

10.2 Thermische Ratschen

10.2.1 Realisierung

• G-/S-Ratsche:

• G-Ratsche unter Last: Arbeitsleistung?
~~them. Energie~~ ← 2.HS } ↙

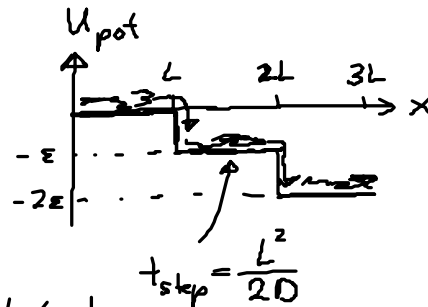
ohne Last: \rightleftharpoons , dieselbe Wahrscheinlichkeit

• S-Ratsche unter Last: - Arbeitsleistung durch vorgespannte Bolzen } ✓
 - $fL < \varepsilon \dots \rightarrow$
 - $fL > \varepsilon \dots \leftarrow$

Nettogeschwindigkeit?

perfekte Ratsche ($\varepsilon \gg k_B T$), ohne Last:

$$\implies v = \frac{L}{t_{\text{step}}} \approx \frac{2D}{L} \quad (10.1)$$



mit Last: $P(x) \dots$ Wahrscheinlichkeit
 am Ort x zu sein

10.2.2 Smoluchowski-Gleichung

• stochastischer Prozeß: them. Bewegung von Teilchen im Potential $U(x)$
 $\longrightarrow P(x, t) d^3x \dots$ Wahrscheinlichkeit für Ort $[x, x+dx]$
 zur Zeit t

• Bestimmungsgl.?:

(i) Wahrscheinlichkeitsstromdichte:

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

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

$$\rightarrow j_{\text{pot}} = - \underbrace{\frac{D}{k_B T}}_{\substack{\mu \\ \text{Mobilität}}} \underbrace{\nabla U}_{-\mathbf{F}} P \quad (10.3)$$

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

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

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

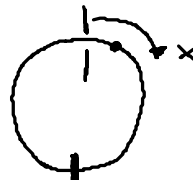
... Smoluchowski-Gleichung

10.2.3 Mittlere Ratschengeschw

• Teilchen = perfekte Ratsche ($\varepsilon \gg k_B T$)

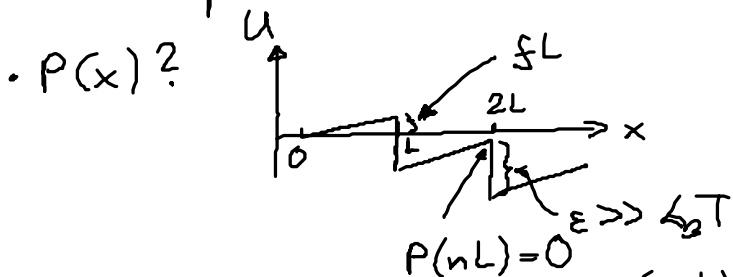
S-Ratsche mit N Bolzen

& periodische Randbed.



Spannen der Bolzen

\rightarrow periodisches, stationäres $P(x)$ für großes t

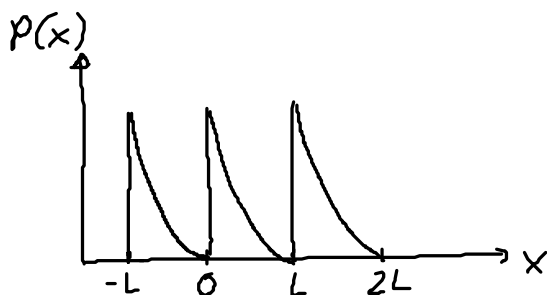


Übung \rightarrow

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

... Lsg. von (10.5)

mit $N \int_0^L P(x) dx = 1 \rightarrow AN = \frac{f}{k_B T} \left[e^{fL/k_B T} - 1 - \frac{fL}{k_B T} \right]^{-1} \quad (10.7)$



• W. strom dichte: (10.6) in (10.4) $\rightarrow j = A \frac{Df}{k_B T} \quad (10.8)$

(i) $j \neq 0$ für $f \neq 0$

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

(10.7) in (10.8) & Taylor

• Ratschengeschw.: $j(x) = P(x)v(x) \left| \frac{1}{L} \int_0^L \dots dx \right.$

Mittelwert $\rightarrow j = \frac{1}{NL} \underbrace{N \int_0^L P(x)v(x) dx}_v$

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

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

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

• allg. Fall: \rightarrow Übungen

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

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

• Molekulare Maschinen:

(i) Zufallsgeler in U_{tot}

(ii) überqueren Energiebarriere

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

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

$$(ii) v \rightarrow \frac{20}{L}, \quad \varepsilon \gg k_B T, \quad f=0$$

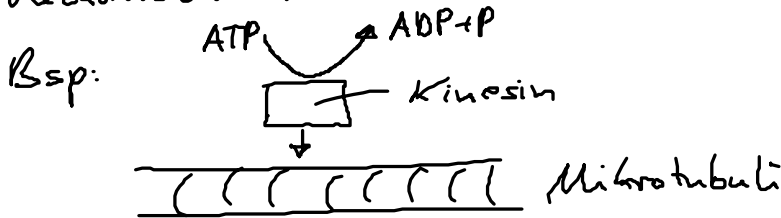
10.2.4. Molekulare Realisierungsprinzipien

- Chem. Reaktionen
= Übergänge zw. Molekülkonfigurationen } $\hat{=}$ Zufallsweg in der N-dim. Energiefläche der Moleülkonfig.

→ Reaktionsweg: Reaktionskoord.

Reaktionsrichtung: $\Delta G < 0$
 " geschw.: $v \sim e^{-\Delta G^*/k_B T}$
 Arrhenius-faktor

- Enzyme: reduzieren ΔG^*
Modell: Haldane (1930)
- Enzyme als zyklische Maschine: setzt chemische Energie frei
- "Vergiften" von Enzymen: \hat{S} mit besserer Passform als S
- Mechanochem. Motoren:



allg. Enzym: 1. katalysiert chem. Reakt.: n } $G(n,x)$
 2. Bindung an "Gleis": x

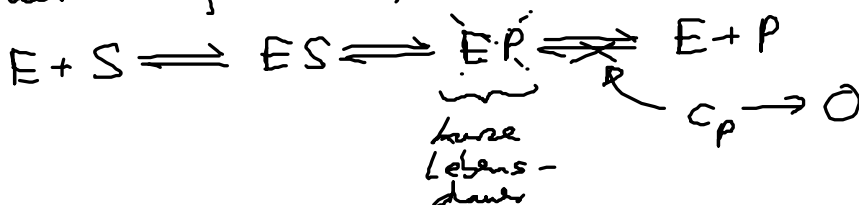
⇒ Motor/Enzym bewegt sich im Tal von $G(n,x)$: enge Kopplung

10.3 Kinetik realer Enzyme und Maschinen

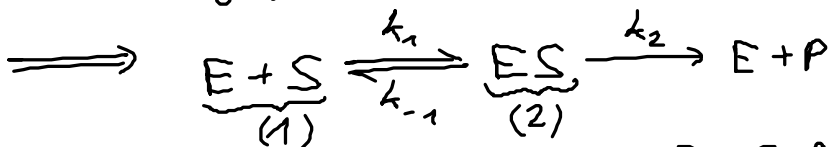
- reale Enzyme sind kompliziert:

10.3.1 Michaelis-Menten-Regel

- Kinetik einfacher Enzyme



& große Aktivierungsbarrieren \rightarrow einfache Rategleichungen



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

$\rightarrow P_E$... Wahrscheinlichkeit für E-Zustand

P_{ES} ... " " ES-Zustand

$$\& P_E + P_{ES} = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial P_E}{\partial t} \approx \frac{\partial P_{ES}}{\partial t} \approx 0 \\ \dots \text{stationärer Zustand} \end{array} \right.$$

\Rightarrow Rategleichung:

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

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

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

mit Michaelis-Konstante: $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (10.12)$

$$v_{\max} = k_2 c_E \quad (10.13)$$

$$\Rightarrow \boxed{v = v_{\max} \frac{c_S}{K_M + c_S}} \quad \dots \text{MM-Regel} \quad (10.14)$$

Saturationskinetik: (i) $v \sim c_S$, $c_S \ll K_M$

(ii) $v = v_{\max}$, $c_S \gg K_M \hat{=} P_{ES} = 1!!$

• Lineweaver-Burk-Plot.

$$(10.14) \rightarrow \boxed{\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} \left(1 + \frac{K_M}{c_S} \right)} \quad (10.15)$$

• MM-Regel: gilt für viele, auch komplizierte Reaktionen
Voraussetzung: (i) lineare Kette von Reaktionen
(ii) letzter Schritt irreversibel