizierter, als wir diesen als einen *nur mit der Elementarladung* geladenen positiven Körper ansehen (Atomkern mit der Kernladungszahl  $Z$  und  $Z - 1$  Elektronen), in dessen Zentralfeld sich ein einsames Elektron bewegt. Wenn also der Akzeptor als ein felderzeugender Körper mit der „Kernladungszahl“ 1 angesehen wird, so muss man dann auch den Radius dieses von dem Patchelektron umkreisten Zentralkörpers ansetzen mit

$$A_2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e e_0^2}$$

Dieser (fiktive) Radius des Akzeptoratoms ist also gleich dem mit  $n^2$  multiplizierten *Bohrschen* Radius, und es ergibt sich mit  $n=2$  der Wert  $A_2 = 2.112 \times 10^{-8} \text{ cm}$ .

Die Gleichung (5) liefert eine *Energiedichte*. Deshalb muss diese Gleichung noch mit der Fläche  $4 \pi a_0^2$  multipliziert werden, das ist die Fläche, die das Elektron einnimmt, also die Fläche mit dem Radius  $a_0$ , mit dem das Elektron den Atomkern umkreist. In der Literatur findet man die Angaben für  $a_0$  bei Stickstoff  $0.788 \times 10^{-8} \text{ cm}$  und bei Wasserstoff  $0.559 \times 10^{-8} \text{ cm}$ .

Da mit diesen Angaben aber offenbar die Radien der äußersten Atomhüllen gemeint sind, müssen wir hier dem Umstand Rechnung tragen, dass die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Patchelektrons nicht am äußersten Atomrand, sondern darunter liegt. Aus diesem Grund benutzen wir als Atomradien folgende Werte:

$a_{0A} = 0.3545 \times 10^{-8} \text{ cm}$  für Stickstoff,  $a_{0H} = 0.18 \times 10^{-8} \text{ cm}$  für Wasserstoff im Grundzustand und  $a_{0H2} = 0.4 \times 10^{-8} \text{ cm}$  für Wasserstoff im Zustand 2p.<sup>2</sup>

*In den folgenden Untersuchungen werden (bis einschließlich Abschnitt 2.4.3.) Auszüge aus „Tumour Physics“ [25] verwendet.*

Was geschieht nun, wenn der Donor der neu entstehenden Wasserstoffbrückenbindung an einer bestimmten Replikations- Position infolge Basenkonkurrenz ein hohes Energieniveau erreicht hat? Jetzt müssen wir die Bindeenergien berechnen und vergleichen, wie groß diese bei gleichen und bei verschiedenen Energiezuständen der beiden Basenpartner sind.

Wir berechnen die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrückenbindung nach Gleichung (5) :

$$E = -e_0^2 \cdot \left[ \int_{A_1}^{R+A_2} \frac{(\psi^A)^2}{r_H} dr_H + \int_{A_2}^{R+A_1} \frac{(\psi^H)^2}{r_A} dr_A \right]$$

$e_0$  Elementarladung

$\psi^A$  Wellenfunktion des Acceptors der Wasserstoffbrückenbindung

$\psi^H$  Wellenfunktion des Donors der Wasserstoffbrückenbindung

$R$  Entfernung der beiden Partner

$A_1$  und  $A_2$  Annäherungsgrenzen des einsamen Elektrons an die beiden Partner

$r_H, r_A$  Entfernung des einsamen Elektrons vom Donor bzw. vom Acceptor

Wir berechnen diese Gleichung einmal für den Fall, dass beide Partner (Akzeptor A und Donor H) sich im energetischen Grundzustand befinden und für den Fall, dass der Donor H sich im erregten Zustand und der Akzeptor A sich im Grundzustand befindet.

### 2.1.3. Berechnung der Bindeenergie, wenn beide Partner sich im Grundzustand befinden

Der Donor besitzt die Energiestufe 1s, und der Akzeptor besitzt die Energiestufe 2p. Die Wellenfunktionen des Donors und des Akzeptors lauten [4]

$$\psi^{H_1} = K_{H_1} \cdot e^{-\frac{r_H}{r_0}} \quad \text{Wellenfunktion des Donors}$$

$$\psi^A = K_A \cdot \frac{r_A}{r_0} \cdot e^{-\frac{r_A}{2r_0}} \quad \text{Wellenfunktion des Akzeptors}$$

<sup>2</sup> Entscheidend für die Festlegung dieser etwas willkürlich aussehenden Werte waren die damit erzielten Rechenergebnisse für die Bindungsenergien, die nach Umrechnung in Molenergien annähernd übereinstimmen mit praktischen Werten.

$r_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e_0^2}$  ist bei beiden Funktionen gleich groß<sup>3</sup>, weil wir vereinfachend annehmen,

dass sich das einsame Elektron in beiden Berechnungsvarianten in einem Zentralfeld der Ladung  $e_0$  bewegt.  $K_H$  und  $K_A$  sind Normierungskonstanten. Aus Gl. (5) erhalten wir für die Bindungsenergie, wenn sich beide Partner im Grundzustand befinden:

$$E_g = -e_0^2 K_A^2 \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot \int_{A_{1G}}^{R_{2PG}} \frac{(R-r_H)^2 e^{-\frac{R-r_H}{r_0}}}{r_H} dr_H - e_0^2 K_{H_1}^2 \cdot \int_{A_{2G}}^{R_{1PG}} \frac{e^{-2\frac{R-r_A}{r_0}}}{r_A} dr_A$$

Die Indizes  $g$  und  $G$  bedeuten, dass sich beide Partner im Grundzustand befinden.

Das erste der beiden Integrale,  $c_{G1}$ , wird in drei Einzelintegrale zerlegt:

$$c_{G11} = R^2 e^{-\frac{R}{r_0}} \int \frac{e^{-\frac{r_H}{r_0}}}{r_H} dr_H$$

$$c_{G12} = e^{-\frac{R}{r_0}} \int \frac{r_H^2 e^{-\frac{r_H}{r_0}}}{r_H} dr_H$$

$$c_{G13} = -2 \operatorname{Re} \int e^{-\frac{R}{r_0}} e^{-\frac{r_H}{r_0}} dr_H$$

wo der Übersichtlichkeit halber die Grenzen weggelassen wurden. Die Berechnung dieser Teilintegrale ergibt, wenn man die Grenzen wieder einsetzt und für

$$R + A_{1G} = R_{1PG}$$

$$R + A_{2G} = R_{2PG}$$

setzt,

$$c_{G11} = R^2 e^{-\frac{R}{r_0}} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n n! r_0^n} \left[ R_{2PG}^n - (A_{1G})^n \right] + \ln \frac{R_{2PG}}{A_{1G}} \right\}$$

$$c_{G12} = e^{-\frac{R}{r_0}} \left[ e^{-\frac{R_{2PG}}{r_0}} (r_0 R_{2PG} - r_0^2) - e^{-\frac{A_{1G}}{r_0}} (r_0 A_{1G} - r_0^2) \right]$$

$$c_{G13} = -2R \cdot e^{-\frac{R}{r_0}} r_0 \left[ e^{-\frac{1}{r_0} R_{2PG}} - e^{-\frac{1}{r_0} A_{1G}} \right]$$

Das zweite der beiden Integrale ergibt

<sup>3</sup>  $r_0$  = Bohrscher Radius,  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $m_e$  = Elektronenmasse

$$c_{G2} = e^{-\frac{2R}{r_0}} \left\{ \sum_{n=1}^{00} \frac{2^n}{n n! r_0^n} \left[ R_{1PG}^n - (A_{2G})^n \right] + \ln \frac{R_{1PG}}{A_{2G}} \right\}$$

Diese Teilintegrale lassen sich mit den Parametern  $A_{1G}, A_{2G}, r_0$  als Funktionen von R berechnen, und man erhält

$$E_g = -e_0^2 K_A^2 \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot (c_{G11} + c_{G12} + c_{G13}) - e_0^2 K_H^2 \cdot c_{G2} \quad (10)$$

Bei der Gleichung (10) handelt es sich um eine *Energiedichte*. Man muss also die beiden Glieder der Gl.(10) noch mit den realen Oberflächen des Donor – bzw. Akzeptoratoms multiplizieren. Da das linke Glied in der Gl. (10) die wellenmechanische Energiedichte ist, die das Akzeptoratom umsetzt, muss dieses mit  $4\pi a_{0A}^2$  multipliziert werden. Da das rechte Glied die wellenmechanische Energiedichte ist, die das Wasserstoffatom umsetzt, muss dieses mit  $4\pi a_{0H}^2$  multipliziert werden, um auf die wirklichen wellenmechanischen Energieumsätze zu kommen.

Bei großer Annäherung des Donors und des Akzeptors ( $R < 1.8 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ), also beim Entstehen der Wasserstoffbrückenbindung, vereinigen sich die Elektronenschalen des Donors und des Akzeptors zu einer einzigen, beide Kerne umschließenden Elektronenhülle, so dass noch die Coulombsche Energie zu berücksichtigen ist, die sich aus der Abstoßung der beiden Kerne ergibt und die von R abhängt. Der Energiebetrag

$$F_G = \frac{7e_0^2}{R} - e_0^2 K_A^2 a_{0A}^2 \cdot \frac{4\pi}{r_0^2} \cdot (c_{G11} + c_{G12} + c_{G13}) - e_0^2 K_H^2 a_{0H}^2 \cdot 4\pi \cdot c_{G2} \quad (11)$$

steckt also in der Wasserstoffbrückenbindung, ist somit von R abhängig und setzt sich aus Abstoßungs- und Anziehungsenergie zusammen. Da der Kurvenverlauf  $F_G(R)$  ein Minimum aufweist, tritt dort eine Energie auf, die nicht kleiner werden kann. Sie ist negativ, ist also *freiwerdende Bindungsenergie*, die bei der Bindung der beiden Partner entsteht, und die aufgewendet werden muss, um die beiden Partner wieder zu trennen.

Unter Verwendung der Parameter

$$K_{H1} = 1.47053 \times 10^{12} \text{ cm}^{-\frac{3}{2}}$$

$$K_A = 0.1501 \times 10^{12} \text{ cm}^{-\frac{3}{2}}$$

$$A_{1G} = 0.528 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$A_{2G} = 2.112 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$a_{0H} = 0.18 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$a_{0A} = 0.3545 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

ergibt sich der Kurvenverlauf  $F_G(R)$  (in Bild 7 rot dargestellt).

### 2.1.4. Berechnung der Bindeenergie, wenn sich der Akzeptor im Grundzustand und der Wasserstoff im angeregten Zustand 2p befindet

Der Donor besitzt die Energiestufe 2p, und der Akzeptor besitzt die Energiestufe 2p.  
Die Wellenfunktion des Donors und des Akzeptors lauten

$$\psi^{H_2} = K_{H_2} \cdot \frac{r_H}{r_0} \cdot e^{-\frac{r_H}{2r_0}} \quad \text{Wellenfunktion des Donors}$$

$$\psi^A = K_A \cdot \frac{r_A}{r_0} \cdot e^{-\frac{r_A}{2r_0}} \quad \text{Wellenfunktion des Akzeptors}$$

$r_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e_0^2}$  ist bei beiden Funktionen gleich groß, weil wir vereinfachend annehmen,

dass sich das einsame Elektron in beiden Berechnungsvarianten in einem Zentralfeld der Ladung  $e_0$  bewegt.  $K_{H_2}$  und  $K_A$  sind Normierungskonstanten. Wir erhalten für die Bindeenergie, wenn sich Donor und Akzeptor in verschiedenen Energiezuständen befinden:

$$E_v = -e_0^2 K_A^2 \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot \int_{A_{1V}}^{R_{2pV}} \frac{(R-r_H)^2 e^{-\frac{R-r_H}{r_0}}}{r_H} dr_H - e_0^2 K_{H_2}^2 \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot \int_{A_{2V}}^{R_{1pV}} \frac{(R-r_A)^2 e^{-\frac{R-r_A}{r_0}}}{r_A} dr_A$$

Die Indizes  $v$  und  $V$  bedeuten, dass sich Donor und Akzeptor in verschiedenen Energiestufen befinden.

Die beiden Integrale  $c_{V1}$  und  $c_{V2}$  werden genau so berechnet wie das Integral

$c_{G1} = c_{G11} + c_{G12} + c_{G13}$ , nur dass hier andere Grenzen einzusetzen sind:

$$c_{V11} = R^2 e^{-\frac{R}{r_0}} \left\{ \sum_{n=1}^{00} \frac{1}{n n! r_0^n} \left[ R_{2pV}^n - (A_{1V})^n \right] + \ln \frac{R_{2pV}}{A_{1V}} \right\}$$

$$c_{V21} = R^2 e^{-\frac{R}{r_0}} \left\{ \sum_{n=1}^{00} \frac{1}{n n! r_0^n} \left[ R_{1pV}^n - (A_{2V})^n \right] + \ln \frac{R_{1pV}}{A_{2V}} \right\}$$

$$c_{V12} = e^{-\frac{R}{r_0}} \left[ e^{\frac{R_{2pV}}{r_0}} (r_0 R_{2pV} - r_0^2) - e^{\frac{A_{1V}}{r_0}} (r_0 A_{1V} - r_0^2) \right]$$

$$c_{V22} = e^{-\frac{R}{r_0}} \left[ e^{\frac{R_{1pV}}{r_0}} (r_0 R_{1pV} - r_0^2) - e^{\frac{A_{2V}}{r_0}} (r_0 A_{2V} - r_0^2) \right]$$

$$c_{V13} = -2R \cdot e^{-\frac{R}{r_0}} r_0 \left[ e^{\frac{1}{r_0} R_{2pV}} - e^{\frac{1}{r_0} A_{1V}} \right]$$

$$c_{V23} = -2R \cdot e^{-\frac{R}{r_0}} r_0 \left[ e^{\frac{1}{r_0} R_{1pV}} - e^{\frac{1}{r_0} A_{2V}} \right]$$

$$R_{1pV} = R + A_{1V}$$

$$R_{2pV} = R + A_{2V}$$

Diese Teilintegrale lassen sich mit den Parametern  $A_{1V}$ ,  $A_{2V}$ ,  $r_0$  als Funktionen von  $R$  berechnen, und man erhält

$$E_v = -e_0^2 K_A^2 \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot (c_{V11} + c_{V12} + c_{V13}) - e_0^2 K_{H_2}^2 \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot (c_{V21} + c_{V22} + c_{V23}) \quad (12)$$

Bei der Gleichung (12) handelt es sich um eine Energiedichte, und es gilt dasselbe, was bei der Gl. (10) bereits erörtert wurde. An die Stelle von  $a_{0H}$  tritt aber der durch den erregten Wasserstoff veränderte Wert  $a_{0H2}$ . Bei großer Annäherung der Kerne des Donors und des Akzeptors ist noch die Coulombsche Energie zu berücksichtigen, die sich aus der Abstoßung der beiden Kerne ergibt und die von R abhängt. Der Energiebetrag

$$F_V = \frac{7e_0^2}{R} - e_0^2 K_A^2 a_{oA}^2 \cdot \frac{4\pi}{r_0^2} \cdot (c_{V11} + c_{V12} + c_{V13}) - e_0^2 K_{H2}^2 a_{oH2}^2 \cdot \frac{4\pi}{r_0^2} \cdot (c_{V21} + c_{V22} + c_{V23}) \quad (13)$$

steckt also in der Wasserstoffbrückenbindung, ist somit von R abhängig und setzt sich aus Abstoßungs- und Anziehungsenergie zusammen. Da der Kurvenverlauf  $F_V(R)$  ein Minimum aufweist, tritt dort eine Energie auf, die nicht kleiner werden kann. Sie ist negativ, ist also *freiwerdende Bindungsenergie*, die bei der Bindung der beiden Partner entsteht, und die aufgewendet werden muss, um die beiden Partner wieder zu trennen.

Unter Verwendung der Parameter

$$\begin{aligned} K_{H2} &= 0.1501 \times 10^{12} \text{ cm}^{\frac{3}{2}} \\ K_A &= 0.1501 \times 10^{12} \text{ cm}^{\frac{3}{2}} \\ A_V &= 2.112 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ A_{2V} &= 2.112 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ a_{oH2} &= 0.4 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ a_{oA} &= 0.3545 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned} \quad (14)$$

ergibt sich der Kurvenverlauf  $F_V(R)$  (in Bild 7 blau dargestellt).<sup>4</sup>

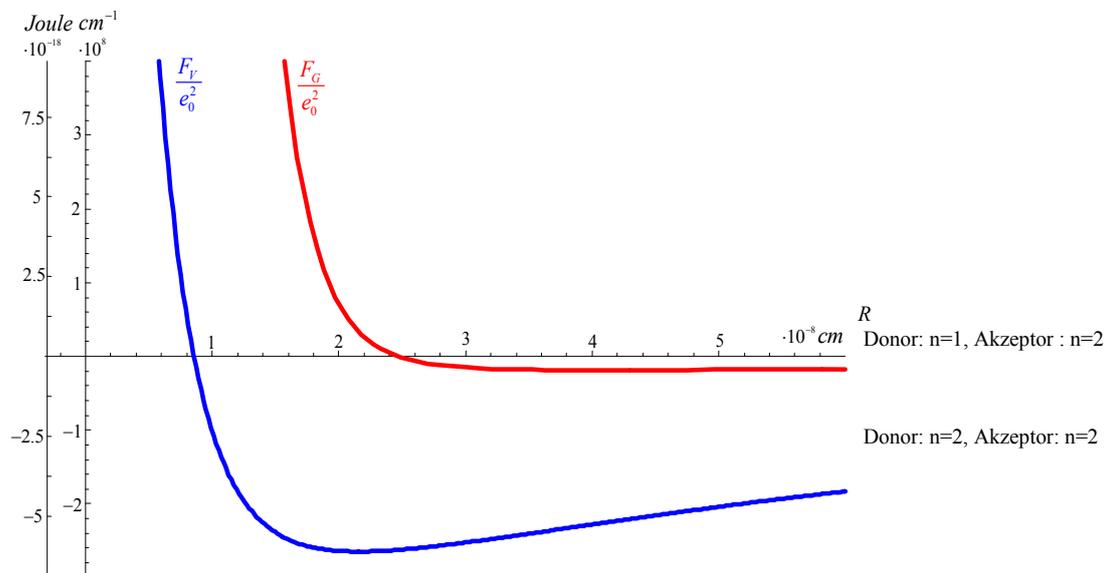


Bild 7: Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindung C/G in Abhängigkeit vom Abstand R beider Partner. Rote Kurve: Beide Partner im Grundzustand. Blaue Kurve: Donor: Erregter Zustand, Akzeptor: Grundzustand Aus „*Tumour Physics*“ [25]

<sup>4</sup> Die beiden Graphen in Bild 7 wurden aus den beiden Gleichungen (11) und (13) in der TU Dresden, Fakultät f. Mathematik u. Naturwissensch. mit Hilfe der Software Mathematica berechnet.

## 2.2. Falschpaarung durch Basenkonkurrenz bei tautomeren Basenpaaren

Die in den beiden Kurven dargestellten Bindungsenergien haben ihre Minima im Negativen, denn sie sind die beim Bindungsvorgang frei werdenden (negativen) Energien, wobei sich naturgemäß der Extremwert einstellt; diese Energien müssten aufgewendet werden, um die beiden Partner der Wasserstoffbrückenbindung wieder zu trennen. *Es ist offensichtlich, dass durch die große negative Bindungsenergie, wie sie in der blauen Kurve am Minimum auftritt, eine veränderte DNA – Geometrie oder eine Falschpaarung nicht ohne weiteres aufgetrennt und repariert werden kann.*

Eine Veränderung der Geometrie der Wasserstoffbrückenbindung oder eine Falschpaarung tritt in folgendem Fall ein:

Durch ein Mutagen (z. B. elektromagnetische Strahlung) wird das Basenpaar T/A in das tautomere Basenpaar T\*/A\* verwandelt. Beim Replikationsvorgang bildet sich daraus vorzugsweise das Basenpaar T\*/G. (Ebenso werden bei der Replikation die tautomeren Basenpaare A\*/T\*, C\*/G\*, G\*/C\* durch die Basenpaare A\*/C, C\*/A bzw. G\*/T ersetzt [1], [5]). Hat sich also infolge einer Strahlungseinwirkung ein Sequenzabschnitt geändert von ursprünglich

C C C C C C T (cod. Strang)	in den Sequenzabschnitt	C C C C C C T* (cod. Strang)
: : : : : :		: : : : : :
G G G G G G A (compl. Strang)		G G G G G G A* (compl. Strang)

so wird bei der Replikation des geänderten Sequenzabschnittes die Sequenz

C C C C C C T* (cod. Strang)
: : : : : :
G G G G G G G (compl. Strang)

entstehen, mit (durch Basenkonkurrenz entsprechend Gl.[2]) sprunghaft angestiegener Energie der 7. Wasserstoffbrückenbindung in Replikationsrichtung (von links nach rechts); s. Abschnitt 1.3.

Der DNA-Reparaturmechanismus erkennt nach dieser Replikation zwar die „ungewohnte“ Geometrie des Basenpaares T\*/G, kann aber die Wasserstoffbrückenbindung wegen der zu hohen Bindungsenergie an der 7. Replikationsstelle ( $\eta = 4 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$  vorausgesetzt) nicht auflösen, weil dort der Donor des konkurrierenden Basenbausteins die Energiestufe  $n=2$  erreicht hat und somit die blaue Kurve in Bild 7 anzuwenden ist. Damit ist die durch Basenkonkurrenz verursachte Mutation irreparabel. Bei der nächsten Replikation entsteht dann die „vollkommen“ falsche Sequenz

C C C C C C C (cod. Strang)
: : : : : :
G G G G G G G (compl. Strang)

welche wieder überall eine „geordnete“ Geometrie aufweist und deshalb vom DNA-Reparaturmechanismus gar nicht erst versucht wird zu reparieren.

Ist an der Replikationsstelle die Plasmaviskosität sehr niedrig, so ergibt die Gleichung 2 mit z. B.  $\eta = 1.65 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$  die Abschaltung des DNA-Reparaturmechanismus schon nach der Replikation der 4. Basenstelle bei dieser monotonen Sequenz, so dass aus der ursprünglichen Sequenz

C C C T (cod. Strang)
: : : :
G G G A (kompl. Strang)

bei einer Mutation an der 4. Basenstelle nach zwei Replikationen die „vollkommen“ falsche Sequenz

C C C C (cod. Strang)
: : : :
G G G G (kompl. Strang)

entsteht.

### 2.3. Abklingzeit der Basenkonkurrenz - Energie

Die Energie der an der  $k$ . Replikationsstelle ankommenden konkurrierenden Basenbausteine wird natürlich nicht bei allen die gleiche sein, denn die einzelnen Basenbausteine werden vor der ersten Basenstelle durch Zusammenstöße mit den Partikeln des Zytoplasmas verschieden gebremst. Also werden einzelne (dGTP) mehr, andere weniger Bewegungsenergie besitzen als der berechnete Mittelwert  $T_k$ , bei dessen Berechnung davon ausgegangen wurde, dass das Zytoplasma eine vollkommen homogene Substanz ist.

Die Abklingzeit ist so groß, wie sie bei kollektiven Erregungszuständen auftritt. Für die Abklingzeit werden in der Literatur [6], [7], [8], [9], [10] auf atomarer Ebene Werte zwischen  $10^{-12}$  und  $10^{-9}$  s angegeben. Bei *kollektiven* Erregungszuständen, wo also nicht nur ein einzelnes Atom, sondern *alle* Atome eines oder mehrerer Nucleotide der DNA in einem elektrischen Feld angeregt wurden, sind die Abklingzeiten jedoch bedeutend größer, sogar größer als Mikrosekunden. Wir nehmen einmal an, dass sie  $60 \mu\text{s}$  betrage. Kommen z.B. an der  $k$ . Stelle 20 (dGTP) mit der mittleren Energie  $T_k$  an, dann wird nach der 3 – fachen Relaxationszeit noch

$$\frac{20}{e^3} \approx 1 \quad \text{Basenbaustein (dGTP)}$$

die hohe Energie  $T_k$  besitzen. Die 3 – fache Relaxationszeit  $3 \times 60 \mu\text{s} = 1.8 \times 10^{-4}$  s entspricht (bei einer Replikationsgeschwindigkeit von 500 Bp/s) 9 % der Replikationszeit, die bis zur Replikation des nächsten Basenpaares vergeht. Wirkt in dieser Zeit der DNA-Reparaturmechanismus, wird dieser außer Betrieb gesetzt, weil gerade in dieser Zeit der hohe Energiezustand des im Konkurrenzlauf übrig gebliebenen (dGTP) - Donors die Bindeenergie der Wasserstoffbrückenbindung stark ansteigen lässt.

*Bei einer größeren Abklingzeit ist die Zeitspanne, in welcher der DNA-Reparaturmechanismus nicht wirken kann, entsprechend größer.*

Ist die Replikationsgeschwindigkeit viel kleiner, sagen wir 50 Bp/s, dann ist die Replikationszeit (im Verhältnis zu der Zeit, in der die Donorenenergie sehr hoch ist) so groß, dass dem DNA-Reparaturmechanismus noch genügend Zeit bleibt, die nach der Abklingzeit wieder normalen Bindungsenergien zu überwinden.

Es ist anzunehmen, dass die Replikationsgeschwindigkeit im Verlaufe der Entknäuelung der DNA schwankt, so dass es durchaus sein kann, dass an manchen Replikationsstellen die Geschwindigkeit 50 Bp/s, an anderen Replikationsstellen 500 Bp/s beträgt. Man kann sich vorstellen, dass an den Stellen des DNA – Knäuels, an denen die einzelnen DNA – Segmente „schlecht verpackt“ sind, also wahrscheinlich an den außen liegenden Flächen der verpackten DNA, die Entknotung der miteinander verschlungenen DNA – Solenoide *nur kurze Zeit* in Anspruch nimmt und somit die Replikationszeit zwischen 2 Replikationspositionen im Verhältnis zur Abklingzeit der Donorenenergie nicht zu groß ist, so dass dort (an der  $k$ . Stelle einer monotonen Sequenz) die *Abschaltung des DNA-Reparaturmechanismus* stattfindet und dadurch Mutationen nicht repariert werden. Damit hat man eine Erklärung für das Auftreten sog. „*hot spots*“, also für das Auftreten von Stellen in der DNA, in denen Mutationen nicht repariert werden. Unsere Ausführungen beziehen sich auf den letztgenannten Fall, also auf Stellen großer Replikationsgeschwindigkeit.

### 2.4. Entstehung, Vererbung und Löschung eines „Gedächtnisses“ vorgeschädigter DNA

#### 2.4.1. Entstehung

Die Erfahrung zeigt manchmal, dass Mutagene, z. B. Bestrahlung, erst nach vielen Jahren zu Krebs führen. Um eine Erklärung für dieses Speicher- Phänomen zu finden, lenken wir unsere

Aufmerksamkeit zu dem im Abschnitt 2.2. beschriebenen Erscheinungsbild der gestörten DNA – Geometrie:

Infolge eines Mutagens (z. B. elektromagnetische Strahlung) ändert sich das Basenpaar T/A in das Basenpaar T\*/A\*. Während der Replikation entsteht daraus vorzugsweise das Basenpaar T\*/G. Der DNA-Reparaturmechanismus repariert das Paar T\*/G wegen dessen gestörter Geometrie, so dass sich das Paar T\*/G wieder in das Basenpaar T\*/A\* zurück verwandelt.

Der DNA – Mutterstrang, in dem das tautomere Basenpaar entstanden ist, überlebt jede Replikation, und der DNA-Reparaturmechanismus repariert das Paar T\*/G mit der gestörten Geometrie in das „ordentliche“ Paar T\*/A\* nach jeder Replikation.

Diese Reparatur von T\*/G nach T\*/A\* gelingt in der Sequenz  $\begin{matrix} CCCT^* \\ GGGG \end{matrix}$  jedoch nur, wenn die

Viskosität des Zytoplasmas groß genug ist. Sobald sie zu klein wird, findet wegen der Basenkonkurrenz keine Reparatur mehr statt. Somit wirkt der Reparaturmechanismus irgendetwann in einem älteren Individuum nicht mehr, und aus dem Basenpaar T\*/A\* entsteht das „perfekt falsche“ Basenpaar C/G nach zwei Replikationen, weil der DNA – Mutterstrang noch überlebt hat. Man kann diese Gedächtnis – Funktion für mutagene Einflüsse (z. B. intensive Sonnenbestrahlung) etwas wissenschaftlicher als „genetisches Falschpaarungs – Potenzial“ bezeichnen.

Es wird nun aber auch im Falle einer normalen Plasma – Viskosität (wenn auch nur in den selten vorkommenden langen monotonen Sequenzen CCCCCC) das „perfekt falsche“ Paar C/G aus dem Paar T\*/A\* entstehen. Somit werden mit zunehmendem Alter des Individuums nach und nach irreparable DNA – Veränderungen sich als Alterung des Individuums darstellen und schließlich zum Tod desselben führen. Daraus kann geschlossen werden, dass eine unzureichende, sehr kleine Zellviskosität die Ursache für ein schnelleres Altern sein kann.

### 2.4.2. Vererbung

Bei der Vererbung überlebt das „genetische Falschpaarungs – Potenzial“ in den Nachkommen, weil der DNA – Mutterstrang, in welchem das tautomere Basenpaar entstanden ist, ebenfalls übergeben wird. Bei den Nachkommen kann die „perfekt falsche“ Basenpaarung offensichtlich nur dann stattfinden, wenn die Zellviskosität abnimmt. So kann angenommen werden, dass das genetische Potenzial für eine gewisse Alterungs – Geschwindigkeit von den Eltern zu den Nachkommen übertragen wird.

Die Auswirkung des genetischen Falschpaarungs – Potenzials wird offenbar nicht allein durch eine herabgesetzte Zytoplasma – Viskosität, sondern auch durch eine höhere Replikationsgeschwindigkeit provoziert.

### 2.4.3. Löschung

Eine Löschung des „genetischen Falschpaarungs – Potenzial“ kann offenbar nur gelingen, wenn das Auffinden tautomerer Basenpaare möglich und deren Umwandlung in normale Basenpaare möglich wäre.

*Zusammenfassung der in 2.2 – 2.4. untersuchten Falschpaarungen:*

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich also, dass die Ausschaltung des DNA-Reparaturmechanismus stattfindet

- bei normaler *Plasmaviskosität* erst nach der Replikation einer durch eine Mutation entstehenden siebenstelligen monotonen Sequenz CCCCCC

- bei *sehr niedriger Plasmaviskosität* schon nach der Replikation einer durch eine Mutation entstehenden vierstelligen monotonen Sequenz CCCC

Die langen siebenstelligen monotonen Sequenzen sind nun aber im Genom eines Individuums viel seltener anzutreffen als die kurzen monotonen Sequenzen. Irreparable Mutationen, die bei normaler, hoher Plasmaviskosität erst nach langen monotonen Sequenzen auftreten, sind also weitaus seltener als irreparable Mutationen, die bei sehr niedriger Plasmaviskosität schon nach vierstelligen monotonen Sequenzen auftreten. Dadurch muss die Wahrscheinlichkeit der Krebsentstehung größer sein bei Individuen, deren Zellflüssigkeit eine zu niedrige Viskosität aufweist als bei Individuen, deren Zellflüssigkeit eine normale Viskosität besitzt. Die wenigen irreparablen Mutationen, welche bei einer normalen Viskosität im Genom auftreten und zu Änderungen der Proteinproduktion führen, dürften von dem betroffenen Individuum im Allgemeinen toleriert werden, können aber auch zur Alterungs - Geschwindigkeit beitragen.

*Sicherlich wäre es nützlich, das Zytoplasma von Krebspatienten zu untersuchen, um die Frage zu beantworten, ob die Viskosität dieses Zytoplasmas signifikant kleiner ist als die Viskosität des Zytoplasmas gesunder Menschen, in der Hoffnung, Erkenntnisse zu gewinnen über eine mögliche Verkleinerung der Mutationsanfälligkeit und Krebshäufigkeit durch vorsorgliche Vergrößerung von zu kleiner Plasmaviskosität.*

### **3. Auswirkung der Basenkonkurrenz auf die DNA – Struktur**

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, dass eine durch Basenkonkurrenz verursachte Mutation an einem Basenpaar nur dann stattfinden kann, wenn bei diesem Basenpaar Tautomerität vorlag. Diese kann durch verschiedene Ursachen hervorgerufen worden sein, wie zum Beispiel durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlen. Auf jeden Fall kann aber Tautomerität bei Basenpaaren durch Tunnelvorgänge hervorgerufen werden.

Es stellt sich nun heraus, dass bei der Basenkonkurrenz einer monotonen Sequenz eine Energie entsteht, die in den Tunnelbereich der Wasserstoffbrückenbindung hineinreicht, *so dass schon dort die Entstehung eines tautomeren Basenpaares aus einem normalen Basenpaar provoziert wird.*

Tautomerität entsteht, wenn das Proton in Bild 2 in die jeweils andere Seite der Wasserstoffbrückenbindung durch diese hindurch tunnelt.

*In den folgenden Untersuchungen werden korrigierte Auszüge aus „[Evolution and Mutation Physics](#)“ [26] verwendet.*

Ist die Energie der Basenkonkurrenz so groß, dass sie in den Tunnelbereich hineinreicht, dann reicht sie auch aus, um den Donor des folgenden konkurrierenden Basenbausteines in den höheren Energiezustand zu versetzen; dadurch wird die Bindungsenergie der durch Tunnelung entstandenen neuen Partner, die bei der Replikation des tautomeren Basenpaares entstehen, eine Zeit lang (Abklingzeit) so groß, dass der DNA – Reparaturmechanismus nicht wirken kann. Diese Problematik wird im Folgenden genauer untersucht:

Wir betrachten nur eine kleine Replikationseinheit (DNA-Fragment), weil diese eine größere Verteilung – Wahrscheinlichkeit der Basenanordnung aufweist als lange DNA – Sequenzen.

Nehmen wir nun an, dass der Elternstrang dieses Fragmentes die Sequenz CCCCCCTAAT enthält (s. Bild 8a). Dabei tritt an der 6. Replikations – Position eine hohe

Basenkonkurrenzenergie auf, die an der nächsten (jetzt noch nicht replizierten) Wasserstoffbrückenbindung A – T eine Tunnelung provoziert. Findet diese Tunnelung statt, so wird das Basenpaar A – T in das tautomere Basenpaar A\* - T\* verwandelt (s. Bild 8b). Kommt nun die Replikationsgabel an der nächsten Position, also an dem Basenpaar A\*-T\* an, so entsteht wegen der hohen Energie der konkurrierenden Basenbausteine dGTP das Basenpaar G – T\*. Die große Bewegungsenergie des dGTP wird bei der Entstehung der Bindung G – T\* in große Bindungsenergie umgewandelt [28]. Deshalb kann diese Bindung nicht durch den DNA-Reparaturmechanismus repariert werden (s. Bild 8c). Während der übernächsten Replikation entsteht dann daraus das „perfekt falsche“ Basenpaar G – C. So entsteht eine irreparable Mutation, und die monotone Sequenz verlängert sich um eine Stelle. Da ein Basenbaustein nur durch Zufall die hohe Energie erreichen kann, hängt die Wahrscheinlichkeit dieses Vorganges davon ab, wie oft ein bestimmter Baustein während der Basenverteilung in der Replikation in eine Konkurrenzsituation geraten kann. Hier tritt also das Problem der Verteilungs – Wahrscheinlichkeit auf (s. Abschnitt 5).

Es ist nun interessant, beides zu verbinden: 1. die Wahrscheinlichkeit des Tunnelvorganges, der das tautomere Basenpaar (A\*-T\* in Bild 8b) erzeugt, 2. Die Entstehungswahrscheinlichkeit einer Basenverteilung, die während der Replikation zu einer hohen Basenkonkurrenz – Energie führt. Dies wird in Abschnitt 6 behandelt.

Im Folgenden berechnen wir nacheinander die Tunnel – Wahrscheinlichkeit (Abschnitt 4) und die Verteilungs – Wahrscheinlichkeit (Abschnitt 5).

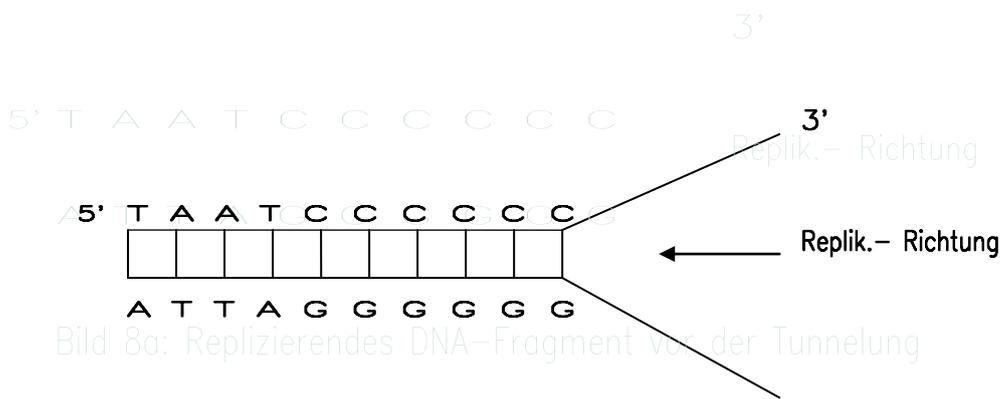


Bild 8a: Replizierendes DNA-Fragment vor der Tunnelung

Bild 8a: Replizierendes DNA-Fragment vor der Tunnelung

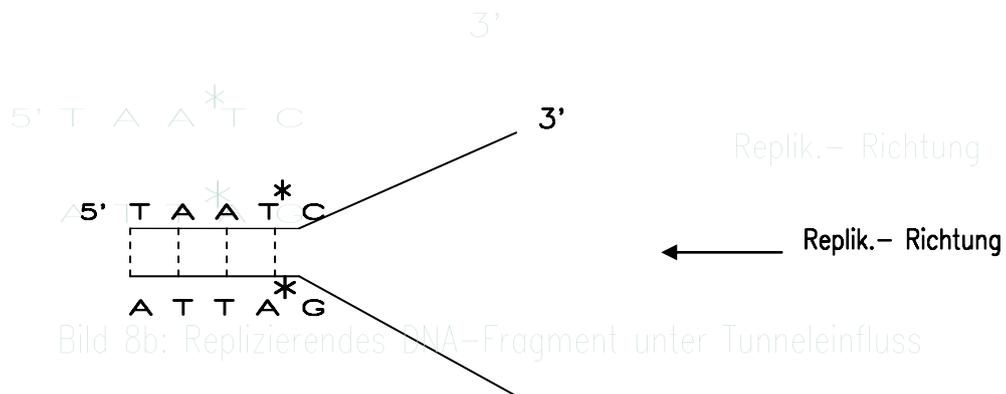


Bild 8b: Replizierendes DNA-Fragment unter Tunnelleinfluss

Bild 8b: Replizierendes DNA-Fragment unter Tunnelleinfluss

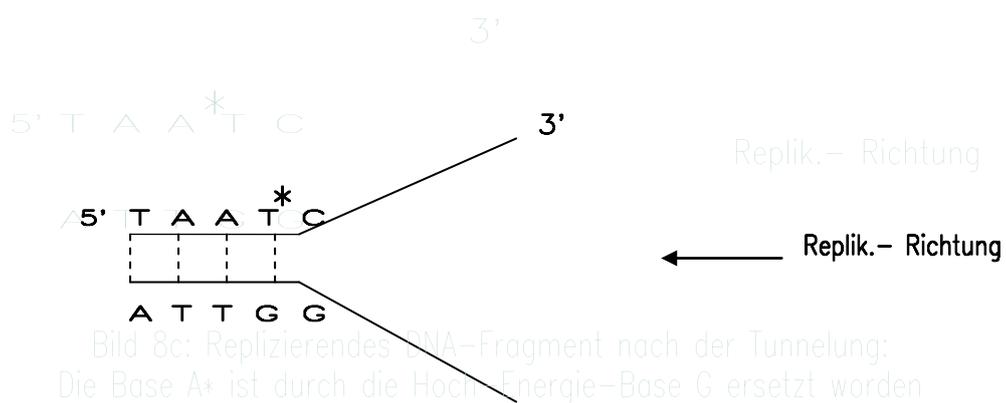


Bild 8c: Replizierendes DNA-Fragment nach der Tunnelung:  
Die Base A\* ist durch die Hoch-Energie-Base G ersetzt worden

Bild 8c: Replizierendes DNA-Fragment nach der Tunnelung:  
Die Base A\* ist durch die Hoch-Energie-Base G ersetzt worden

#### 4. Tunnelvorgänge in biologischen Wasserstoffbrückenbindungen

Bild 9 zeigt die beteiligten Energien, die Energie des Donors (des für die Tunnelung disponierten Protons) und die potenzielle Energie des Potenzialwalles in einer Wasserstoffbrückenbindung. Die Energie  $E_{k+1}$ , die zur Provokation eines Tunnelvorganges erforderlich ist, setzt sich zusammen aus der Energie des Grundzustandes  $-13.656 \text{ eV}$  und der Basenkonkurrenz – Energie  $T_k$ , die in Bild 8b bis zur Replikationsstufe 6 entsteht. Aus diesem Grunde ist die Länge der neuen monotonen Sequenz eine Position größer als die Position  $k$ , wo die Basenkonkurrenz – Energie in Übereinstimmung mit der Formel (2) (s.Abschnitt 1.2.)

$$T_k = k \left( \frac{e_0^2}{r_1} - \frac{e_0^2}{r_B} \right) - z \cdot \sqrt{\frac{e_0^2}{r_1} - \frac{e_0^2}{r_B}} \quad (2)$$

entsteht ( $e_0$  = Elementarladung,  $r_1$  = Abstand zwischen den komplementären Basen,  $z$  ist ein abgeleiteter Viskosewert des Nukleoplasmas).

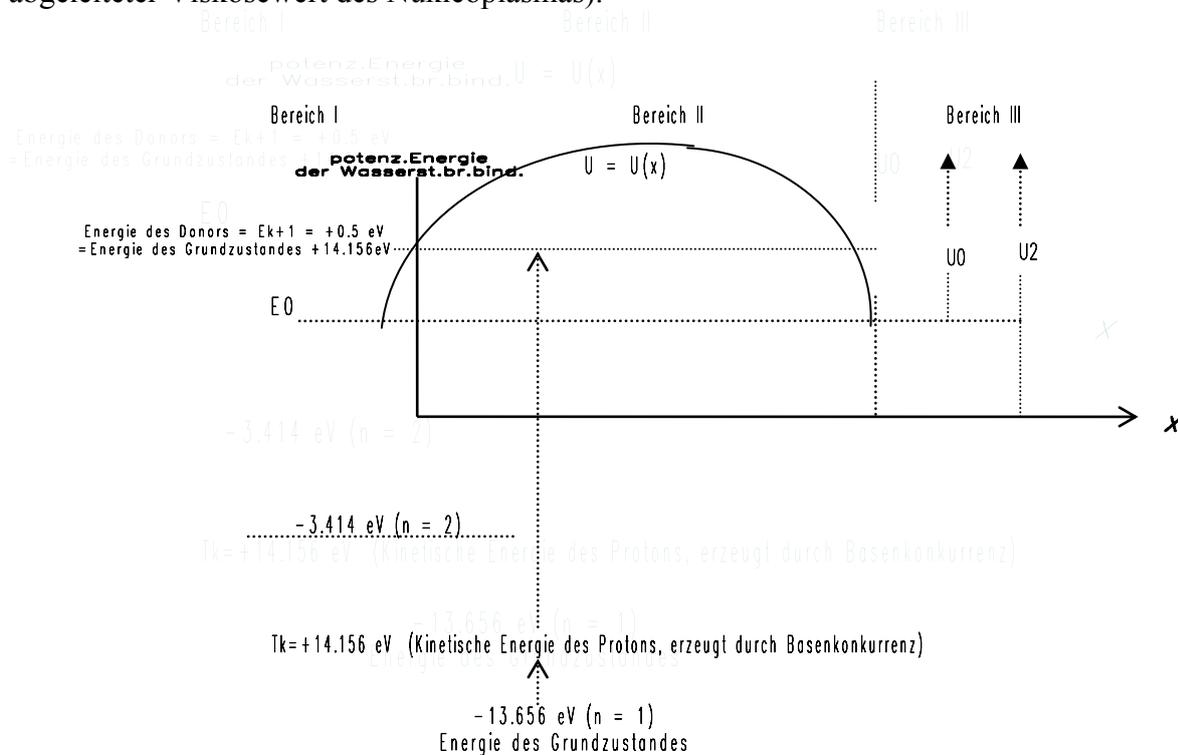


Bild 9 zeigt die Energiestufen, die der Donor der Wasserstoffbrückenbindung durchläuft wegen der Basenkonkurrenz sowie die Energie des Potenzialwalles der Wasserstoffbrückenbindung: Die Energie des Donors im Grundzustand  $n=1$  beträgt  $-13.656 \text{ eV}$ . Der Donor erreicht durch die Basenkonkurrenz die kinetische Energie  $T_k$ , welche z.B.  $+14.156 \text{ eV}$  beträgt. Damit erhält der Donor die Gesamtenergie

$$E = -13.656 + T_k = +0.5 \text{ eV}$$

und erreicht somit eine Energie, die nicht nur über der Energiestufe  $n=2$  ( $-3.414 \text{ eV}$ ) liegt, sondern auch in das Potenzialfeld der Wasserstoffbrückenbindung hineinreicht und so einen Tunnelvorgang provoziert.

Aus „*Evolution and Mutation Physics*“ [26].

## 4.1. Berechnung der Tunnel – Wahrscheinlichkeit

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit des Tunneldurchgangs eines Protons durch einen Potenzialwall (s. Bild 10)?

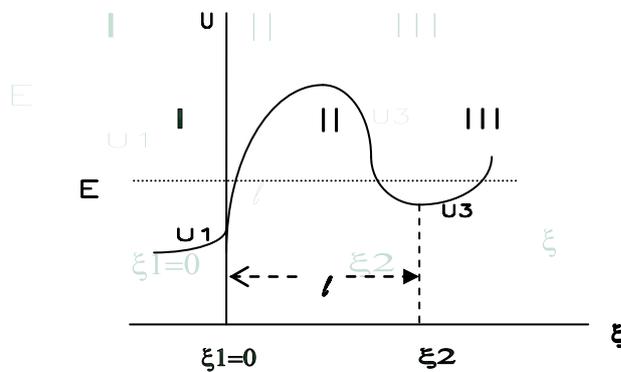


Bild 10: Allgemeiner Potenzialverlauf

### 4.1.1. Ab-initio-Berechnung der Tunnel – Wahrscheinlichkeit

Zur Berechnung der Tunnel – Wahrscheinlichkeit ist es zunächst notwendig, die Amplituden der Wellenfunktion des tunnelnden Protons in den Bereichen I, II und III zu bestimmen. Dafür brauchen wir die Schrödingergleichung. [5], [13]

Es muss, wie noch zu beweisen sein wird (Abschnitt 4.1.5.), gelten

$$\delta = |U - E| \gg \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{m} \left| \frac{dU}{d\xi} \right|^2} \quad (64)$$

Dass dieses am Ende des Bereiches I, also an der Protonen – Eintritts – Stelle, hinreichend erfüllt ist, kann man mit Hilfe eines Potenzialverlaufs (s. Abschn. 4.1.4.) nachprüfen. Hat man ein  $E - U = \delta$ , was mit (64) konform geht, so kann man dieses in die Schrödingersche „Amplitudengleichung“

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} E \frac{E - U(\xi)}{E} \psi(\xi) = 0 \quad (15)$$

einsetzen. Für die weitere Rechnung machen wir nun eine Voraussetzung: Wir setzen voraus, dass die Gesamtenergie E des Protons nicht unterhalb der rechten Senke des Potenzialverlaufs liegen soll (strichpunktierte Linie).

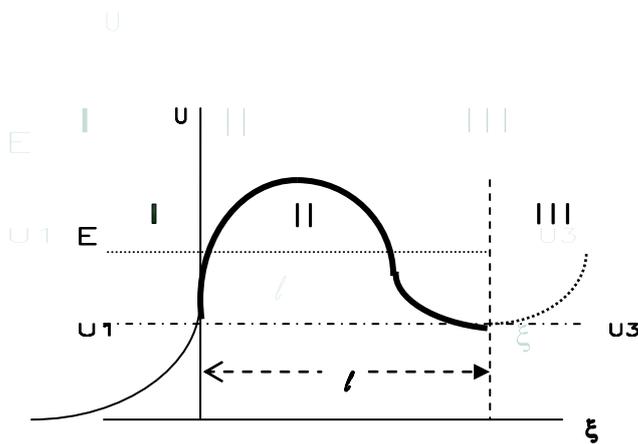


Bild 10a: Potenzialverlauf nur oberhalb der rechten Senke

Diese Voraussetzung machen wir aus dem anschaulichen Grund, dass wir den Tunnel – Durchgang des Protons durch einen richtigen (nicht nach einer Seite offenen) Potenzialwall untersuchen wollen. Wir schneiden also den Potenzialverlauf unterhalb der rechten Senke ab; das bedeutet, dass der gesamte Potenzialverlauf in den Bereichen I und III nicht interessiert. Für die Bestimmung der Wellenfunktion  $\psi$ , welche die Gleichung (15) befriedigt, genügt nur die Bedingung, dass die Ungleichung (64) unmittelbar vor der Protonen – Eintritts – Stelle in den Bereich II, aber noch in dem Bereich I, hinreichend gut erfüllt ist. Das  $E$  sei dort also immer größer als  $U$ . Das Potenzial  $U_1$  interessiert nur an der linken Grenze des Bereiches II, und das Potenzial  $U_3$  interessiert nur an der rechten Grenze des Bereiches II.

$$\text{Setzt man } k_0^2 = \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \quad (16)$$

$$n^2 = \frac{E - U(\xi)}{E} \quad (17)$$

so wird

$$\psi'' + k_0^2 n^2 \psi = 0 \quad (18)$$

$$\text{Im Bereich I ist an der Grenze zum Bereich II } n_1^2 = \frac{E - U_1}{E} ,$$

$$\text{im Bereich III ist an der Grenze zum Bereich II } n_3^2 = \frac{E - U_3}{E}$$

An diesen Stellen genügt  
im Bereich I die Gleichung

$$\psi_I(\xi) = A_1 e^{ik_0 n_1 \xi} + B_1 e^{-ik_0 n_1 \xi} \quad (19)$$

und im Bereich III die Gleichung

$$\psi_{III}(\xi) = A_3 e^{ik_0 n_3 \xi} + B_4 e^{-ik_0 n_3 \xi} \quad (20)$$

der Schrödingergleichung (15).

In dem „klassisch nicht erlaubten“ Bereich verwenden wir die ort – und zeitabhängige Schrödingergleichung [11], [12], [13] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} + \hbar i \frac{\partial \psi(\xi, \tau)}{\partial \tau} - U \psi(\xi, \tau) = 0 \quad (\hbar = \frac{h}{2\pi}) \quad (21)$$

Die Wellengleichung der Materiewelle des Protons

$$\psi(\xi, \tau) = e^{\frac{i}{\hbar} S(\xi, \tau)} \quad (22)$$

mit

$$S(\xi, \tau) = \sigma(\xi) - E \cdot \tau \quad (23)$$

$$\sigma(\xi) = p \cdot \xi - \mathcal{G} \quad (24)$$

$$p^2 = 2m(E - U) \quad (25)$$

ist eine Lösung dieser eindimensionalen Schrödingergleichung, wenn man nur akzeptiert, dass die Gleichung

$$-\frac{\partial S}{\partial \tau} = \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)^2 \cdot \frac{1}{2m} + U - \frac{i\hbar}{2m} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} \quad (26)$$

gültig ist; denn diese Gleichung (26) ergibt sich, wenn man die Wellengleichung (22) in die Schrödingergleichung (21) einsetzt.

Vergleicht man diese Gleichung mit der Hamilton – Jacobischen Differenzialgleichung der klassischen Mechanik

$$-\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{(\nabla S_0)^2}{2m} + U$$

so sieht man, dass der Unterschied nur in dem Term

$$-\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}$$

besteht. Würde man in der Gleichung (26) diesen Term vernachlässigen, so würde das den Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik bedeuten. Das ist aber nur gerechtfertigt, wenn dieser Term hinreichend klein gegenüber den anderen Termen der Gleichung (26) ist. Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)^2 \gg \hbar \frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}$$

Wegen

$$p = \frac{\partial S}{\partial \xi} = \pm \sqrt{2m(E - U[\xi])} = \pm \hbar k(\xi)$$

folgt somit

$$p^3 \gg m\hbar \left| \frac{dU}{d\xi} \right| \quad (27)$$

als Bedingung für die klassische Näherung.

Aus (23) folgt

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = -E, \quad \frac{\partial S}{\partial \xi} = \frac{\partial \sigma}{\partial \xi}$$

und somit aus (26)

$$E = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \xi}\right)^2 \cdot \frac{1}{2m} + U - \frac{i\hbar}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \xi^2} \quad (28)$$

Gleichung (28) umgeformt ergibt:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \xi}\right)^2 + 2m(U - E) + \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \xi^2} = 0 \quad (29)$$

Zur Lösung dieser Gleichung macht man den Ansatz (WKB – Methode nach Wenzel, Kramers, Brillouin)

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i} \sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \sigma_2 + \dots \quad (30)$$

Hier werden  $\sigma'$  und  $\sigma''$  (Strich bedeutet Ableitung nach  $\xi$ ) ausgerechnet und in die Gleichung 29) eingesetzt. Die Koeffizienten gleicher Potenzen von  $\frac{\hbar}{i}$  müssen jeder für sich null werden.

So erhält man das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma_0}{d\xi}\right)^2 + 2m(U - E) &= 0 \\ \frac{d\sigma_1}{d\xi} \frac{d\sigma_0}{d\xi} + \frac{1}{2} \frac{d^2\sigma_0}{d\xi^2} &= 0 \\ \left(\frac{d\sigma_1}{d\xi}\right)^2 + 2 \frac{d\sigma_0}{d\xi} \frac{d\sigma_2}{d\xi} + \frac{d^2\sigma_1}{d\xi^2} &= 0 \\ \text{usw.} \end{aligned} \quad (30a)$$

Aus der ersten Gleichung kann  $\sigma_0$ , aus der zweiten Gleichung  $\sigma_1$  usw. berechnet werden, so dass sich folgende Gleichungen ergeben:

$$\begin{aligned} (\sigma_0')^2 &= (p[\xi])^2 \\ 2\sigma_1' &= -\frac{\sigma_0''}{\sigma_0'} \\ 2\sigma_2' &= -\frac{\sigma_1'' + (\sigma_1')^2}{\sigma_0'} \\ \text{usw.} \end{aligned} \quad (31)$$

Setzt man  $k(\xi) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U)} = \frac{1}{\hbar} p(\xi)$ , so ergibt sich aus (31)

$$\sigma_0 = \hbar \int k(\xi) dx \quad (32)$$

$$\sigma_1 = \int \sigma_1' d\xi = -\frac{1}{2} \int \frac{\sigma_0''}{\sigma_0'} d\xi = \frac{1}{2} \int \frac{mU'}{p^2} d\xi = \frac{m}{2} \int \frac{dU}{p^2} = -\frac{m}{2} \int \frac{p}{m p^2} dp = -\frac{1}{2} \int \frac{dp}{p} = -\ln \sqrt{p} + \ln c \quad (33)$$

$\sigma_0$  und  $\sigma_1$  in Gl (30) eingesetzt, ergibt

$$\begin{aligned} \sigma &= \hbar \int k(\xi) d\xi \pm \frac{\hbar}{i} \ln \frac{c}{\sqrt{p}} \\ k(\xi) &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U)} \end{aligned} \quad (34)$$

und wenn man dieses in den zeitunabhängigen Teil der Gl (22) einsetzt, ergibt sich

$$\psi(\xi) = e^{\pm i \int k(\xi) d\xi + \ln \frac{c}{\sqrt{p}}} = \frac{c}{\sqrt{p}} e^{\pm i \int k(\xi) d\xi} = \frac{c_1}{\sqrt{p}} e^{+i \int k(\xi) dx} + \frac{c_2}{\sqrt{p}} e^{-i \int k(\xi) d\xi} \quad (35)$$

Ist die Gesamtenergie E kleiner als das Potenzial U, dann ist  $k(\xi)$  imaginär. Man setzt

$$k(\xi) = i \cdot k_r(\xi) = \frac{i}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)} \quad (36)$$

$k_r$  ist reell. So wird aus (35) im Bereich II ( $E < U$ )

$$\psi_{II}(\xi) = \frac{\alpha}{\sqrt{k_r(\xi)}} e^{+\int_0^\xi k_r(\xi) d\xi} + \frac{\beta}{\sqrt{k_r(\xi)}} e^{-\int_0^\xi k_r(\xi) d\xi} \quad (37)$$

mit noch offenen Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$ .

Als Ergebnis vorstehender Berechnungen haben wir, untereinander geschrieben, für die Bereiche I, II und III die folgenden Wellenfunktionen:

$$\psi_I(\xi) = A_1 e^{ik_0 n_1 \xi} + B_1 e^{-ik_0 n_1 \xi} \quad (19)$$

$$\psi_{II}(\xi) = \frac{\alpha}{\sqrt{k_r(\xi)}} e^{+\int_0^\xi k_r(\xi) d\xi} + \frac{\beta}{\sqrt{k_r(\xi)}} e^{-\int_0^\xi k_r(\xi) d\xi} \quad (37)$$

$$\psi_{III}(\xi) = A_3 e^{ik_0 n_3 \xi} \quad (20)$$

Nach Gl (36) ist

$$k_r(\xi) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)} \quad (36a)$$

Hiermit wird für das bestimmte Integral für den Bereich II ( $0 \leq x \leq l$ ) in der Gl. (37) kurz

$$K = \frac{1}{\hbar} \int_0^l \sqrt{2m(U - E)} d\xi$$

geschrieben, so dass die Gl (37) auch so geschrieben werden kann:

$$\psi_{II}(\xi) = \frac{\alpha}{\sqrt{k_r(\xi)}} e^{+K} + \frac{\beta}{\sqrt{k_r(\xi)}} e^{-K} \quad (38)$$

In Gl (20) interessiert nur die rechtsläufige Welle; Daher ist  $B_3 = 0$ .

Wir bilden die ersten Ableitungen dieser Gleichungen und beachten, dass an den Grenzen der Bereiche I, II und III gelten muss (siehe Bild 10) :

$$\begin{aligned} \psi_I(0) &= \psi_{II}(0) \\ \psi_I'(0) &= \psi_{II}'(0) \\ \psi_{II}(l) &= \psi_{III}(l) \\ \psi_{II}'(l) &= \psi_{III}'(l) \end{aligned}$$

So erhält man 4 Gleichungen für die Größen  $A_1, A_3, B_1, \alpha, \beta$ . Da nur 4 Gleichungen für die 5 gesuchten Konstanten zur Verfügung stehen, findet sich in den Ergebnissen für  $\alpha$  und  $\beta$  noch die Unbekannte  $A_3$ :

$$\alpha = A_3 \sqrt{k_r(l)} e^{ik_0 n_3 l - K} \left( \frac{ik_0 n_3}{k_r(l)} + \frac{1}{2} \right)$$

$$\beta = \frac{A_3}{2} \sqrt{k_r(l)} e^{ik_0 n_3 l + K} \left( 1 - \frac{ik_0 n_3}{k_r(l)} \right)$$

Wenn die Größe  $K = \frac{1}{\hbar} \int_0^l \sqrt{2m(U-E)} d\xi$  groß genug ist, wenn also die Rechnungen entsprechend der quasiklassischen Näherung nicht in unmittelbarer Nähe von  $U = E$  ausgeführt werden, kann man die Größe  $\beta$  gegen die Größe  $\alpha$  vernachlässigen, und man braucht nur die 4 Größen  $A_1, A_3, B_1, \alpha$  zu berechnen.

Als Endergebnis interessiert schließlich nur das Verhältnis der Amplitude  $A_3$  der den Potenzialwall verlassenden Welle zu der Amplitude  $A_1$  der in den Potenzialwall eintretenden Welle:

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{4e^{-K-ik_0 n_3 l}}{\left[ \sqrt{k_r(l)} - \frac{ik_0 n_3}{\sqrt{k_r(l)}} \right] \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{k_r(0)}} - \frac{\sqrt{k_r(0)}}{ik_0 n_1} \right]} \quad (39)$$

*Zusammenfassung der Berechnungen des Abschnittes 4.1.1.: Es wurde das Verhalten der Protonen in der Umgebung einer Potenzialbarriere berechnet und die Amplituden  $A_1$  und  $A_3$  ermittelt, welche zur Berechnung der Protonenströme und danach für die Berechnung der Tunnel – Wahrscheinlichkeit gebraucht werden.*

#### 4.1.2. Der Protonenstrom

Nun müssen nur noch die Protonenströme durch die Bereiche I, II, und III berechnet werden [14]. Zu diesem Zwecke benutzen wir die Schrödingergleichung und deren konjugierte komplexe Form:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, \tau)}{\partial x^2} + \hbar i \frac{\partial \psi(x, \tau)}{\partial \tau} - U \psi(x, \tau) = 0$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*(x, \tau)}{\partial x^2} - \hbar i \frac{\partial \psi^*(x, \tau)}{\partial \tau} - U \psi^*(x, \tau) = 0$$

Multipliziert man die erste Gleichung mit  $\psi^*$ , die zweite mit  $\psi$  und subtrahiert danach die zweite von der ersten, so erhält man

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left( \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \right) + \hbar i \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \tau} \right) = 0$$

Anstelle der rechten Klammer kann man schreiben:

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \partial(\psi^* \psi)$$

$w = \psi \cdot \psi^*$  ist die sog. „Wahrscheinlichkeitsdichte“, und  $\frac{\partial w}{\partial \tau}$  ist die pro Zeiteinheit sich verringende Protonendichte in dem betreffenden Bereich. Somit erhält man

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left( \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \right) + \hbar i \frac{\partial w}{\partial \tau} = 0$$

Die Klammer in dieser Gleichung kann man wiederum so schreiben:

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right)$$

Im eindimensionalen Fall gilt

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) = \text{div} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right)$$

Also ist

$$\frac{\hbar^2}{2mi} \text{div} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) + \hbar \frac{\partial w}{\partial \tau} = 0$$

$$\frac{\hbar}{2mi} \text{div} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) = - \frac{\partial w}{\partial \tau}$$

$$\text{div} \left[ \frac{\hbar}{2mi} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \right] = - \frac{\partial w}{\partial \tau}$$

Ersetzt man in der linken Seite dieser Gleichung das  $\frac{\partial}{\partial x}$  durch den Operator  $\nabla$  und bezeichnet

$$J = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (40)$$

als den Protonenstrom, der den betrachteten Raum durchfließt, dann bedeutet die Gleichung

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = -\text{div} J,$$

dass die sich in dem betrachteten Raum (I, II oder III) in der Zeiteinheit verringende Protonendichte  $\frac{\partial w}{\partial \tau}$  gleich ist der Menge der durch die jeweiligen Bereiche fließenden Protonen.

Berechnet man für die Bereiche I und III die in der Klammer der Gleichung (40) stehenden Produkte, so erhält man aus den Wellenfunktionen der Bereiche I und III

$$\psi_1 = A_1 e^{ik_0 n_1 x}$$

$$\psi_3 = A_3 e^{ik_0 n_3 x}$$

$$\psi_1 \psi_1^* = -A_1^2 ik_0 n_1$$

$$\psi_3 \psi_3^* = -A_3^2 ik_0 n_3$$

$$\psi_1^* \psi_1' = A_1^2 ik_0 n_1$$

$$\psi_3^* \psi_3' = A_3^2 ik_0 n_3$$

und somit aus (40)

$$J_1 = \frac{\hbar}{m} A_1^2 k_0 n_1$$

$$J_3 = \frac{\hbar}{m} A_3^2 k_0 n_3 \quad (40a)$$

Demnach ist der Bruchteil des Protonenstromes, der im Bereich III von dem Protonenstrom im Bereich I übrig geblieben ist,

$$P = \frac{|J_3|}{|J_1|} = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} \cdot \frac{n_3}{n_1} \quad (41)$$

und das ist die Tunnel – Wahrscheinlichkeit für ein einzelnes Proton, durch den Bereich II hindurch zu kommen.

Die Berechnung ergibt mit Hilfe der Gleichung (39)

$$P = 16e^{-2K} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{n_3}{n_1} = \frac{16}{R} e^{-\frac{2}{\hbar} \int_0^l \sqrt{2m(U-E)} d\xi} \cdot \frac{n_3}{n_1} \quad (45)$$

mit 
$$R = \frac{k_r(l)k_r(0)}{k_0^2 n_1^2} + \frac{k_0^2 n_3^2}{k_r(l)k_r(0)} + \frac{k_r(l)}{k_r(0)} + \frac{k_r(0)n_3^2}{k_r(l)n_1^2} \quad (45a)$$

Die Integrationsgrenze  $l$  entspricht der Breite des Bereiches II.

### 4.1.3. Der Einfluss der Temperatur

Unter der Annahme, dass der Tunnelvorgang sehr viel später beginnt, als nach einer Energieeinwirkung auf die im Bereich I befindlichen Protonen Energiegleichgewicht eingetreten ist, gilt die Boltzmann – Verteilung [5]: Die Zahl der Protonen, welche die Energie E aufgenommen haben, ist vor dem ersten Tunnelvorgang im Bereich I

$$N_I = N_0 e^{-\frac{E}{k_B t}} \quad (46)$$

(t = Temperatur,  $N_0$  = Protonenzahl im Bereich I vor der Energieeinwirkung,  $k_B$  = Boltzmannkonstante). Die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Protons, das die Energie E besitzt, ist

$$P = \frac{N_{III}}{N_I} \quad (47)$$

wenn  $N_{III}$  die Zahl der im Bereich III angekommenen (getunnelten) Protonen ist. Suchen wir das Verhältnis der im Bereich III angekommenen (getunnelten) Protonen zu der vor der Energieeinwirkung im Bereich I vorhandenen Protonenzahl  $N_0$ , so gilt

$$P_t = \frac{N_{III}}{N_0}$$

$P_t$  ist die „temperaturabhängige Tunnelwahrscheinlichkeit“. Wegen (47) gilt

$$N_{III} = N_I \cdot P$$

und wegen (46) und (45)

$$\begin{aligned} N_{III} &= N_0 e^{-\frac{E}{k_B t}} \cdot P \\ P_t &= e^{-\frac{E}{k_B t}} \cdot P = \frac{16}{R} \cdot e^{-\frac{E}{k_B t}} \cdot \frac{2}{h_0} \int_0^l \sqrt{2m(U-E)} d\xi \cdot \frac{n_3}{n_1} \end{aligned} \quad (48)$$

Das ist die Tunnel – Wahrscheinlichkeit durch einen allgemeinen Potenzialwall unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses.

#### 4.1.4. Berechnung der Tunnel – Wahrscheinlichkeit in Wasserstoffbrückenbindungen bei parabelförmigem Potenzialverlauf.

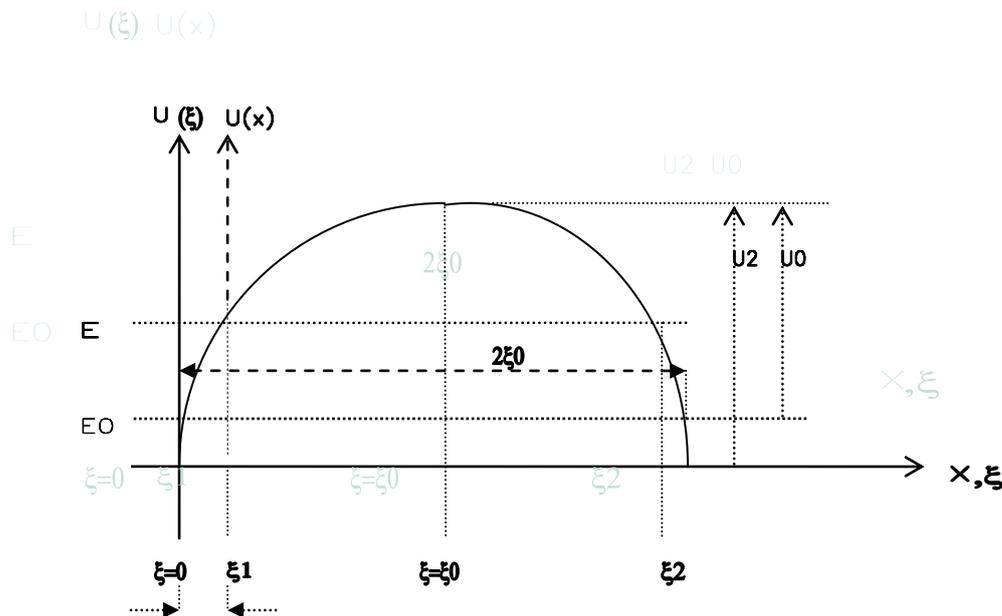


Bild 11: Potenzialverlauf zwischen Donor und Akzeptor: Der Proton – Eintritts - Ort ( $E=U$ ) liegt auf der Ordinatenachse  $U(x)$ .

Aus „*Evolution and Mutation Physics*“ [26].

Die Parabel in dem Koordinatensystem  $\xi, U(\xi)$  hat die Gleichung

$$U(\xi) = -\frac{1}{\xi_0^2} (U_2 - E_0) (\xi - \xi_0)^2 + U_2 \quad (49)$$

Die Gleichung (49) beschreibe den Potenzialverlauf einer Wasserstoffbrückenbindung.

Da wir im Folgenden annehmen, dass die linke Grenze des Bereiches II (s. Bild 11) *diejenige* Stelle sein soll, an welcher das mit der Energie  $E$  aufgeladene Proton auf das Potenzial  $U = E$  trifft, legen wir ein zweites Koordinatensystem  $U(x)$  an, dessen Lage durch die Energie  $E$  bestimmt wird. Es wird also mit der Transformation  $\xi_1 = \xi - x$  dafür gesorgt, dass in dem Koordinatensystem, in welchem weiter gerechnet wird, die linke Grenze des Bereiches II, also der Proton – Eintritts- Ort, unabhängig von der Energie  $E$  auch immer am Koordinaten – Anfangspunkt  $x = 0$  liegt. Wir integrieren also nicht wie in der Gl. (45) über  $\xi$ , sondern über  $x$ :

$$\int_0^l \sqrt{U(x) - E} dx \quad (45b)$$

Um die neuen Integrationsgrenzen zu bestimmen, lösen wir zunächst die Gleichung (49) nach  $\xi$  auf:

$$\xi = \xi_0 \pm \xi_0 \sqrt{\frac{U_2 - U(\xi)}{U_2 - E_0}} \quad (50)$$

Bei  $\xi = \xi_{1,2}$  sei immer  $U(\xi) = E$ , also

$$\xi_1 = \xi_0 - \xi_0 \sqrt{\frac{U_2 - E}{U_2 - E_0}}, \quad \xi_2 = \xi_0 + \xi_0 \sqrt{\frac{U_2 - E}{U_2 - E_0}} \quad (51)$$

( $\xi_1$  untere Grenze,  $\xi_2$  obere Grenze)

Wir transformieren  $\xi = \xi_1 + x$  und erhalten aus (49)

$$U(x) = -\frac{1}{\xi_0^2} (U_2 - E_0) (x + \xi_1 - \xi_0)^2 + U_2 \quad (52)$$

Nun suchen wir in diesem Koordinatensystem die Stellen  $x_{1,2}$ , an denen  $U(x) = E$  ist, denn das sind die neuen Integrationsgrenzen in dem Koordinatensystem  $x$ ,  $U(x)$ :

$$x_1 = \xi_0 - \xi_0 \sqrt{\frac{U_2 - E}{U_2 - E_0}} - \xi_1, \quad x_2 = \xi_0 + \xi_0 \sqrt{\frac{U_2 - E}{U_2 - E_0}} - \xi_1 \quad (53)$$

( $x_1$  untere,  $x_2$  obere Grenze)

Setzt man das  $\xi_1$  aus Gl. (51) in die Gleichungen (52) ein, so sieht man, dass in dem verschobenen Koordinatensystem  $x$ ,  $U(x)$  die untere Grenze  $x_1 = 0$  und die obere Grenze

$$x_2 = 2\xi_0 \sqrt{\frac{U_2 - E}{U_2 - E_0}}$$

ist. Wir haben also mit der Gl (52) eine Funktion, deren Proton – Eintritts - Ort  $U(x) = E$  bei  $x = 0$  liegt, und wir können nun die Integration der Gleichung (45b) in den geforderten neuen Grenzen für den parabelförmigen Potenzialwall ausführen:

$$\int_0^l \sqrt{U(x) - E} dx = \int_0^{2\xi_0 \sqrt{\frac{U_2 - E}{U_2 - E_0}}} \sqrt{-\frac{1}{\xi_0^2} (U_2 - E_0) \left( x - \xi_0 \sqrt{\frac{U_2 - E}{U_2 - E_0}} \right)^2 + U_2 - E} dx \quad (54)$$

Wir setzen

$$z = \frac{1}{\xi_0} \sqrt{U_2 - E_0} \left( x - \xi_0 \sqrt{\frac{U_2 - E}{U_2 - E_0}} \right)$$

$$b^2 = U_2 - E$$

und erhalten

$$dx = \frac{\xi_0}{\sqrt{U_2 - E_0}} dz$$

und als Integrationsgrenzen

$$z_{1,2} = \pm\sqrt{U_2 - E}$$

$$\begin{aligned} \int_0^l \sqrt{U(x) - E} dx &= \frac{\xi_0}{\sqrt{U_2 - E_0}} \int_{-\sqrt{U_2 - E}}^{+\sqrt{U_2 - E}} \sqrt{b^2 - z^2} dz = \frac{\xi_0}{\sqrt{U_2 - E_0}} \left[ \frac{z}{2} \sqrt{b^2 - z^2} + \frac{b^2}{2} \arcsin \frac{z}{b} \right]_{-\sqrt{U_2 - E}}^{+\sqrt{U_2 - E}} \\ &= \frac{\xi_0}{\sqrt{U_2 - E_0}} (U_2 - E) \frac{\pi}{2} \end{aligned}$$

Wird die Gesamtenergie  $E$  mit Hilfe des Bruchteils  $\varepsilon$  ( $0 \leq \varepsilon \leq 1$ ) definiert [5], so dass  $E$  variieren kann zwischen dem Maximalwert  $U_2$  ( $\varepsilon = 0$ ) und dem Minimalwert  $E_0$  ( $\varepsilon = 1$ ), dann ist

$$\begin{aligned} E &= U_2 - \varepsilon U_0 \\ U_0 &= U_2 - E_0 \end{aligned}$$

$2\xi_0$  bedeutet in dem festen Koordinatensystem  $U(\xi)$  die Breite des Potenzialwalls an der Energiestufe  $E_0$ . Demnach erhält man

$$\int_0^l \sqrt{U(x) - E} dx = \frac{\xi_0}{\sqrt{U_2 - E_0}} (U_2 - E) \frac{\pi}{2} = \frac{\xi_0 \varepsilon \pi}{2} \sqrt{U_2 - E_0}$$

$$\frac{2 \cdot \sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^l \sqrt{U(x) - E} dx = \frac{2 \cdot \sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \frac{\xi_0 \varepsilon \pi}{2} \cdot \sqrt{U_2 - E_0}$$

Wegen  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ergibt sich

$$\frac{2 \cdot \sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^l \sqrt{U(x) - E} dx = \frac{2\xi_0 \varepsilon \pi^2}{h} \cdot \sqrt{2m(U_2 - E_0)} \quad (55)$$

Durch das Einsetzen der transformierten Parabelgleichung (52) in die Gleichung (54) und durch Anwendung der geforderten Integrationsgrenzen  $x_1$  und  $x_2$  (an denen  $E = U$  ist) ist also aus dem Integral der Gleichung (45)

$$K = \frac{1}{\hbar} \int_0^l \sqrt{2m(U - E)} d\xi$$

welches für einen *allgemeinen* (beliebigen) Potenzialverlauf gilt, das innerhalb der Grenzen 0 und  $x_2$  berechnete *Integral des parabelförmigen* Potenzialverlaufs

$$K = \frac{\pi^2 \xi_0 \varepsilon}{h} \cdot \sqrt{2m(U_2 - E_0)} = \varepsilon \cdot K_0$$

mit der Abkürzung

$$K_0 = \frac{\pi^2 \xi_0}{h} \cdot \sqrt{2m(U_2 - E_0)} \quad (56)$$

entstanden, und es ist nach (45)

$$P = \frac{16}{R} \cdot \frac{n_3}{n_1} \cdot e^{-2K}$$

Da am Beginn und am Ende des Bereiches II das Potenzial  $U(x)$  die gleiche Größe besitzt (s. Bild 11), ist  $n_1 = n_3$ , und somit

$$P = \frac{16}{R} e^{-2\varepsilon K_0} \quad (\text{parabelförmiges Potenzial}) \quad (58)$$

$$P = \frac{16}{R} e^{-2K} \quad (59)$$

Die Gleichung (59) ist eigentlich die Formel für den allgemeinen Potenzialwall. Benutzt man zur Berechnung des  $K$  die Gleichung (56), so ergibt die Formel (59) die Tunnel – Wahrscheinlichkeit durch einen Potenzialwall, der die Form der Parabel (49) hat:

$$P = \frac{16}{R} e^{-2\varepsilon K_0} = \frac{16}{R} \exp \left[ -2 \frac{U_2 - E}{U_0} \frac{\pi^2}{2h} \cdot 2\xi_0 \sqrt{2mU_0} \right] = \frac{16}{R} \exp \left[ -\frac{U_2 - E}{k_B t_0} \right] \quad (60)$$

mit der Boltzmannschen Konstante  $k_B$  und der „charakteristischen Temperatur“

$$t_0 = \frac{h}{2\xi_0 \pi^2 k_B} \sqrt{\frac{U_0}{2m}} \quad (61)$$

Mit Berücksichtigung des Temperatureinflusses in der Gleichung (48) erhalten wir schließlich

$$P_t = e^{-\frac{E}{k_B t}} \cdot P = \frac{16}{R} \cdot e^{-\frac{E}{k_B t}} \cdot e^{-\frac{U_2 - E}{k_B t_0}} = \frac{16}{R} \exp \left[ -\frac{U_2 - E}{k_B t t_0} (t - t_0) - \frac{U_2}{k_B t} \right] \quad (62)$$

als Formel für die Tunnel – Wahrscheinlichkeit durch einen parabelförmigen Potenzialwall bei Einwirkung der Temperatur  $t$ .

*Zusammenfassung der hier vorgestellten Rechenoperationen:*

Es wirkt eine Energie  $E$  auf die Wasserstoffbrückenbindung. In der Gleichung (46) wird die Zahl  $N_I$  der Protonen berechnet, welche bei einer Temperatur  $t$  vor dem ersten Tunnelvorgang die wirkende Energie  $E$  angenommen haben im Verhältnis zu der Protonenzahl  $N_0$  vor der Energieeinwirkung. Es ist also nur ein Teil der Protonen, welche wirklich die Energie  $E$  besitzen, und dieser Teil der Protonen unterliegt dem Tunnel – Risiko, dessen Wahrscheinlichkeit  $P$  ist. So haben wir die Gleichung (62), die sich zusammensetzt aus der Wahrscheinlichkeit  $\frac{N_I}{N_0}$  für ein einzelnes Proton, die wirkende Energie  $E$  zu erhalten, und der reinen Tunnel - Wahrscheinlichkeit  $P$ . Die Energie, die auf die Wasserstoffbrückenbindung wirkt, ist in die Gleichung (62) einzusetzen.

#### 4.1.5. Berechnung des Mindestabstandes $\delta = |U(0) - E|$ zwischen der Gesamtenergie $E$ und dem Potenzialwall der Wasserstoffbrückenbindung

Aus der Gleichung (27) sieht man, dass

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)^2 \gg \hbar \frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}$$

sein muss, wenn die klassische Näherung erlaubt sein soll. Wegen Gleichung (24) und

Gleichung (26) folgt

$$\left( \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial \xi} = p = \sqrt{2m(E - U)} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)^2 = p^2 = 2m(E - U) \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} = -\frac{m}{p} \frac{dU}{d\xi} \end{array} \right)$$

Also muss sein

$$\begin{aligned} p^2 &\gg \left| \hbar \frac{m}{p} \frac{dU}{d\xi} \right| \\ p^3 &\gg \left| \hbar m \frac{dU}{d\xi} \right| \end{aligned} \quad (63)$$

Das bedeutet, dass der Impuls groß genug sein muss. Da

$$p = \sqrt{2m(E - U)}$$

ist, heißt das, dass der Abstand  $\delta$  zwischen der Gesamtenergie  $E$  und dem Potenzial  $U$  an jedem Punkt, wo ein Teilchen mit der Energie  $E$  dem Potenzial  $U$  ausgesetzt wird, groß genug ist. Nach Gl. (63) bedeutet das konkret, dass

$$\delta = |U - E| \gg \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{m} \left| \frac{dU}{d\xi} \right|^2} \quad (64)$$

an jedem Punkt  $\xi$  des Potenzialverlaufs sein muss, wenn man in der Rechnung die klassische Näherung anwenden will. In unserem Fall, wo sich in dem Bereich I ein Proton an den Potenzialwall annähert (s. Bild 10b), bedeutet das für die Energien am Protonmittelpunkt, dass das  $\delta$  der Bedingung (64) hinreichend genügen muss. Da der Proton – Durchmesser bekannt ist, hängt der Nachweis, ob (64) hinreichend erfüllt ist, nur von der Form der Potenzialkurve ab. Wäre das Proton nur ein unendlich kleiner Punkt, dann wäre (64) nicht erfüllt.

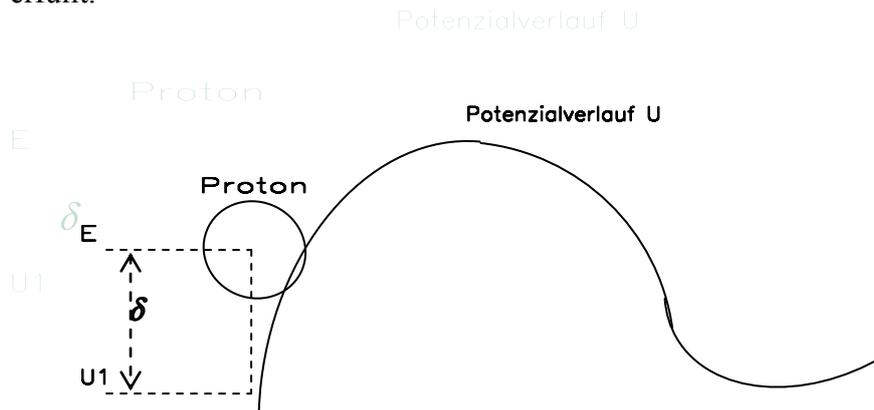


Bild 10b : Potenzielle Energie  $U$  und Gesamtenergie  $E$  des Protons im Moment der Berührung mit dem Potenzial  $U$  im Bereich I

#### 4.1.6. Berechnung der Größe $16/R$

In der Gleichung (62) für die Tunnel – Wahrscheinlichkeit tritt noch ein Faktor  $16/R$  auf. Um die Zahl  $R$  zu bestimmen, benutzen wir die Formel (45a), in welcher die Größen  $k_r(0)$  und  $k_r(l)$  einzusetzen sind. Aus der Symmetrie der Parabel (Bild 11) ergibt sich, dass bei dieser Parabel in dem Koordinatensystem  $U(\xi)$  gilt  $U(0) = U(l)$ . Daher ergibt die Gleichung (36a)  $k_r(0) = k_r(l)$ , und im Blick auf die Gleichungen (16) und (17) ist

$$k_r(0) = k_r(l) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m[U(0) - E]}$$

$$k_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$$

$$k_0 n_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_1)}$$

$$k_0 n_3 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_3)}$$

Da das  $\delta$  in der Gleichung (64) natürlich auch für den Punkt  $\xi = 0$  gilt, muss auch gelten

$$\delta = |U(0) - E| \gg \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{m} \left| \frac{dU}{d\xi} \right|_{\xi=0}^2}$$

Die rechte Seite dieser Ungleichung kann man mit Hilfe des Potenzialverlaufs ausrechnen.

Aus den oben genannten Gleichungen für  $k_r(0)$ ,  $k_0$ ,  $k_0 n_1$ ,  $k_0 n_3$  ergibt sich (siehe Gleichung (45a))

$$R = 1 + \frac{n_3^2}{n_1^2} + \frac{U(0) - E}{En_1^2} + \frac{En_3^2}{U(0) - E} \quad (65)$$

und wegen

$$n_1^2 = \frac{E - U_1}{E}$$

$$n_3^2 = \frac{E - U_3}{E}$$

folgt 
$$R = 1 + \frac{E - U_3}{E - U_1} + \frac{\delta}{E - U_1} + \frac{E - U_3}{\delta}$$

Setzt man  $E_3 = E - U_3$ ,  $E_1 = E - U_1$ , so wird

$$R = 1 + \frac{E_3}{E_1} + \frac{\delta}{E_1} + \frac{E_3}{\delta}$$

Nun ist nach (59)

$$P = \frac{16}{R} e^{-2K}$$

Wir untersuchen, unter welchen Umständen der Proportionalitätsfaktor  $16/R$  gleich 1 ist. Es soll also gelten

$$16 = 1 + \frac{E_3}{E_1} + \frac{\delta}{E_1} + \frac{E_3}{\delta}$$

Daraus folgt

$$\delta = \frac{1}{2}(15E_1 - E_3) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(15E_1 - E_3)^2 - 4E_1E_3} \quad (66)$$

Insbesondere ist bei  $U_1 = U_3 = 0$

$$\delta = 0.0718E \quad (66a)$$

für alle Werte von  $E$ . Ist also die Bedingung (66) erfüllt, dann kann die Gleichung (59) in der einfachen Form

$$P = e^{-2K} \quad (67)$$

geschrieben werden, und die Gleichung (62) kann in der einfachen Form

$$P_t = \exp\left[-\frac{U_2 - E}{k_B t t_0}(t - t_0) - \frac{U_2}{k_B t}\right] \quad (68)$$

geschrieben werden. Damit ist die Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit für einen parabelförmigen Potenzialwall unter Temperatureinfluss abgeschlossen.

Nachdem die Wirkung der Basenkonkurrenz auf die DNA - Struktur ausführlich beschrieben worden ist, wenden wir uns nun dem Zusammenhang zwischen Temperaturänderungen / Energieänderungen und langfristiger DNA – Strukturänderung zu.

#### 4.1.7. Die Änderung der Tunnel – Wahrscheinlichkeit durch Temperatur – und Energieänderung.

Wir betrachten jetzt zwei aufeinanderfolgende, verschiedene Tunnelvorgänge. Der erste ereignete sich an einer Wasserstoffbrückenbindung mit dem Scheitelwert  $U_{21}$  im Potenzialverlauf; der zweite ereignet sich bei einer Wasserstoffbrückenbindung mit dem Scheitelwert  $U_{22}$ . Im ersten Vorgang wirkte bei der Temperatur  $t_1$  die Energie  $E_1$  auf den Donor der Wasserstoffbrückenbindung; im zweiten Vorgang wirkte bei der Temperatur  $t_2$  die Energie  $E_2$  auf den Donor der Wasserstoffbrückenbindung. Für die Prozesse 1 und 2 gelten folgende Gleichungen für die Tunnel – Wahrscheinlichkeiten:

$$\text{Vorgang 1:} \quad P_1 = \exp \left[ -\frac{U_{21} - E_1}{k_B t_1 t_{01}} (t_1 - t_{01}) - \frac{U_{21}}{k_B t_1} \right] \quad (68a)$$

$$\text{Vorgang 2:} \quad P_2 = \exp \left[ -\frac{U_{22} - E_2}{k_B t_2 t_{02}} (t_2 - t_{02}) - \frac{U_{22}}{k_B t_2} \right] \quad (68b)$$

Dabei bedeuten:

$E_0$  = Kleinste Tunnel – Energie

$U_{21}$ = Scheitelpunkt des Potenzials der Wasserstoffbrückenbindung 1

$U_{22}$ = Scheitelpunkt des Potenzials der Wasserstoffbrückenbindung 2

$t_{01}$  = charakteristische Temperatur der Wasserstoffbrückenbindung 1

$t_{02}$  = charakteristische Temperatur der Wasserstoffbrückenbindung 2

$t_1$  = Temperatur während des Vorganges 1

$t_2$  = Temperatur während des Vorganges 2

$E_1$  = Gesamtenergie eines Protons vor dem ersten Tunnelvorgang

$E_2$  = Gesamtenergie eines Protons vor dem zweiten Tunnelvorgang

$k_B = 0.863 \times 10^{-4}$  eV/grad Boltzmann – Konstante

Das Verhältnis der beiden Tunnel – Wahrscheinlichkeiten ist

$$\begin{aligned} \frac{P_2}{P_1} &= \exp \left\{ -\frac{U_{22} - E_2}{k_B t_2 t_{02}} (t_2 - t_{02}) - \frac{U_{22}}{k_B t_2} + \frac{U_{21} - E_1}{k_B t_1 t_{01}} (t_1 - t_{01}) + \frac{U_{21}}{k_B t_1} \right\} \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{k_B t_1} \left[ (U_{21} - E_1) \frac{t_1 - t_{01}}{t_{01}} + U_{21} \right] - \frac{1}{k_B t_2} \left[ (U_{22} - E_2) \frac{t_2 - t_{02}}{t_{02}} + U_{22} \right] \right\} \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{k_B t_1} \left[ U_{21} \cdot \frac{t_1}{t_{01}} - E_1 \frac{t_1}{t_{01}} + E_1 \right] - \frac{1}{k_B t_2} \left[ U_{22} \frac{t_2}{t_{02}} - E_2 \frac{t_2}{t_{02}} + E_2 \right] \right\} \\ \frac{P_2}{P_1} &= \exp \left\{ \frac{1}{k_B t_1} \left[ U_{21} \cdot \frac{t_1}{t_{01}} - E_1 \frac{t_1}{t_{01}} \right] + \frac{E_1}{k_B t_1} - \frac{1}{k_B t_2} \left[ U_{22} \frac{t_2}{t_{02}} - E_2 \frac{t_2}{t_{02}} \right] - \frac{E_2}{k_B t_2} \right\} \quad (69) \end{aligned}$$

Mit der Abkürzung

$$\Delta_S = \frac{E_2}{t_2} - \frac{E_1}{t_1} \quad (70)$$

erhält man

$$\begin{aligned} \frac{P_2}{P_1} &= \exp \left\{ \frac{1}{k_B t_1} \left[ U_{21} \cdot \frac{t_1}{t_{01}} - E_1 \frac{t_1}{t_{01}} \right] - \frac{1}{k_B t_2} \left[ U_{22} \frac{t_2}{t_{02}} - E_2 \frac{t_2}{t_{02}} \right] - \frac{1}{k_B} \Delta_S \right\} \\ \frac{P_2}{P_1} &= \exp \left\{ -\frac{1}{k_B t_{02}} [U_{22} - E_2] + \frac{1}{k_B t_{01}} [U_{21} - E_1] - \frac{1}{k_B} \Delta_S \right\} \end{aligned} \quad (71)$$

Entsprechend Bild 11:

$$U_{22} = U_{02} + E_0 \quad (72)$$

$$U_{21} = U_{01} + E_0$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp \left\{ -\frac{1}{k_B t_{02}} [U_{02} + E_0 - E_2] + \frac{1}{k_B t_{01}} [U_{01} + E_0 - E_1] - \frac{1}{k_B} \Delta_S \right\} \quad (73)$$

Aus Gleichung (61) erhält man

$$U_{01,02} = k' t_{01,02}^2$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp \left\{ -\frac{1}{k_B t_{02}} [k' t_{02}^2 + E_0 - E_2] + \frac{1}{k_B t_{01}} [k' t_{01}^2 + E_0 - E_1] - \frac{1}{k_B} \Delta_S \right\}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp \left\{ -\frac{1}{k_B} [k' t_{02}] + \frac{1}{k_B} [k' t_{01}] - \frac{E_0 - E_2}{k_B t_{02}} + \frac{E_0 - E_1}{k_B t_{01}} - \frac{1}{k_B} \Delta_S \right\}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp \left\{ +\frac{1}{k_B} \left[ k'(t_{01} - t_{02}) + \frac{t_{02}E_0 - t_{02}E_1 - t_{01}E_0 + t_{01}E_2}{t_{01}t_{02}} - \Delta_S \right] \right\}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp \left\{ +\frac{1}{k_B} \left[ k'(t_{01} - t_{02}) - \frac{t_{02}E_1 - t_{01}(\Delta E_2 + E_1) - E_0(t_{02} - t_{01})}{t_{01}t_{02}} - \Delta_S \right] \right\}$$

Mit den Abkürzungen

$$\Delta E_1 = E_1 - E_0 \quad (74)$$

$$\Delta E_2 = E_2 - E_1$$

$$\Delta_C = \frac{E_2}{t_0} - \frac{E_1}{t_0} \quad (75)$$

ergibt sich

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp \left\{ + \frac{1}{k_B} \left[ k'(t_{01} - t_{02}) - E_1 \frac{t_{02} - t_{01}}{t_{01} t_{02}} + \frac{\Delta E_2}{t_{02}} + E_0 \frac{t_{02} - t_{01}}{t_{01} t_{02}} - \Delta_S \right] \right\} \quad (76)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp \left\{ + \frac{1}{k_B} \left[ k'(t_{01} - t_{02}) + \frac{\Delta E_2}{t_{02}} - \frac{\Delta E_1}{t_{01}} \frac{t_{02} - t_{01}}{t_{02}} - \Delta_S \right] \right\} \quad (77)$$

Nehmen wir an, dass zwei aufeinander folgende Tunnel - Vorgänge jeweils auf denselben Bindungstyp wirken und deswegen  $t_{01} = t_{02}$  ist, dann ist

$$\left( \frac{P_2}{P_1} \right)_{t_{01}=t_{02}} = \exp \left\{ \frac{1}{k_B} [\Delta_C - \Delta_S] \right\} \quad (78)$$

Das ist das Verhältnis einer zweiten Tunnel – Vorgangs – Wahrscheinlichkeit zu einer ersten Tunnel – Vorgangs – Wahrscheinlichkeit, wenn beide Vorgänge bei verschiedenen Energien und Temperaturen stattfinden. Bei jedem Tunnel – Vorgang wird ein tautomeres Basenpaar erzeugt. Nach der Replikation entsteht in jedem Prozess aus dem tautomeren Basenpaar ein neues Basenpaar, welches nicht reparabel ist, wenn die hohe Basenkonkurrenz – Energie zu einer irreparablen Wasserstoffbrückenbindung führte. Dann ist der DNA-Reparaturmechanismus unwirksam, und die Basenverteilung ändert sich irreparabel in jedem der beiden Vorgänge.

Nun wollen wir, zunächst ohne Beachtung von Energien und Temperaturen, die Verteilungs – Änderungen in DNA – Fragmenten untersuchen. Zu der Gleichung (78) kommen wir zurück im Abschnitt 6.

## 5. Zufällige Änderung der Basenverteilung der DNA während der Replikation

In diesem Kapitel wird die Änderung der Basenverteilung untersucht aus dem Blickpunkt eines Beobachters, der die physikalischen Gleichungen (68a) und (68b) nicht kennt, sondern lediglich feststellt, dass manchmal eine Verlängerung einer monotonen Sequenz stattfindet während der Replikation. Der Beobachter berechnet die Chancen, die ein Basenbaustein hat, während der Replikation die Stelle zu erreichen, wo die Verlängerung stattfindet, vorausgesetzt, dieses wird durch Los entschieden.

Während der Replikation eines DNA – Fragmentes findet eine Verteilung aller in der Zelle produzierten Basenbausteine auf die kodogene Matrix statt. Dies geschieht in Übereinstimmung mit der Kopiervorschrift. Während der Verteilung sind einige Bausteine (falls sie in den Bereich einer monotonen Sequenz gelangen) der Basenkonkurrenz ausgesetzt und andere nicht. Diejenigen Basenbausteine, die der Basenkonkurrenz ausgesetzt sind, reagieren in sehr verschiedener Weise: Die meisten von ihnen verlieren ihre erworbene Energie durch Ablenkung, Reibung oder kurze Abklingzeiten. Nur einige werden wenig abgelenkt oder haben lange Abklingzeiten. Noch weniger Bausteine besitzen am Ende der Basenkonkurrenz (das ist am Ende der Replikation der monotonen Sequenz) noch so viel Energie, dass sie an der nächsten Replikationsposition einen Tunnelvorgang provozieren und eine irreparable Wasserstoffbrückenbindung erzeugen können, wenn ihre Energie noch über der quantenmechanischen Energiestufe  $n = 2$  liegt. Es wird angenommen, dass irgend ein Basenbaustein nur zufällig die hohe Energie erreichen und erhalten kann, weil die genauen Eigenschaften eines in der Zelle produzierten Bausteines nicht ermittelt werden können. Einer von allen produzierten Basenbausteinen jedoch wird am besten diese Eigenschaften (die hohe

Energie zu erreichen und zu erhalten) in sich vereinigen. Wir nennen diesen Baustein den „Elitist“.

Dieses Kapitel listet alle günstigen und alle möglichen Verteilungen auf, die in einem gewissen DNA – Fragment während der Replikation auftreten können. Die günstigen Verteilungen sind jene, in denen der Elitist dort ankommt, wo die Basenkonkurrenz wirkt. Das Verhältnis der Anzahl der günstigen Verteilungen zu der Zahl aller möglichen Verteilungen ist dann die Auftretens – Wahrscheinlichkeit des Elitists an der Stelle, wo die Basenkonkurrenz während der Replikation wirkt.

### 5.1. Aufzählung aller möglichen Verteilungen

Die 4 Basen A, C, G, T werden repräsentiert durch die 4 Terme C, S, X, Y. C ist die betroffene Base (concerned base), welche im Falle einer irreparablen Mutation ersetzt wird durch die substituierende Base S. X und Y sind beliebige Basen, die sich bei einer Verteilungsänderung nicht ändern.

Zwecks Vereinfachung schauen wir nur auf einen Basentyp, z.B. auf den Basentyp S in Bild 12.

Originale Basenfolge:

X	S	S	C	X	Y	X	Y	Y	C	S	C	Y	C	X	X	S	S	S	Y	Y	X
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Aufgeteilte Basenfolge:

	S	S							S							S	S	S			
X				X		X							X	X							X
			C						C		C		C								
					Y		Y	Y				Y							Y	Y	

Bild 12: DNA – Fragment, natürliche und in gleiche Basen gesplittete Basensequenzen Aus „*Evolution and Mutation Physics*“ [26].

Im Fall von Bild 12 verlangt die Kopiervorschrift, dass in der ersten monotonen Sequenz zwei gleiche Basen S, S, in der zweiten „monotonen Sequenz“ eine Base S und in der dritten monotonen Sequenz drei gleiche Basen S, S, S existieren müssen.

Wie groß ist die Zahl der Möglichkeiten, sich so zu verteilen wie in Bild 12? Da alle S – Basen zum selben Basentyp gehören, kann jede Base der einen monotonen Sequenz zufällig in einer anderen monotonen Sequenz desselben Basentypes erscheinen. Die Aufzählung aller möglichen Fälle für die Basenart S, sich so zu verteilen wie in Bild 12, ergibt

$$\frac{6!}{2!1!3!} = 60$$

Das ist so, wie in einem Klassenzimmer mit 10 Schülern, denen der Lehrer die Anweisung gegeben hat, sich so zu verteilen, dass zwei Bänke jeweils mit vier Schülern und eine Bank mit nur zwei Schülern besetzt sind. Wie sich die Schüler innerhalb der jeweiligen Bänke setzen, ist dem Lehrer egal. Es gibt

$$\frac{10!}{4!4!2!} = 3150$$

verschiedene Möglichkeiten, sich so zu verteilen, wie es der Lehrer gefordert hat. In einer Gruppe von 7 Schülern, die sich auf eine Bank mit 4 Schülern und eine Bank mit 3 Schülern verteilen sollen, gibt es

$$\frac{7!}{4!3!} = 35$$

Möglichkeiten.

Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass im Normalfall die Replikation die Erstellung einer ungeänderten Kopie darstellt, nur, dass die Basenbausteine aus einem großen Vorrat zufällig, aber in Übereinstimmung mit der Kopiervorschrift, verteilt werden.

Wenn man die Gesamtzahl der Basen S bezeichnet mit  $s$ , die Gesamtzahl der Basen C mit  $c$ , die Gesamtzahl der Basen X und Y mit  $x$  bzw.  $y$  und ferner die Zahl der Basen, die sich in einer einzelnen monotonen Sequenz befinden, mit

$s_1, s_2, s_3, \dots, c_1, c_2, c_3, \dots, x_1, x_2, x_3, \dots, y_1, y_2, y_3, \dots$

(in Bild 12 ist  $s_1 = 2, s_2 = 1, s_3 = 3$ ), dann ergibt die Aufzählung aller möglichen, mit der Kopiervorschrift des Bildes 12 übereinstimmenden Verteilungen

$$r_1 = \frac{s!}{s_1!s_2!s_3! \dots} \cdot \frac{c!}{c_1!c_2!c_3! \dots} \cdot \frac{x!}{x_1!x_2!x_3! \dots} \cdot \frac{y!}{y_1!y_2!y_3! \dots} \quad (79)$$

und die Aufzählung aller möglichen Verteilungen in einer Sequenz, die sich von der ersten Sequenz nur dadurch unterscheidet, dass in der gesplitteten Basenart C sich die Anzahl um eins erniedrigt, aber dafür in der gesplitteten Basenart S sich die Anzahl um eins erhöht hat, ergibt

$$r_2 = \frac{(s+1)!}{(s_1+1)!s_2!s_3! \dots} \cdot \frac{(c-1)!}{(c_1-1)!c_2!c_3! \dots} \cdot \frac{x!}{x_1!x_2!x_3! \dots} \cdot \frac{y!}{y_1!y_2!y_3! \dots} \quad (80)$$

Mit diesen beiden Gleichungen ist die Anzahl aller möglichen zufälligen Verteilungen, die mit der ersten ( $r_1$ ) bzw. der geänderten Kopiervorschrift ( $r_2$ ) übereinstimmen, angegeben.

Die Basenbausteine können sich jedoch *nicht zufällig innerhalb einer monotonen Sequenz beliebig* als Basen anordnen, da sie kurz vor der Bildung des komplementären Stranges (z.B. durch Verklumpung) verschiedene (Rotations-) Energien aufnehmen [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23] und somit nur nacheinander in einer von da an festgelegten Reihenfolge an der monotonen Sequenz ankommen. Diese Reihenfolge ist in dem Moment festgelegt, sobald die Zuordnung der Teilmenge zu einer bestimmten monotonen Sequenz feststeht, denn von da an wirken die elektrostatischen Kräfte zwischen Donor und Akzeptor. Solange diese elektrostatischen Kräfte vernachlässigbar klein sind (bei Abständen  $> 10^{-6}$  cm) können die Basenbausteine als frei beweglich angesehen werden, und die Zuordnung zu irgendeiner monotonen Sequenz ist zufällig.

## 5.2. Aufzählung aller günstigen Verteilungen und die Chance des Auftretens hoher Basenkonkurrenz – Energie

Deshalb interessiert uns, wie oft in diesen  $r$  verschiedenen Verteilungen der Elitist in der monotonen Sequenz erscheinen kann. Um das zu verdeutlichen, nehmen wir noch einmal das zweite Beispiel mit den Schülern: Wir fragen, wie oft der eine von den 7 Schülern (der „Elitist“) in den 35 Verteilungen auf die Bank mit 4 Sitzen zufällig gelangen kann. Dieser Schüler sei die Nummer 1. Es gibt folgende Versionen:

1 2 3 4	1 4 5 6
1 2 3 5	1 4 5 7
1 2 3 6	1 4 6 7
1 2 3 7	
1 2 4 5	1 5 6 7
1 2 4 6	
1 2 4 7	
1 2 5 6	
1 2 5 7	
1 2 6 7	
1 3 4 5	
1 3 4 6	
1 3 4 7	
1 3 5 6	
1 3 5 7	
1 3 6 7	

Der Schüler mit der Nummer 1 (der Elitist) kann

$$1 + \sum_1^2 + \sum_1^3 + \sum_1^4 = 20$$

zwanzigmal innerhalb der 35 zufälligen Verteilungen auf der Viererbank zu sitzen kommen, das heißt mit einer Wahrscheinlichkeit  $20/35 = 57\%$ . Man kann jede beliebige Zahl zwischen 1 und 7 benutzen; die Anzahl 20 für die günstigen Verteilungen bleibt immer dieselbe. Wir bezeichnen die Zahl aller günstigen Verteilungen (das ist die Zahl aller Fälle, in denen der Elitist zufällig innerhalb der monotonen Sequenz mit der Länge  $s_1$  erscheint) als  $\sigma_{s_1}$  und die Zahl aller Fälle, in denen der Elitist zufällig innerhalb der monotonen Sequenz mit der Länge  $s_1+1$  erscheint, als  $\sigma_{s_1+1}$ .

Das  $\sigma$  lässt sich auf folgende Weise berechnen: Aus der obigen Zahlenfolge erkennt man, dass von der Gesamtzahl  $s = 7$  der replizierenden Basenbausteine (oben als „Schüler“ bezeichnet) nur  $s-1=6$  permutiert werden. Die Zahl der Bausteine in der vierstelligen ( $s_1=4$ ) monotonen Sequenz, die permutiert werden, ist  $s_1-1$ , da der Elitist mit der Nummer 1 immer in der monotonen Sequenz bleiben soll. Die Zahl der übrigen permutierenden S-Basenbausteine, welche sich irgendwo in dem replizierenden Fragment befinden, ist  $s - s_1 = 7 - 4 = 3$ . So ergibt sich als Anzahl der günstigen Verteilungen beim ersten Vorgang

$$\sigma_{s_1} = \frac{(s-1)!}{(s_1-1)!(s-s_1)!} \quad (80a)$$

und für den zweiten Vorgang, da sich dort  $s$  um eins und auch  $s_1$  um eins erhöht hat,

$$\sigma_{s_1+1} = \frac{s!}{s_1! [s+1-(s_1+1)]!} = \frac{s!}{s_1!(s-s_1)!} \quad (80b)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_{s_1+1}}{\sigma_{s_1}} = \frac{s!}{s_1!(s-s_1)!} \cdot \frac{(s_1-1)!(s-s_1)!}{(s-1)!} = \frac{s}{s_1}, \quad (80c)$$

ein einfaches Ergebnis, was sich als brauchbar erweisen wird.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elitist während der Replikation des Fragmentes zufällig in einer  $s_1$ -stelligen monotonen Sequenz erscheint, ist

$$W_{s_1} = \frac{\sigma_{s_1} \cdot r_c \cdot r_x \cdot r_y}{r_1} \quad (81)$$

wo

$$r_c = \frac{c!}{c_1!c_2! \dots}$$

$$r_x = \frac{x!}{x_1!x_2! \dots}$$

$$r_y = \frac{y!}{y_1!y_2! \dots}$$

die Anzahlen aller möglichen c-, x-, y- Verteilungen und  $r_1$  die Zahl aller möglichen Gesamtverteilungen sind. Das ist deswegen, weil der günstige Fall (der Elitist ist in der  $s_1$  – stelligen monotonen Sequenz) ebenfalls in jeder der c-, x-, y- Verteilung auftreten kann. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Elitist während der Replikation in einer  $(s_1+1)$  – stelligen monotonen Sequenz auftreten kann, ist

$$W_{s_1+1} = \frac{\sigma_{s_1+1} \cdot r_{c-1} \cdot r_x \cdot r_y}{r_2} \quad (82)$$

$$r_{c-1} = \frac{(c-1)!}{(c_1-1)!c_2! \dots}$$

$$\frac{r_c}{r_{c-1}} = \frac{c}{c_1} \quad (83)$$

$$\frac{W_{s_1+1}}{W_{s_1}} = \frac{\sigma_{s_1+1}}{\sigma_{s_1}} \frac{r_{c-1} \cdot r_1}{r_c \cdot r_2} \quad (84)$$

Schreibt man den Bruch  $\frac{\sigma_{s_1+1}}{\sigma_{s_1}}$  als  $\sigma$  :

$$\frac{W_{s_1+1}}{W_{s_1}} = \sigma \frac{r_{c-1} \cdot r_1}{r_c \cdot r_2} \quad (85)$$

Division der Gleichung (79) durch (80) ergibt

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{c}{s+1} \cdot \frac{s_1+1}{c_1} \quad (86)$$

Einfügen von (83) in (85) ergibt

$$\frac{W_{s_1+1}}{W_{s_1}} = \sigma \cdot \frac{s_1+1}{s+1} \quad (87)$$

$s$  ist die Gesamtzahl der substituierenden Basenart  $S$ .  $s_1$  ist die Basenzahl in der monotonen Sequenz, die im Falle einer Mutation um eins verlängert wird.  $\sigma$  hängt ab von der Länge des DNA – Fragmentes.

Wir haben mit der Gl. (81) die Wahrscheinlichkeit  $W_s$  berechnet, mit welcher der Elitist während der Replikation des Fragmentes in der monotonen Sequenz  $SSS\dots$  erscheint. Unter der Bedingung, dass am Ende dieser monotonen Sequenz (der Elitist gelangt auf Grund seiner Eigenschaften immer an das Ende der monotonen Sequenz) sich ein tautomeres Basenpaar befindet, wird dort eine irreparable Mutation provoziert [28].

## 6. Die Total – Wahrscheinlichkeit der durch Basenkonkurrenz verursachten Mutation

Nun ist es nahe liegend, beides zu kombinieren: Die physikalische Tunnel – Wahrscheinlichkeit  $P$  (Abschnitt 4) und die Elitist – Auftritts – Wahrscheinlichkeit  $W_s$  (Abschnitt 5). Während der Replikation sind zwei Vorgänge möglich:

1. Der Elitist (z.B. G) erscheint mit der Wahrscheinlichkeit  $W_s$  in der monotonen Sequenz. Wegen der hohen Basenkonkurrenz – Energie des Elitists provoziert dieser einen Tunnel – Vorgang am Ende der monotonen Sequenz (der Elitist gelangt wegen seiner gespeicherten großen Energie stets an das Ende einer monotonen Sequenz).
2. Der Tunnel – Vorgang selbst findet mit der Wahrscheinlichkeit  $P$  statt und erzeugt am Ende der monotonen Sequenz, wenn sich dort das Basenpaar A – T befand, das tautomere Basenpaar A\* – T\*. Unmittelbar danach ersetzt der Elitist G (im Bild 8c) die Base A\*, und die Bindungs – Energie zwischen dem neu entstandenen Basenpaar G – T\* erhöht sich durch die große Basenkonkurrenz – Energie des Elitists derart, dass der DNA-Reparaturmechanismus die Falschpaarung nicht reparieren kann (wenn nur die Abklingzeit der Basenkonkurrenz – Energie größer als die Wirkungszeit des DNA-Reparaturmechanismus ist). Bei der nächsten Replikation entsteht dann aus dem Basenpaar G – T\* das „vollkommen falsche“ Basenpaar G – C aus dem originalen Basenpaar A – T.  
So setzt sich also die Total – Wahrscheinlichkeit für eine durch Basenkonkurrenz hervorgerufene irreparable Mutation aus diesen beiden genannten Wahrscheinlichkeiten  $W_s$  und  $P$  zusammen:

$$\varpi = P \cdot W_s . \quad (88)$$

Da sich bei der Basenkonkurrenz die monotone Sequenz immer um eine Position von  $s_1$  auf  $s_1+1$  verlängert, haben wir bei zwei aufeinander folgenden, durch Basenkonkurrenz mit der Total – Wahrscheinlichkeit  $\varpi$  entstehenden irreparablen Mutationen zu schreiben

$$\begin{aligned} \varpi_1 &= P_1 \cdot W_{s_1} & \varpi_2 &= P_2 \cdot W_{s_1+1} \\ \frac{P_2}{P_1} &= q \cdot \frac{W_{s_1}}{W_{s_1+1}} & \left( q = \frac{\varpi_2}{\varpi_1} \right) & \end{aligned} \quad (89)$$

Bei sinkender Temperatur nimmt die physikalische Tunnel – Wahrscheinlichkeit  $P$  ab, und die Provokations – Wahrscheinlichkeit  $W_s$  vergrößert sich wegen der zunehmenden Länge  $s_1$ .

Nun ist nach Gl. (78)

$$\left( \frac{P_2}{P_1} \right)_{t_{01}=t_{02}} = \exp \frac{\Delta c - \Delta s}{k_B} \quad (78)$$

und nach Gl. (87)

$$\frac{W_{s_1}}{W_{s_1+1}} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{s+1}{s_1+1} \quad (87)$$

Wegen (89) ergibt sich also:

$$\exp \frac{\Delta c - \Delta s}{k_B} = \frac{q}{\sigma} \cdot \frac{s+1}{s_1+1}$$

oder umgeformt mit  $\Delta_s = \frac{E_2}{t_2} - \frac{E_1}{t_1}$  und  $\Delta_c = \frac{E_2}{t_0} - \frac{E_1}{t_0}$  :

$$[\Delta s - \Delta c] + k_B \cdot \ln \left[ \frac{q}{\sigma} \cdot \frac{s+1}{s_1+1} \right] = 0 \quad (90)$$

Ist in jedem der beiden Vorgänge die Tunnel - Energie E gleich groß, so folgt für zwei aufeinander folgende *irreparable Mutationen, die durch Basenkonkurrenz provoziert werden, als Ergebnis*

$$[\Delta s] + k_B \cdot \ln \left[ q \cdot \frac{s_1}{s} \cdot \frac{s+1}{s_1+1} \right] = 0 \quad (91)$$

unter Verwendung von Gl.(80c).

[28]. Soll bei zwei aufeinander folgenden Basenkonkurrenzen immer dieselbe Tunnel – Energie

$$E = T - 13.656 \quad (92)$$

(siehe Bild 9 Seite 27) und somit auch immer dieselbe Basenkonkurrenz - Energie T auftreten, so muss der durch die Temperaturerniedrigung verursachte Viskosität–Erhöhung eine ganz bestimmte Größe besitzen. Gleichung (2) nach z aufgelöst, ergibt für den 1. und für den 2. Vorgang

$$z_1 = \frac{k \cdot e_0 \frac{r_B - r_1}{r_1 r_B} - \frac{T}{e_0}}{\sqrt{\frac{r_B - r_1}{r_1 r_B}}} \quad z_2 = \frac{(k+1) \cdot e_0 \frac{r_B - r_1}{r_1 r_B} - \frac{T}{e_0}}{\sqrt{\frac{r_B - r_1}{r_1 r_B}}} \quad (93)$$

für die Viskositätswerte, wenn in beiden Vorgängen die gleiche Basenkonkurrenz – Energie T erreicht werden soll. Der Viskoseunterschied beträgt

$$\Delta z = z_2 - z_1 = e_0 \cdot \sqrt{\frac{r_B - r_1}{r_B \cdot r_1}} = 0.293 \cdot 10^{-5} \text{ cm g}^{1/2} \text{ s}^{-1} \quad (94)$$

(umgerechnet in SI-Einheit:  $\Delta \eta = 0.973 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ). Die Viskosität-Erhöhung  $\Delta \eta$  zwischen dem ersten und dem zweiten Mutationsvorgang entsteht durch den Temperaturunterschied

$$\tau = t_1 - t_2 \quad (95)$$

zwischen beiden Vorgängen ( $\tau$  wird ca. 1.5 K betragen). Nur wenn  $\tau$  gerade so groß ist, dass die Viskositäts-Vergrößerung  $\Delta \eta = 0.973 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  zwischen den beiden Vorgängen entsteht, kann sich in dem Fragment die monotone Sequenz um 1 Position verlängern.

Irreparable, durch Basenkonkurrenz verursachte Mutationen sind also nur zu erwarten, wenn gilt

$$\frac{E \cdot \tau}{t_1^2 - \tau \cdot t_1} + k_B \ln \left[ q \cdot \frac{s_1}{s} \cdot \frac{s+1}{s_1+1} \right] = 0 \quad (96)$$

Zum besseren Verständnis sollen die zwei aufeinander folgenden irreparablen, durch Basenkonkurrenzen verursachten Mutationen angeschrieben werden:

Zelltemperatur      Länge der mon. Seq.      Änderung an dem Fragment

$t_1 + \tau$	$s_1$	(Zustand des Fragmentes vor der 1. irrep. Mut.)
$t_1$		Ein Elitist beteiligt sich mit der Wahrsch. $W_{s_1}$ an der Replikation der mon. Sequenz und gelangt wegen seiner großen Energie-Speicher-fähigkeit an das Replikationsende
$t_1$	$s_1 + 1$ entsteht bei dieser Mutation	1. Tunnelung $P_1(t_1)$ und 1. irrep. Mut. mit der Wahrsch. $P_1(t_1) \times W_{s_1}$
$t_1 - \tau$		Ein Elitist beteiligt sich mit der Wahrsch. $W_{s_1+1}$ an der Replikation der <i>verlängerten</i> mon. Sequenz und gelangt wegen seiner großen Energie-Speicher-fähigkeit an das Replikationsende
$t_1 - \tau$	$s_1 + 2$ entsteht bei dieser Mutation	2. Tunnelung $P_2(t_1 - \tau)$ und 2. irrep. Mut. mit der Wahrsch. $P_2(t_1 - \tau) \times W_{s_1+1}$

In einem Fragment mit einer mon. Sequenz der Länge  $s_1$  hat der Elitist während der Replikations - Verteilung eine Chance, in die mon. Sequenz zu gelangen. Das geschieht mit der Wahrscheinlichkeit  $W_{s_1}$ . Bei der Temperatur  $t_1$  verlängert sich dann mit der Wahrscheinlichkeit  $P_1(t_1) \times W_{s_1}$  die mon. Seq. um 1 Position.

In dem neuen Fragment, was dieselbe Basensequenz besitzt mit Ausnahme der mon. Sequenz, die jetzt sie Länge  $s_1 + 1$  aufweist, hat der Elitist während der Replikations - Verteilung eine Chance, in die verlängerte mon. Sequenz zu gelangen. Das geschieht mit der neuen Wahrscheinlichkeit  $W_{s_1+1}$ . Bei der Temperatur  $t_1 - \tau$  verlängert sich dann mit der Wahrscheinlichkeit  $P_1(t_1 - \tau) \times W_{s_1+1}$  die mon. Seq. wieder um 1 Position.

Da bei jeder dieser durch Basenkonkurrenzen hervorgerufenen irreparablen Mutationen sich die mon. Sequenz um 1 Position verlängert, wird dadurch die Verteilungsordnung in der DNA jedes Mal vergrößert.

Wird in der Gleichung (96)  $q = 1$  gesetzt, so folgt

$$t_1 = \frac{\tau}{2} + \frac{\tau}{2} \times \sqrt{1 + \frac{4E}{k_B \tau \ln\left(\frac{s_1 + 1}{s_1} \cdot \frac{s}{s + 1}\right)}} \quad (96a)$$

Mit  $E = 0.5 \text{ eV}$  (Tunnelenergie) und  $\tau = 1.5 \text{ K}$  ergeben sich aus dieser Gleichung folgende Werte für die Temperatur  $t_1$ , bei der die erste irreparable Mutation erwartet wird:

$s_1$	$s$	$t_1$
5	10	316.787 K
6	15	312.168 K
7	25	304.462 K

Bei kleineren oder größeren Temperaturen als die mit (96a) berechneten Temperaturen finden theoretisch zwar auch irreparable Verlängerungen statt; mit den in der obigen kleinen Tabelle berechneten Temperaturen zeigt sich aber überraschend, dass in DNA – Fragmenten bei  $q = 1$  Verlängerungen von monotonen Sequenzen bei solchen Anfangstemperaturen  $t_1$  erwartet werden, die nicht sehr weit von den normalen Körpertemperaturen höherer Organismen abweichen. Die Voraussetzungen, dass  $q = 1$  ist und  $\tau = 1.5 \text{ K}$  gerade so groß ist, dass  $\Delta\eta = 0.973 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot s$  entsteht, sind somit in der erdgebundenen Natur offenbar vorhanden.

## 7. Interpretation der Gleichung (96)

Aus der Gleichung (96) sieht man, dass  $\frac{E \cdot \tau}{t_1^2 - \tau \cdot t_1}$  die Entropie - Änderung zwischen zwei aufeinander folgenden Mutationen und die eckige Klammer (siehe Gl. [87] und [80c]) das Verhältnis der Elitist – Wahrscheinlichkeiten  $W_{s_1} / W_{s_1+1}$  ist, und es ist dasselbe, wenn man die Gleichung (96) so schreibt:

$$\frac{E \cdot \tau}{t_1^2 - \tau \cdot t_1} + \Xi = 0$$

mit

$$\Xi = k_B (\ln W_{s_1} - \ln W_{s_1+1})$$

Diese formale Entropiedifferenz ist immer negativ, weil bei der Basenkonkurrenz das  $W_{s_1+1}$  immer größer als  $W_{s_1}$  ist. Den negativen Wert davon

$$\Pi = k_B (\ln W_{s_1+1} - \ln W_{s_1}) = k_B \ln \left[ \frac{s}{s_1} \cdot \frac{s_1 + 1}{s + 1} \right]$$

nennen wir „*Mutationspuls*“. Er ist bei der Basenkonkurrenz immer positiv; er wird größer, wenn in der Gl. (96) eine kleineres  $t_1$  eingesetzt wird.

Weil sich bei jedem dieser Mutationen  $s_1$  um eine Position vergrößert, vergrößert sich auch jedes Mal die Struktur - Ordnung in dem Fragment.

So entstehen sukzessive Ordnungsvergrößerungen der DNA – Fragmente, wie sie in der Natur tatsächlich vorkommen. Finden diese 2 Vorgänge statt, dann *erhöht sich mit jeder Entropie - Vergrößerung der Fragment – Umgebung um den Betrag  $\frac{E \cdot \tau}{t_1^2 - \tau \cdot t_1}$  auch der Mutationspuls  $\Pi$*

und man erkennt, *dass die Vergrößerung der Entropie in der Umgebung der Zelle die Vergrößerung der Verteilungsordnung der lebendigen Zelle provoziert.*

Da  $\tau$  konstant ist, kann in einem Fragment eine irreparable Verlängerung der monotonen Sequenz von  $s_1$  auf  $s_1+1$  entsprechend Gl. (96) nur bei der nach Gl. (96a) berechneten

Temperatur erwartet werden. Ist jedoch die berechnete Temperatur unzumutbar, so liegt es nahe, durch eine künstliche Änderung der Temperatur – Abhängigkeit der Plasmaviskosität dafür zu sorgen, dass trotz Einhaltung von  $\tau = 1.5 \text{ K}$ ,  $t_1$ ,  $s_1$ ,  $s$  in Gl. (96) das  $\Delta\eta = 0.973 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  gewährleistet ist.<sup>5</sup>

Es wird nicht vorausgesetzt, dass das erste Fragment (Länge der monotonen Sequenz  $=s_1$ ) körperlich dasselbe ist wie das mutierte Fragment (Länge der monotonen Sequenz  $=s_1+1$ ), sondern das zweite kann sich an einer anderen Stelle befinden; es muss nur (bei sonst gleicher Sequenz) die Zahl  $s+1$  der substituierenden Basenart, und die Länge  $s_1+1$  der monotonen Sequenz haben.

*Bei Replikations – Vorgängen in einer sehr großen Anzahl von gleichen DNA-Fragmenten, in denen monotone Sequenzen mit der Länge  $s_1$  auftreten, muss bei einer Temperatur – Erniedrigung von  $t_1$  auf  $t_1-\tau$  bei einigen Fragmenten eine durch Basenkonkurrenz provozierte irreparable Verlängerung der monotonen Sequenz stattfinden.*

Bei einer *Anomalie* der temperaturabhängigen Zellviskosität wäre die Gl. (96) falsch, da in diesem Fall keine Verlängerung der monotonen Sequenz eintreten würde. Wir gehen davon aus, dass die Zellviskosität normal von der Temperatur abhängt, dass also die Viskosität mit sinkender Temperatur zunimmt.

Die Gleichung (96) behält sich also vor, nur dort anwendbar zu sein, wo die Zellviskosität so von der Temperatur abhängt wie auf der Erde.

## 8. Evolution und Physik

Es scheint gerechtfertigt, diese Berechnungen auf die Evolutionstheorie zu übertragen[26]. In der Erdgeschichte hat es viele Temperaturänderungen gegeben. Warme und kalte Perioden haben sich abgewechselt. Besonders die Übergänge von warmen zu kalten Perioden haben neue Spezies hervor gebracht. Im Allgemeinen wird dieses Phänomen mit der Theorie des Darwinismus erklärt. Mit der Gleichung (96) haben wir noch eine zusätzliche Erklärung: Wenn auf eine warme Periode ( $t_1$ ) eine kalte ( $t_1 - \tau$ ) folgt, werden bei monotonen Sequenzen irreparable Mutationen auftreten wegen Basenkonkurrenz. Diese Mutationen führen immer zu einer Erhöhung der DNA – Verteilungsordnung. So ist es nachvollziehbar, dass in längst vergangenen warmen Perioden nur einfache DNA – Formen existiert haben mit sehr kurzen monotonen Sequenzen. Viele von diesen kurzen (monotonen) Sequenzen müssen sich wegen der Gleichung (96) infolge einer Temperatur – Erniedrigung verlängert haben. So haben sich mit dem Übergang von warmen zu immer kälteren Perioden wegen der Erd – Abkühlung die DNA – Verteilungs – Ordnungen allmählich erhöht, es haben sich immer mehr monotone Sequenzen herausgebildet.

Eine monotone Sequenz kann sich nur dann irreparabel verlängern, wenn die darauf folgende Base derselben Basenart angehört (Purin- bzw. Pyrimidinbase, s. Abschnitt 2.2.). Es sind also folgende  
 ...AAAG  $\rightarrow$  ...AAAA (Purinbasen-Verlängerung)  
 ...CCCT  $\rightarrow$  ... CCCC (Pyrimidinbasen-Verlängerung)  
 ...GGGA  $\rightarrow$  ...GGGG (Purinbasen-Verlängerung)  
 ...TTTC  $\rightarrow$  ... TTTT (Pyrimidinbasen-Verlängerung)

So können wir schlussfolgern, dass die DNA – Verteilungs – Ordnung sich langfristig erhöht durch lang anhaltende Temperatur – Erniedrigung entsprechend der Gleichung (96); so formt jede Periode ihre eigenen Spezies schon durch die Gleichung (96).

<sup>5</sup> Siehe hierzu im Anhang [28]: „Die praktische Bedeutung der Gleichung (96a)“

Es liegt auf der Hand, dass DNAs mit höherer Verteilungs – Ordnung zunächst seltener auftreten als DNAs mit niedriger Verteilungs – Ordnung und so auch Individuen mit neuartigen, besonderen Eigenschaften programmieren. Diese neu entstandenen Eigenschaften sind somit als unmittelbare Folgen von Umwelt – Änderungen anzusehen. Die Verlängerung der *gesamten* DNA bei höheren Lebewesen kann diese Theorie jedoch nicht erklären.

## 9. Mutation und Physik innerhalb kleinerer Zeiträume

Eine ähnliche Wirkung der Gleichung (96) besteht darin, wenn Viren *in großer Zahl* aus einem warmen in einen kalten Raum gebracht werden [26]. Schauen wir auf einen Tierkörper, in dem jede Zelle mit demselben Virus infiziert worden ist. Die Virus – Replikation läuft synchron mit der Replikation des Wirtes ab. Ein Fragment des Virus ist eine Replikations – Einheit. Nehmen wir an, dass jedes 100. Fragment des Virus eine gleiche Basenstruktur besitzt. Besitzt der Tierkörper  $10^{12}$  Zellen, dann sind also vermutlich  $10^{10}$  Virus – Fragmente gleich. Diese Fragmente werden nach jeder 36000. Sekunde repliziert. Nach Gleichung (88) erwarten wir eine irreparable Mutation mit der totalen Wahrscheinlichkeit

$$\varpi = P \cdot W_s$$

in jedem dieser  $10^{10}$  Virus – Fragmente aller 36000 Sekunden. Es sei  $P = 36 \times 10^{-12}$ . Um die Parameter für die Formel (82) zu finden, benutzen wir das Virus – Fragment

GGGGGGGGACGAATACA

und erhalten  $W_s = 0.889$ . Damit werden

$$36 \times 10^{-12} \times 0.889$$

Mutationen in jedem der  $10^{10}$  Virus – Fragmente nach immer 36000 Sekunden erwartet:

$$\frac{36 \cdot 10^{-12} \cdot 0.889}{36000s} = \frac{889 \text{ irrep.vir.mut.}}{10^{18} s}$$

Deshalb wird in dem gesamten Tierkörper

$$\frac{889 \cdot 10^{10} \text{ irrep.vir.mut.}}{10^{18} s} = \frac{889 \cdot 10^{10} \text{ irrep.vir.mut.}}{10^{10} \cdot 27777.8 \text{ Stunden}} = \frac{1 \text{ irr.vir.mut.}}{31.25 \text{ Stunden}}$$

auftreten. *Wegen der in dem kalten Raum erhöhten Zellviskosität führt diese Mutation zu einer um eine Position verlängerten monotonen Sequenz.*

In dem kalten Raum ist die Produktion von Antikörpern reduziert. So werden die irreparabel mutierten Viren nicht unterdrückt.

Wenn also Tiere, die in einem warmen Raum infiziert worden sind, danach in einem kalten Raum einer tiefen Temperatur ausgesetzt werden, dann kann das eine Ursache für plötzlich auftretende, gefährliche Virus – Mutationen in Vögeln oder in anderen Tieren sein, wo auch die Übertragung dieser irreparabel mutierten Viren auf den Menschen nicht ausgeschlossen werden kann.

Bleibe die Temperatur und somit die Zellviskosität beim zweiten Vorgang so groß wie beim ersten Vorgang, dann würde die Basenkonkurrenz an der um eine Position verlängerten monotonen Sequenz zu einer so hohen Basenkonkurrenz – Energie E führen, dass die Tunnel – Wahrscheinlichkeit zu klein würde (die Tunnel – Wahrscheinlichkeit sinkt mit größer werdendem E).

Eine Verlängerung einer monotonen Sequenz (verursacht durch Basenkonkurrenz) kann also nur stattfinden, wenn sich die Viskosität des Kernplasmas erhöht. Erhöhte Viskosität bedeutet einen längeren Weg der konkurrierenden Basenbausteine, bis sie die nötige Energie erreicht haben. Eine höhere Kernplasma- Viskosität kann nur erreicht werden in einer lang anhaltenden Temperatur – Erniedrigung (wie in dem berechneten Beispiel: Viren in einem Wirt bleiben längere Zeit in einem warmen Raum und dann längere Zeit in einem kalten Raum).

Im Falle von Basenkonkurrenz ist eine Vergrößerung der DNA – Verteilungs – Ordnung nur möglich durch Temperatur – Erniedrigung. Das wird durch die Gleichung (96) ausgedrückt.

## **10. Zusammenfassung**

Es wird der Vorgang der Basenkonkurrenz beschrieben und die Auswirkung dieses Effektes auf tautomere Basenpaare, die Entstehung bösartiger Tumore bei Basenkonkurrenz und die Erhöhung der Alterungs – Geschwindigkeit lebendiger Individuen. Außerdem wird die Wirkung der Basenkonkurrenz auf die DNA – Struktur bei monotonen Sequenzen beschrieben; zu diesem Zweck werden Berechnungen der Bindungsenergie zwischen den Basenpaaren bei verschiedenen Energiestufen der Partner durchgeführt; dabei zeigt es sich, dass die Bindungsenergie stark ansteigt, wenn durch Basenkonkurrenz die Energiestufe eines Partners erhöht wird.

Die Tunnel – Wahrscheinlichkeit bei verschiedenen Basenkonkurrenz - Energien und verschiedenen Temperaturen wird berechnet, und es wird ein Zusammenhang gesucht zwischen der Basenkonkurrenz - Energie, der Temperatur und der DNA – Verteilungs – Ordnung.

Im Falle von Basenkonkurrenz in einem DNA – Fragment gibt es einen Zusammenhang zwischen der Basensequenz (insbesondere der monotonen Sequenzlänge) und der Temperatur, bei welcher irreparable Mutationen zu erwarten sind (Gleichung [96a]) .

Finden in einem DNA – Fragment bei sinkender Temperatur in einem langen Zeitraum mehrere durch Basenkonkurrenzen verursachte Mutationen statt, so vergrößert sich bei jedem Vorgang die Verteilungsordnung des Fragmentes.

Die Untersuchungsergebnisse werden benutzt, um Hinweise zur Evolutionstheorie und Hinweise zur Mutation gefährlicher Viren abzuleiten.

## Literatur

- [1] L. Stryer, Biochemie, 4. Auflage. Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford (Kapitel V.31), 1996
- [2] A. L. Lehninger, 2001, (2005), Biochemie, 3. Auflage. Springer, Berlin (Kapitel 22.4).
- [3] Dawydow, A. S., Quantenmechanik, 1. Aufl., Barth – Verlag 1992, Leipzig / Heidelberg
- [4] Joos, G., Lehrbuch der theoretischen Physik,, 8. Auflage, Akad. Verlagsanstalt Geest & Portig, Leipzig 1954
- [5] P. Ö. Löwdin, Quantum genetics and the aperiodic solid. Some aspects on the biological problems of heredity, mutations, ageing, and tumours in view of the quantum theory of the DNA molecule; Uppsala, Sweden, Uppsala Univ., Quantum Chemistry Group for Research in Atomic, Molecular and Solid-state Theory, 1963
- [6] B. Cohen, P. M. Hare, and B. Kohler, J. Am. Chem. Soc. (2003), 125 (44), 13594 - 13601
- [7] C. E. Crespo-Hernandez, and B. Kohler, J. Phys. Chem. B (2004), 108, 11182 - 11188
- [8] C.E. Crespo-Hernandez, B. Cohen, P. M. Hare, and B. Kohler, CHEM. Rev. (2004), 104, 19770 – 2020
- [9] J. M. Pecourt, J. Peon and B. Kohler, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 9348- 9340 and (2001), 123, 10370
- [10] Matsika, S., J. Phys.. Chem. A. (2004), 108, 7584 - 7590
- [11] Bauer, J. A., Grundlagen der Atomphysik,, 3. Auflage, Springer 1945
- [12] Blochinzew, D. J., Grundlagen der Quantenmechanik, Dt. Verlag d. Wiss., 1953
- [13] Landau / Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. II Quantentheorie, Akademie – Verlag Berlin 1980
- [14] Acta Cryst. (1953). 6, 217 [ [doi:10.1107/S0365110X53000612](https://doi.org/10.1107/S0365110X53000612) ] [M. v. Laue](#) Der Teilchenstrom bei Raumgitterinterferenzen von Materiewelle
- [15] R. Rein and F. E. Harris, Studies of Hydrogen – Bonded Systems, The Journal of Chemical Physics, vol. 41, Nr. 11, 1964, pp. 3393 – 3401
- [16] S. Lunell and G. Sperber, Study of the Hydrogen Bonding in the Adenine – Cytosine, and Guanine – Thymine Base Pairs, The Journal of Chemical Physics, vol. 46, Nr. 6, 1967, pp. 2119 – 2124
- [17] Molekülphysik Wikipedia
- [18] Spektroskopie, Rotation und Schwingung. Angelika Simon, Lisa Kaufmann, Christian Köhler, PC – Seminar: WS 09/10, Leitung: PD. Dr. W. Schärfl
- [19] Othmar Marti: [Atome im elektrischen Feld](#). Universität Ulm
- [20] T. P. Hezel, C. E. Burkhardt, M. Ciocca, J. J. Leventhal: Classical view of the Stark effect in hydrogen atoms. In: American Journal of Physics. 60, 1992, S. 324, [doi:10.1119/1.16875](https://doi.org/10.1119/1.16875).

- [21] A. Hooker, C. H. Greene, W. Clark: Classical examination of the Stark effect in hydrogen. In: Physical Review A. 55, Nr. 6, 1997, S. 4609-4612, [doi:10.1103/PhysRevA.55.4609](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.55.4609).
- [22] P. Brick, C. Ell, M. Hübner, J.P. Prineas, G. Khitrova, H.M. Gibbs, C. Sieh, T. Meier, F. Jahnke, A. Knorr, S.W. Koch: Coulomb Memory Effects and Higher-Order Coulomb Correlations in the Excitonic Optical Stark Effect. In: physica status solidi (a). 178, Nr. 1, 2000, S. 459–463, [doi:10.1002/1521-396X\(200003\)178:1<459::AID-PSSA459>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200003)178:1<459::AID-PSSA459>3.0.CO;2-2)
- [23] Atom- und Molekülphysik. Gerd Fußmann, Vorlesung an der Humboldt-Universität zu Berlin, Sommersemester 2002
- [24] Saenger, W., Principles of Nucleic Structure, Springer 1988
- [25] W. D. Drechsel, Tumour Physics, Mathematical Biosciences **213** (2008) 135 – 140
- [26] Dipl.-Phys. Dieter Drechsel, [Evolution and Mutation Physics](#) , Bericht, Qucosa Dresden, 20.07.2011
- [27] Bruce D. Sidell (*Department of Zoology and Center for Marine Studies, University of Maine, Orono, ME 04469, USA*) and Jeffrey R. Hazel, Temperature affects the Diffusion of small Molecules through Cytosol of Fish Muscle, J. exp. Biol. **129**, 191-203 (1987)
- [28] [www.basenkon.com/basenordnung.pdf](http://www.basenkon.com/basenordnung.pdf)