

10.2 Thermische Ratschen

10.2.1 Realisierung

→ perfekte Ratsche & $f=0$: $v = \frac{L}{\tau_{step}} = \frac{20}{L}$ (10.1)

10.2.2 Smoludowski-Gleichung

• stochastischer Prozess: therm. Bewegung von Teilchen im Potential $U(x)$
 → $P(x,t) d^3x$... Wahrscheinlichkeit für Ort $[x, x+dx]$ zur Zeit t

• Bestimmungsgl.?

(i) Wahrscheinlichkeitsgleichung:

$$j(x,t) = - \underbrace{D \nabla P(x,t)}_{\text{diffusiver Anteil}} + j_{pot} \quad (10.2) \quad (\text{vgl. Nernst-Planck-Formel})$$

(ii) therm. GG: $P(x,t) \sim e^{-U(x)/k_B T}$ & $j = 0$

$$\begin{aligned} \rightarrow j_{pot} &= - \frac{D}{k_B T} (\nabla U) P \quad (10.3) \\ &= - \frac{1}{\beta} \nabla U P \\ &\quad \underbrace{\frac{F}{j} = v_D}_{\text{Driftgeschw.}} \end{aligned}$$

$$\rightarrow j(x,t) = - D \left(\nabla + \frac{1}{k_B T} \nabla U \right) P \quad (10.4)$$

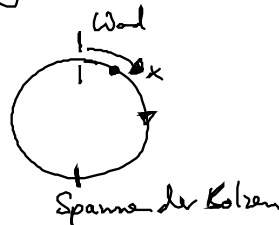
(iii) P... Erhaltungsgröße: $\int P(x,t) d^3x = 1$

$$\rightarrow \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = - \text{div } j = D \nabla \cdot \left(\nabla + \frac{1}{k_B T} \nabla U \right) P} \quad (10.5)$$

... Smoludowski-Gleichung

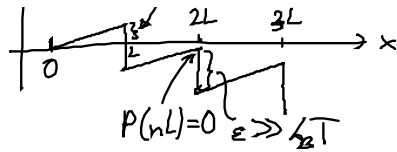
10.2.3 Mittlere Ratschengeschw.

• Teilchen = perfekte Ratsche ($\epsilon \gg \frac{1}{2} T$)
 S-Ratsche mit N Kolben
 & periodische Randbed.



→ periodisches, stationäres $P(x)$
 für großes t

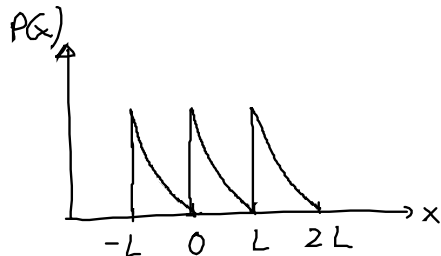
• $P(x)$? \uparrow
 \nearrow SL



Übung $\rightarrow P(x) = A \left[e^{-\frac{(x-L)\frac{f}{\lambda_0 T}}{L}} - 1 \right], 0 \leq x \leq L$ (10.6)

mit $N \int_0^L P(x) dx = 1$... Log. von (10.5)

$\rightarrow AN = \frac{f}{\lambda_0 T} \left[e^{\frac{fL}{\lambda_0 T}} - 1 - \frac{fL}{\lambda_0 T} \right]^{-1}$ (10.7)



• W. strandichte:

(10.6) in (10.4) $\rightarrow j = A \frac{Df}{\lambda_0 T}$ (10.8)

(i) $j \neq 0$ für $f \neq 0$

(ii) $j = \frac{2D}{NL^2}$ für $f \rightarrow 0$!!

(10.7) in (10.8) & Taylor in f

• Ratsche geschw.:

konst. $\rightarrow j = \frac{1}{NL} v \rightarrow v = NLj$
mittlere
Drehzahl

(10.7)(10.8) $\rightarrow v = \left(\frac{fL}{\lambda_0 T} \right)^2 \frac{D}{L} \left(e^{\frac{fL}{\lambda_0 T}} - 1 - \frac{fL}{\lambda_0 T} \right)^{-1}$ (10.9)

(i) $v = \frac{2D}{L}, f \rightarrow 0$ vgl. (10.1)

(ii) $v \rightarrow \left(\frac{fL}{\lambda_0 T} \right)^2 \frac{D}{L} e^{-\frac{fL}{\lambda_0 T}}, \lambda_0 T \ll fL$!!! Aktivierungsprozess!

• allg. Fall: \rightarrow Übungen

(i) $f = \frac{\varepsilon}{L} \rightarrow U_{tot} \dots$ periodisch $\rightarrow j=0 \hat{=} TD-GG$

(ii) $f > \frac{\varepsilon}{L} \rightarrow$ Rückwärtsbewegung

• Molekulare Maschinen:

(i) Zufallsger in U_{tot}

(ii) überqueren Energie-Barriere

(iii) Speichern U_{pot} , nicht E_{kin} (Makrowelt)
(Nanoswelt)

Ratschen: (i) Asymmetrie, Nichtgleichgewicht \rightarrow gerichtete Bewegung

(ii) $v \rightarrow \frac{2D}{L}$, $\varepsilon \gg \frac{1}{2}k_B T$, $f=0$

10.2.4 Molekulare Realisierungsprinzipien

• Chem. Reaktionen }
Übergänge zw. }
Molekülkonfigurationen }

$\hat{=} \begin{cases} \text{Zufallsweg in der } N \text{ dim.} \\ \text{Energiefläche der Molekülkonfig.} \end{cases}$

\rightarrow folie

\rightarrow Reaktionsweg: Reaktionskoord.

Reaktionsrichtg: $\Delta G < 0$

" geschw: $v \sim e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}}$

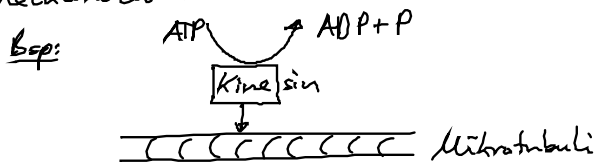
Arrhenius-Gleichung

• Enzyme: reduzieren ΔG^*
Modell: Haldane (1930)

• Enzyme als zyklische Maschinen: setzt chemische Energie frei \rightarrow folie

• "Vergiften" von Enzymen:
 \bar{S} ist besserer Passform als S

• Mechanochem. Motoren:



allg. Enzym: $\left. \begin{array}{l} 1. \text{ katalysiert chem. Reaktionen: } n \\ 2. \text{ Bindung an "Gleis": } x \end{array} \right\} G(n,x)$

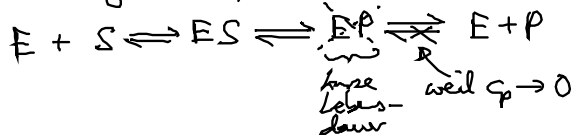
\Rightarrow Motor bewegt sich im Tal von $G(n,x)$: "enge Kopplung"

10.3 Kinetik realer Enzyme und Maschinen

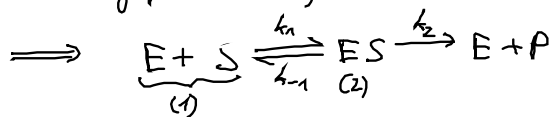
- reale Enzyme sind kopliert

10.3.1 Michaelis-Menten-Regel

- Kinetik einfacher Enzyme



& große Aktivierungsbarriere \rightarrow einfache Rategleichung



Annahme: $c_E \ll c_S \rightarrow c_S = \text{konst.}$

$$\left. \begin{array}{l} \rightarrow p_E \dots \text{Wahrsch. f. } E\text{-Zust.} \\ p_{ES} \dots \text{ " " } ES\text{- " } \end{array} \right\} \frac{\partial p_E}{\partial t} = \frac{\partial p_{ES}}{\partial t} = 0$$

... stationäre Zustand

$$p_{ES} + p_E = 1$$

\Rightarrow Rategleichung:

$$0 = \frac{\partial p_E}{\partial t} = -k_1 c_S \underbrace{(1 - p_{ES})}_{(1)} + \underbrace{(k_{-1} + k_2) p_{ES}}_{(2)}$$

$$\rightarrow p_{ES} = \frac{k_1 c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S} \quad (10.10)$$

• Reaktionsgeschw.: $V = c_E p_{ES} k_2 \quad (10.11)$