

10.2 Thermische Ratschen

10.2.1 Realisierung

• G-/S-Ratsche:

• G-Ratsche unter Last: Arbeitsleistung?
~~Rein. Energie~~ ← 2.HS

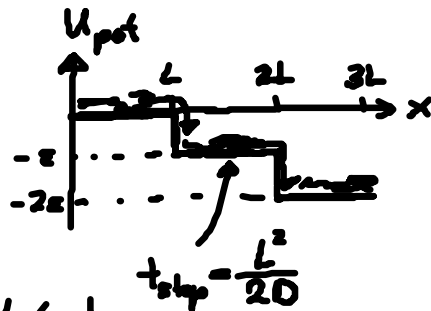
ohne Last: \rightleftharpoons , dieselbe Wahrscheinlichkeit

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

Nettogeschwindigkeit?

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

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



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

10.2.2 Smoluchowski-Gleichung

• stochastischer Prozeß: therm. Bewegung von Teilchen im Potential $U(x)$
 $\rightarrow P(x,t) d^3x \dots$ 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) therm. GG: $P(x,t) \sim e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}$ & $j = 0$

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

$\underbrace{\quad}_{\mu}$ $\underbrace{\quad}_{-E}$
 Multi-Kraft
 \downarrow

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

(iii) P... Erhaltungsgröße: $\int P(x,t) dx = 1$

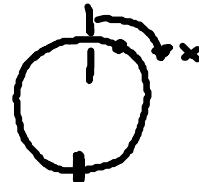
$$\rightarrow \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -\text{div} j = D \nabla \cdot \left(\nabla + \frac{1}{k_B T} \nabla U \right) P} \quad (10.5)$$

... Smoluchowski-Gleichung

10.2.3 Mittlere Rotationsgeschwindigkeit

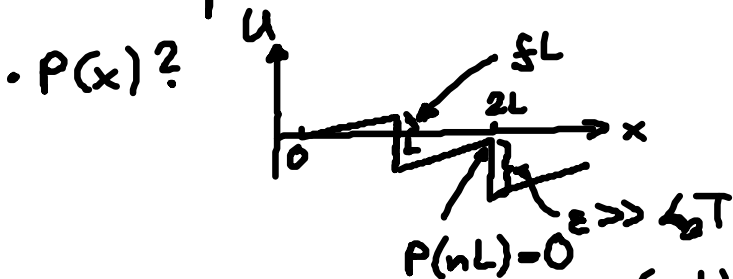
• Teilchen = perfekte Ratsche ($\varepsilon \gg k_B T$)

S-Ratsche mit N Bolzen
& periodische Randbed.



Spannen der Bolzen

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

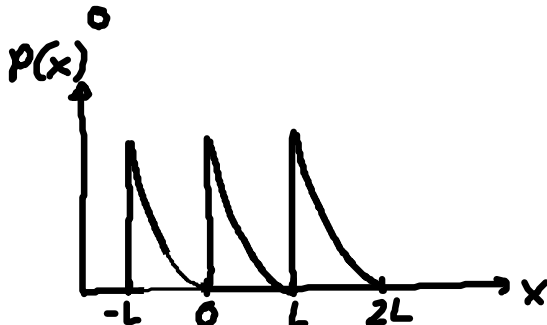


Übung

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

... Lsg. von (10.5)

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



• ω Stromdichte: (10.6) in (10.4) $\rightarrow j = A \frac{Df}{k_B T} \quad (10.8)$

$$(i) j \neq 0 \quad f \rightarrow f \neq 0$$

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

(10.7) in (10.8) & Taylor

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

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

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

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

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

• allg. Fall: \rightarrow Übungen

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

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

• Molekulare Maschinen:

(i) Zufallsgaler in U_{tot}

(ii) überqueren Energiebarrieren

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

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

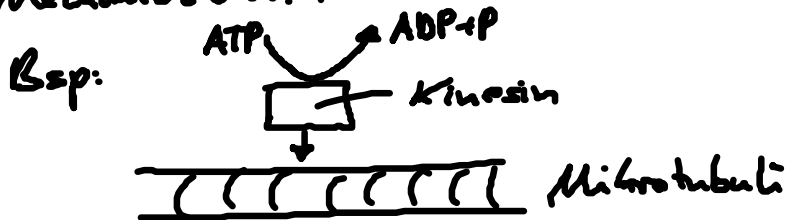
$$(ii) v \rightarrow \frac{20}{L}, \quad \varepsilon \gg k_B T, \quad f=0$$

10.2.4. Molekulare Realisierungsprinzipien

- Chem. Reaktionen = Übergänge zw. Molekülkonfigurationen } Δ 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
- "Verziffern" von Enzymen: \tilde{S} mit besserer Passform als S

Mechanocoupl. Motoren:



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

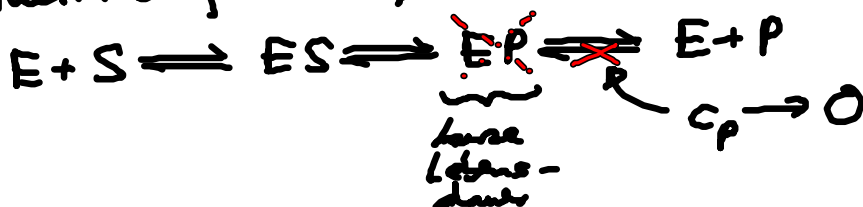
\Rightarrow Motor/Enzym bewegt sich im Tal von $G(u, x)$: enge Kopplung

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

$\rightarrow P_E \dots$ Wahrscheinlichk. für E-Zustand

$P_{ES} \dots$ " " 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: $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (10.12)$

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

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

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

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

• 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) Linearkette von Reaktionen
(ii) letzter Schritt irreversibel