10.2.2. Smoluchowski-Gleichung

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

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

- Bestimmungsgl.?

(i) Wahrscheinlichkeitsstromdichte:

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

(vgl. Nernst-Planck-Formel)

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

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

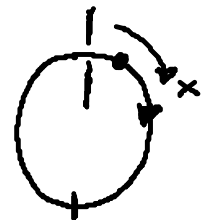
$$\longrightarrow \quad \underline{j}(\underline{x},t) = -D\left(\underline{\nabla} + \frac{1}{k_B T}\underline{\nabla} U\right) P \qquad (10.4)$$

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

$$\longrightarrow \quad \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -\operatorname{div}\underline{j} = D\,\underline{\nabla}\cdot\left(\underline{\nabla} + \frac{1}{k_B T}\underline{\nabla} U\right) P} \qquad (10.5)$$

... Smoluchowski-Gleichung

10.2.3 Mittlere Ratschengeschwindigkeit:



Spannen der Bolzen

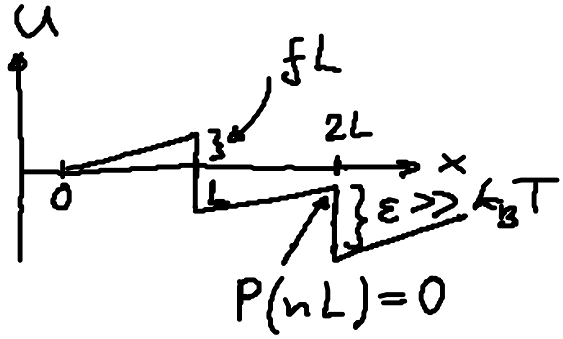
- Teilchen = perfekte Ratsche ($\varepsilon \gg k_B T$)

  S- Ratsche mit N Bolzen

  & periodischen Randbed.

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

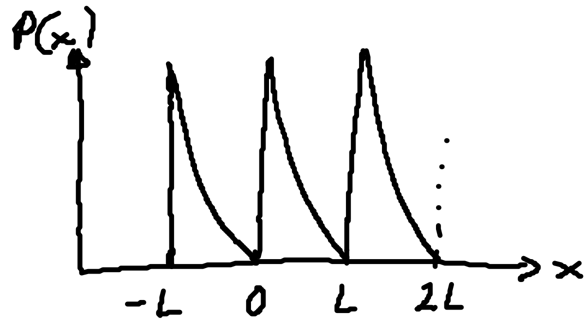
- $P(x)$?



$\xrightarrow{\text{Übung}}$ $$P(x) = A\left[e^{-(x-L)f/k_BT} - 1\right], \quad 0 \le x \le L \quad (10.6)$$

... Lsg. von (10.5)

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



- W. stromdichte: (10.6) in (10.4) $\longrightarrow$ $j = A\frac{Df}{k_BT}$ (10.8)

  (i) $j \neq 0$ für $f \neq 0$

(ii) $j = \frac{2D}{NL^2}$ für $f \to 0$!!!
(10.7) in (10.8) & Taylor

- Ratschengeschw.: $j(x) = P(x)\,v(x) \;\Big|\; \frac{1}{L}\int_0^L \dots dx$

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

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

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

(ii) $v \longrightarrow \left(\frac{fL}{k_BT}\right)^2 \frac{D}{L}\, e^{-\frac{fL}{k_BT}}$ $\quad k_BT \ll fL \; (< \varepsilon)$!!! Aktivierungsprozess!

- allg. Fall: $\to$ Übungen
  (i) $f = \frac{\varepsilon}{L} \longrightarrow U_{tot}$ periodisch $\longrightarrow j = 0 \;\hat{=}\;$ TD-GG
  (ii) $f > \frac{\varepsilon}{L} \longrightarrow$ Rückwärtsbewegung

- Molekulare Maschinen:
  (i) Zufallsgeher in U_{tot}
  (ii) überqueren Energie-Barrieren
  (iii) Speichern U_{pot}, <u>nicht</u> E_{kin} (Makrowelt) (Nanowelt)

- Ratschen: (i) Asymmetrie, Nichtgleichgewicht $\to$ gerichtete Bewegung
  (ii) $v \longrightarrow \frac{2D}{L}$, $\varepsilon \gg k_BT$, $f = 0$

10.2.4 Molekulare Realisierungsmöglichkeiten

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

$\longrightarrow$ Reaktionsweg: Reaktionskoord.

Reaktionsrichtung: $\Delta G < 0$

" geschw: $v \sim \underbrace{e^{-\Delta G^* / k_B T}}_{\text{Arrhenius-faktor}}$

- Enzyme: reduzieren ΔG^*

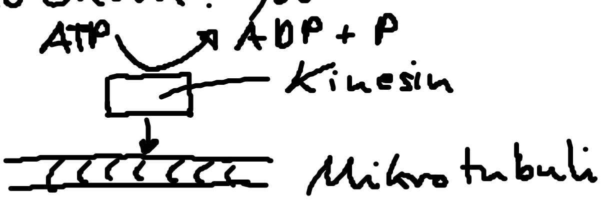
  Modell: Haldane (1930)

- Enzyme als zyklische Maschinen: setzt chemische Energie frei

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

- Mechanochem. Motoren:

Bsp:



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

$\Longrightarrow$ 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:

$$E + S \rightleftharpoons ES \rightleftharpoons \underbrace{EP}_{\text{kurze Lebensdauer}} \rightleftharpoons E + P$$

Konzentration $c_P \to 0$

& große Aktivierungsbarrieren $\to$ einfache Ratengleichungen

$$\Longrightarrow \underbrace{E + S}_{(1)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underbrace{ES}_{(2)} \xrightarrow{k_2} E + P$$

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

$\to$ p_E ... Wahrscheinlichkeit für E-Zustand

p_{ES} ... " ES-Zustand "

$$\frac{\partial p_E}{\partial t} = \frac{\partial p_{ES}}{\partial t} \approx 0$$

stationärer Zustand

$\Longrightarrow$ Ratengleichung:

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

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