

## 10.2.2. Smoluchowski-Gleichung

- stochastischer Prozeß: therm. Bewegung von Teilchen im Potential  $U(\underline{x})$

→  $P(\underline{x}, t) d^3x$  ... Wahrscheinlichkeit am Ort  $\underbrace{[\underline{x}, \underline{x}+d\underline{x}]}$  zu sein zur Zeit  $t$

- Bestimmungsgl.?

(i) Wahrscheinlichkeitsstromdichte:

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

diffusiver Anteil

(vgl. Nernst-Planck-Formel)

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

$$\rightarrow \underline{j}_{\text{pot}} = -\frac{D}{k_B T} \underline{\nabla} U P \quad (10.3)$$

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

∴

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

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

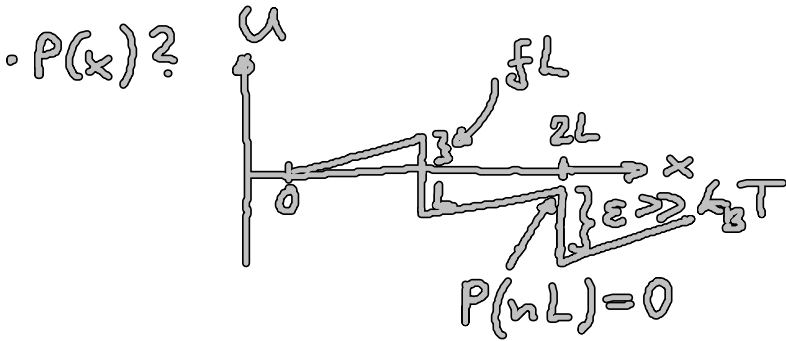
... Smoluchowski-Gleichung

# 10.2.3 Mittlere Ratschengeschwindigkeit:

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

S-Ratsche mit  $N$  Bolzen  
& periodischer Randbed.

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

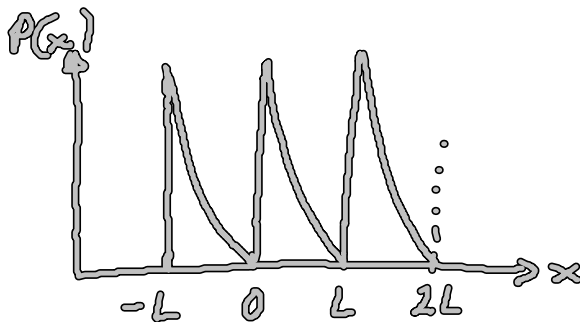


Übung →

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

... Lsg. von (10.5)

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



• W. stromdichte: (10.6) in (10.4) →  $j = A \frac{Df}{k_B T}$  (10.8)

(i)  $j \neq 0$  für  $f \neq 0$

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

(10.7) in (10.8) & Taylor

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

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

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

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

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

• allg. Fall:  $\rightarrow$  Übungen

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

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

• Molekulare Maschinen:

(i) Zufallsger in  $U_{tot}$

(ii) überqueren Energie-Barrieren

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

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

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

## 10.2.4 Molekulare Realisierungsmöglichkeiten

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

→ Reaktionsweg: Reaktionskoord.

Reaktionsrichtung:  $\Delta G < 0$   
" geschw:  $v \sim e^{-\Delta G^*/RT}$


Arrhenius-  
faktor

- Enzyme: reduzieren  $\Delta G^*$   
Modell: Haldane (1930)

- Enzyme als zyklische Maschinen: setzt chemische Energie frei

- "Vergiften" von Enzymen:  $\tilde{S}$  mit besserer Passform als S

- Mechanochem. Motoren:

Bsp:  Kinesin

 Mikrotubuli

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

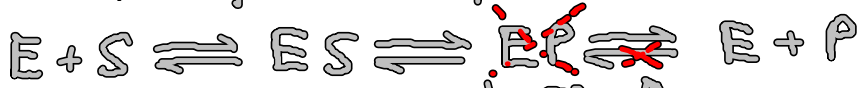
→ Motor bewegt sich im Tal von  $G(n,x)$ : "enge Kopplung"

### 10.3. Kinetik realer Enzyme und Maschinen

- reale Enzyme sind kompliziert

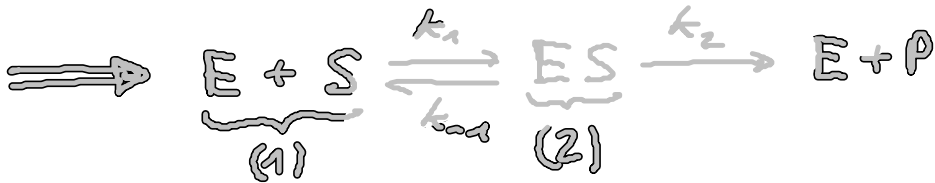
#### 10.3.1 Michaelis-Menten-Regel

• Kinetik einfacher Enzyme:



kurze Lebensdauer  $\rightarrow$  Konzentration  $c_p \rightarrow 0$

2 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

$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial p_E}{\partial t} = \frac{\partial p_{ES}}{\partial t} \\ \approx 0 \end{array} \right\} \text{stationärer Zustand}$

$\Rightarrow$  Rategleichung:

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

$$\rightarrow p_{ES} = \frac{k_1 c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S} \quad (10/10)$$