

Chapter 3. The Molecular Dance

Luennon sisältö: Satunnaisliike eli terminen liike, Boltzmann-jakauma, satunnaiskävely

- Solut: Korkeasti järjestyneitä systeemeitä
- Terminen energia: Molekyylien satunnaisliike tuhoaa järjestystä
- Johtopäätös: Solut toimivat paremmin kylmässä?
- EI! Miksi?

Biologinen kysymys:

Miten nanomaailma poikkeaa makromaailmasta?

Chapter 3. The Molecular Dance

Luennon sisältö: Satunnaisliike eli terminen liike, Boltzmann-jakauma, satunnaiskävely

- Solut: Korkeasti järjestyneitä systeemeitä
- Terminen energia: Molekyylien satunnaisliike tuhoaa järjestystä
- Johtopäätös: Solut toimivat paremmin kylmässä?
- EI! Miksi?

Biologinen kysymys:

Miten nanomaailma poikkeaa makromaailmasta?

Fysikaalinen idea:

Kaikki on termisessä liikkeessä.

Jakaumista

- Diskreetti jakauma:

- Muuttuja x saa diskreettejä arvoja x_1, x_2, \dots

- N riippumatonta tapausta:

- N_1 kpl $x = x_1$

- N_2 kpl $x = x_2$ jne.

- Todennäköisyys tapaukselle x_i on $P(x_i)$, missä

$$\frac{N_i}{N} \rightarrow P(x_i) \quad \text{suurilla } N$$

- Additiivisuus: Todennäköisyys tapaukselle, että havaitaan joko x_i tai x_j

$$\frac{N_i + N_j}{N} = P(x_i) + P(x_j), \quad x_i \neq x_j$$

- Normiointi:

$$\sum_i P(x_i) = \frac{N_1 + N_2 + \dots}{N} = \frac{N}{N} = 1$$

- Jatkuva jakauma:

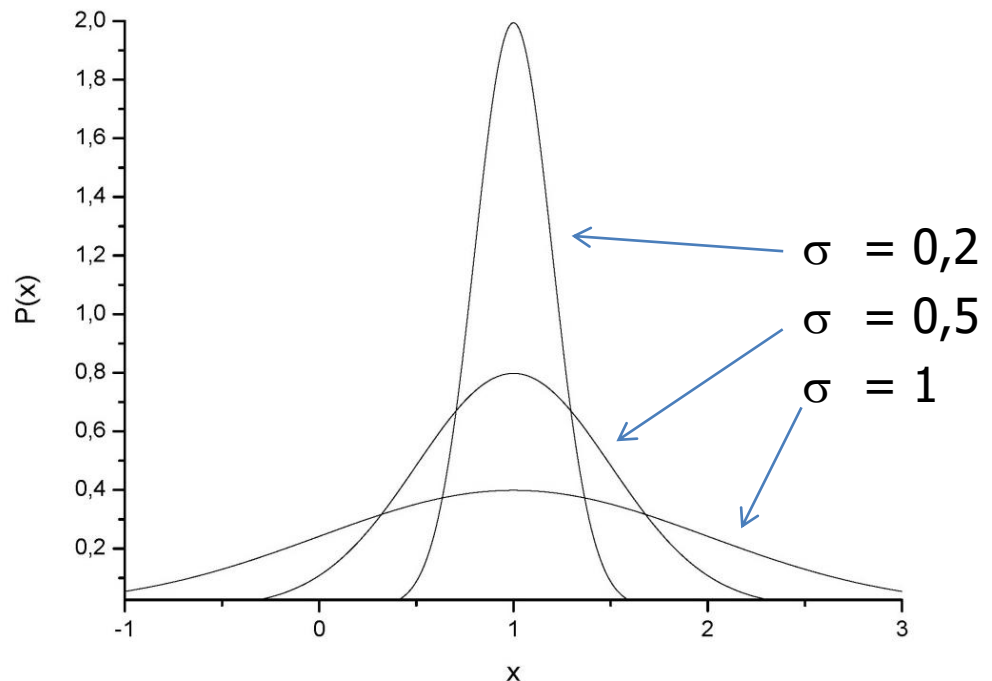
- Muuttuja x jatkuva
- Todennäköisyys tapaukselle, että $dN(x_0)$ mittausta saa arvon välillä $[x_0, x_0 + dx]$, on

$$\frac{dN(x_0)}{N} \rightarrow P(x_0)dx \quad \text{suurille } N$$

- Normiointi: $\int P(x)dx = 1$

- Normaalijakauma:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}$$



- Muuttujan x odotusarvo (keskiarvo):

$$\langle x \rangle = \begin{cases} \sum_i x_i P(x_i) & \text{diskreetti} \\ \int x P(x) dx & \text{jatkuva} \end{cases}$$

- Funktion $f(x)$ odotusarvo:

$$\langle f(x) \rangle = \begin{cases} \sum_i f(x_i) P(x_i) & \text{diskreetti} \\ \int f(x) P(x) dx & \text{jatkuva} \end{cases}$$

- Muuttujan x varianssi:

$$\text{varianssi}(x) = \sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

- Keskihajonta:

$$\text{keskihajonta} = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} \quad (\text{RMS})$$

Terminen liike: kineettinen kaasuteoria

- Ideaalikaasulaki:

$$pV = Nk_B T \quad (= nRT)$$

Boltzmannin vakio: $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

$$k_B T_r \approx 4,1 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 4,1 \text{ pN nm}$$

- N ideaalikaasupartikkeliä kuutiossa (harva kaasu):

– Liikemäärä muuttuu (kimmoisissa) törmäyksissä seiniin: $m\mathbf{v}_x \rightarrow -m\mathbf{v}_x$

– Törmäysten välinen aika (samaa seinään) per molekyyli: $\Delta t = \frac{2L}{v_x}$

– Seinään voima: $f = \frac{\Delta(mv_x)}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\frac{2L}{v_x}} = \frac{mv_x^2}{L}$ (yhdestä molekyylistä)

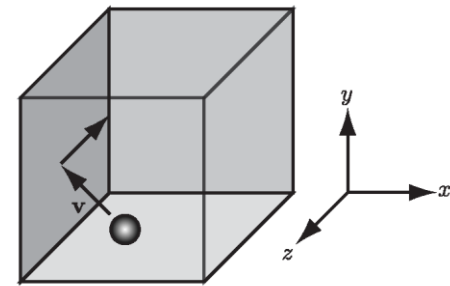
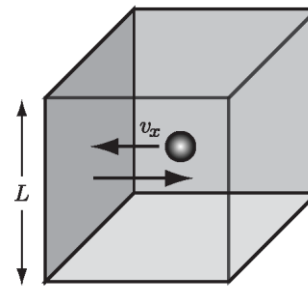
– N molekyyliä:

- vauhti jakautunut

$$p = \frac{f}{A}$$

$$= \frac{Nm \langle v_x^2 \rangle}{L \cdot L^2} = \frac{Nm \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

$$\Rightarrow k_B T = m \langle v_x^2 \rangle$$



$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 \quad \text{ja} \quad \langle v^2 \rangle = 3v_x^2$$

$$\Rightarrow E_{kin} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Ideaalikaasupartikkelin keskim. kineettinen energia on $\frac{3}{2} k_B T$

- Ei riipu (ideaali)kaasumolekyylien lajista eikä koosta
- Esim. N_2 huoneenlämmössä
 - $M(N_2) \approx 28 \text{ g/mol}$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 4,1 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{0,028 \text{ kg/mol} \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}}} \approx 510 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

- Esim. Minkä kokoiset (ideaalikaasu)partikkelit alkavat leijua huoneenlämmössä ilmassa, jos niiden tiheys ρ on sama kuin veden?

- Esim. Minkä kokoiset (ideaalikaasu)partikkelit alkavat leijua huoneenlämmössä ilmassa, jos niiden tiheys ρ on sama kuin veden?
- Oletetaan pallomaiset partikkelit, joiden tilavuus V ja säde r
- Potentiaalienergiaero ΔU lattian ja katon välillä, huonekorkeus $h = 3$ m:

$$\Delta U = mgh = \rho Vgh, \quad g = \text{maan vetovoiman kiihtyvyys}$$

Asetetaan terminen energia suuremmaksi tai yhtä suureksi kuin potentiaalienergia katossa olevalle partikkelille:

$$\Rightarrow \rho Vgh \leq k_B T_{room} = 4,1 \cdot 10^{-21} \text{ J} \quad k_B = \text{Boltzmannin vakio}$$

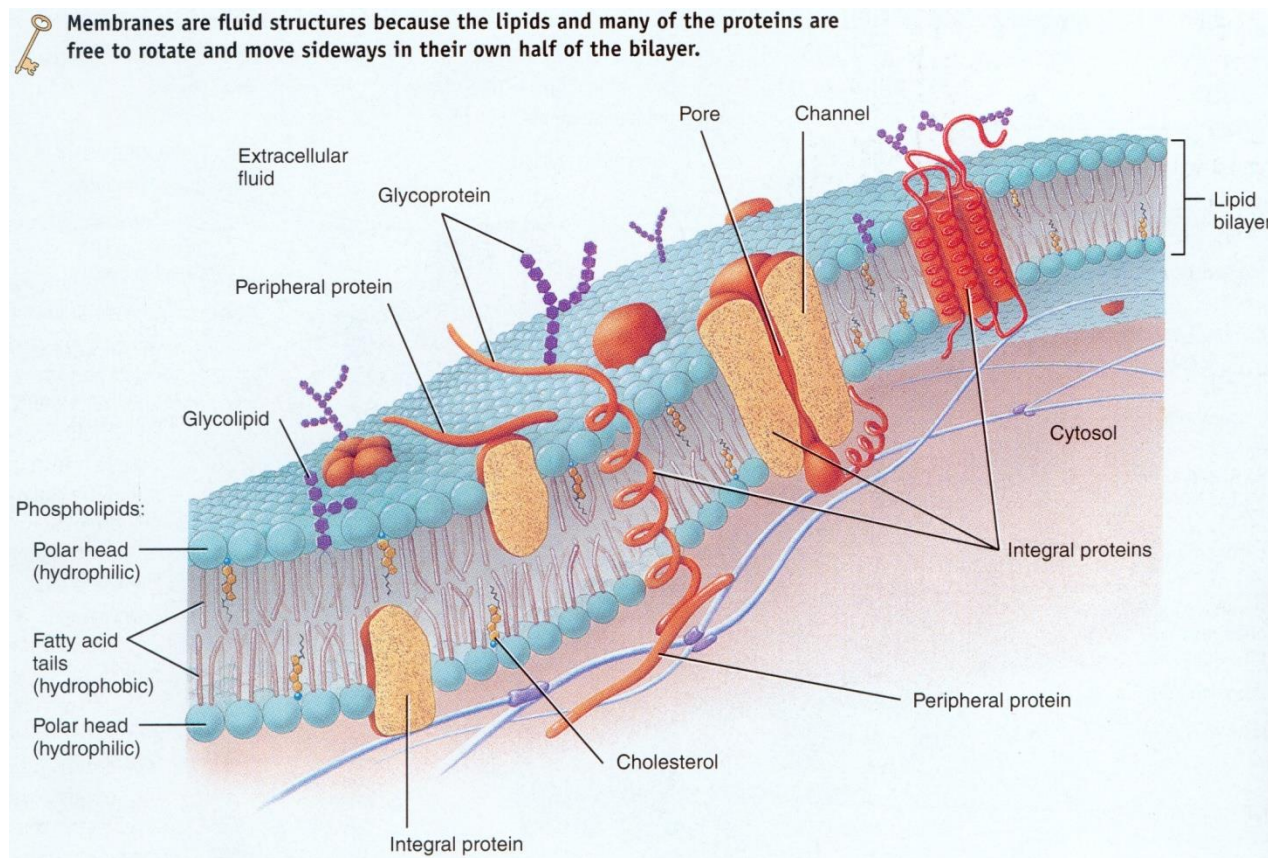
$$\Rightarrow V = \frac{4}{3} \pi r^3 \leq \frac{k_B T_{room}}{\rho gh} = \frac{4,1 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 3 \text{ m}} \approx 1,4 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3$$

$$\Rightarrow r \leq 3 \text{ nm}$$

Vrt. Vesimolekyylin säde $r \approx 0,135$ nm

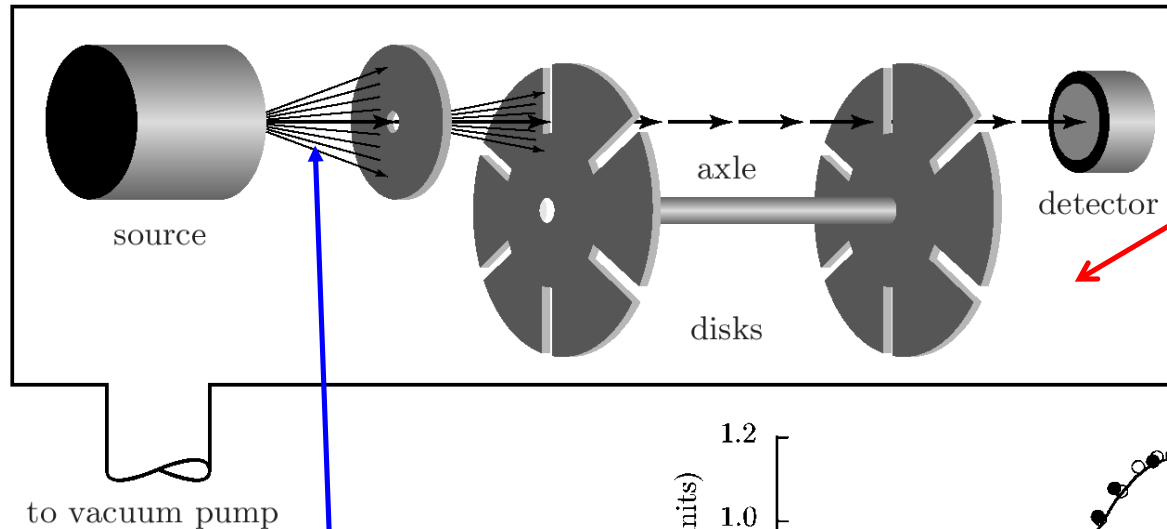
Esim. Molekyyliä liike solukalvossa

- Translaatio 2-dim.
- Keskim. translaatioenergia / molekyyli = $k_B T$
- Molekyyleillä eri massa ja siten eri keskim. vauhti
- Ei ideaalikaasu: vuorovaikutuksia molekyylien välillä



Molekyyliin vauhtijakauma

- Tähän asti vain keskimääräinen v^2 ; mikä on **vauhtijakauma**?
- Voidaan mitata:



Höyrystetty metalli

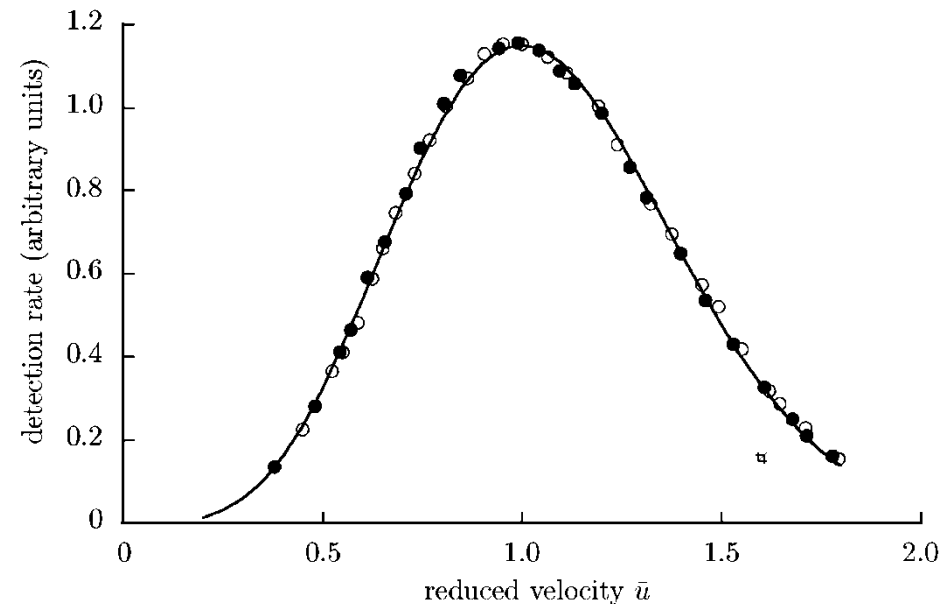
Tyhjiö: höyrystyneet metalliatomit eivät koe törmäystä kaasuatomeihin

- Thallium-höyry:

- 944 K ja 870 K

- redusoitu nopeus $\bar{u} = u \sqrt{\frac{m}{4k_B T}}$

- skaalaa T:n



Boltzmann-jakauma:

- Ideaalikaasun molekyylien nopeuskomponentit **normaalijakautuneet**:

$$P(\mathbf{v}_x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\mathbf{v}_x - \langle \mathbf{v}_x \rangle)^2}{2\sigma_x^2}} \quad \text{todennäk. että } \mathbf{x}\text{-suunt. } \mathbf{v} = \mathbf{v}_x$$

$$\sigma_x^2 = \langle \mathbf{v}_x^2 \rangle - \langle \mathbf{v}_x \rangle^2$$

- Tasapainossa $\langle \mathbf{v}_x \rangle = 0$ (muuten nettovirtaus)

$$\Rightarrow \sigma_x^2 = \langle \mathbf{v}_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} = \sigma_y^2 = \sigma_z^2$$

$$\Rightarrow P(\mathbf{v}_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m \mathbf{v}_x^2}{2k_B T}}$$

$$\Rightarrow P(\mathbf{v}_x, \mathbf{v}_y, \mathbf{v}_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(\mathbf{v}_x^2 + \mathbf{v}_y^2 + \mathbf{v}_z^2)}{2k_B T}} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m \mathbf{v}^2}{2k_B T}}$$

Boltzmann-jakauma...

- N toisistaan riippumattomasti liikkuvaa ideaalikaasumolekyyliä:

$$P(\bar{v}_1, \bar{v}_2, \dots, \bar{v}_N) \propto e^{-\frac{mv_1^2}{2k_B T}} \cdot e^{-\frac{mv_2^2}{2k_B T}} \cdot \dots \cdot e^{-\frac{mv_N^2}{2k_B T}} = e^{-\frac{1/2 m (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2)}{k_B T}}$$

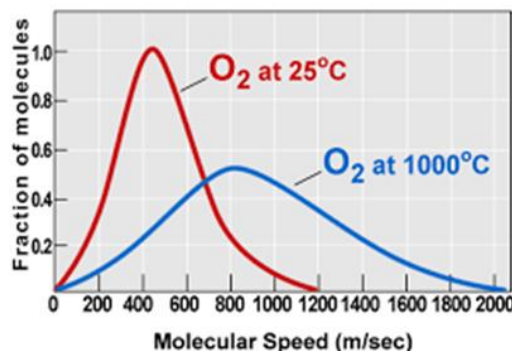
- Ideaalikaasumolekyylit eivät vuorovaikuta:
 - vain kineettistä energiaa

$$\Rightarrow P(\text{tila}) \propto e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

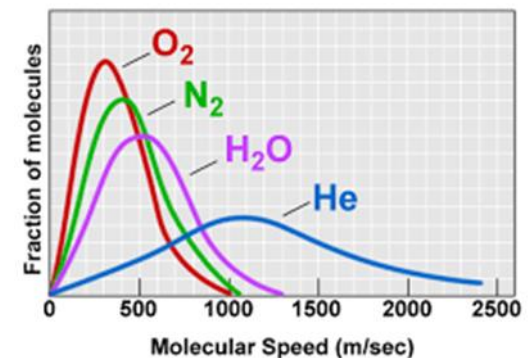
Boltzmann-jakauma

- Pätee myös yleisesti, kun potentiaalienergiatermit $U(x_i)$ tunnetaan
- Kun $T \rightarrow 0$, $P(\text{alin energiatila}) \rightarrow 1$

T :n vaikutus:
(Huom. Tässä vauhtijakauma)

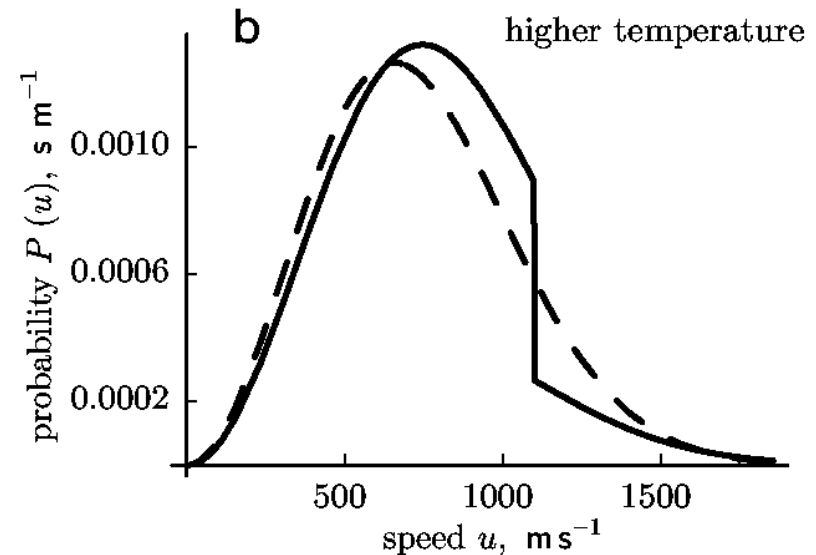
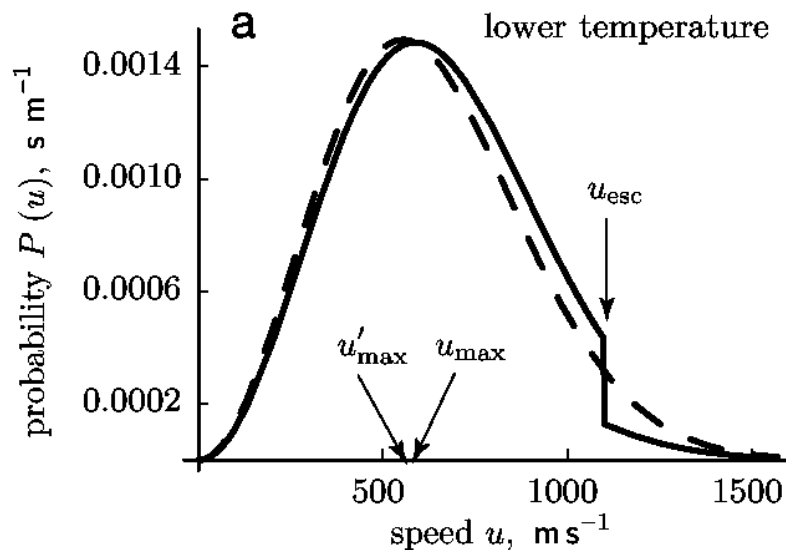


m :n vaikutus:



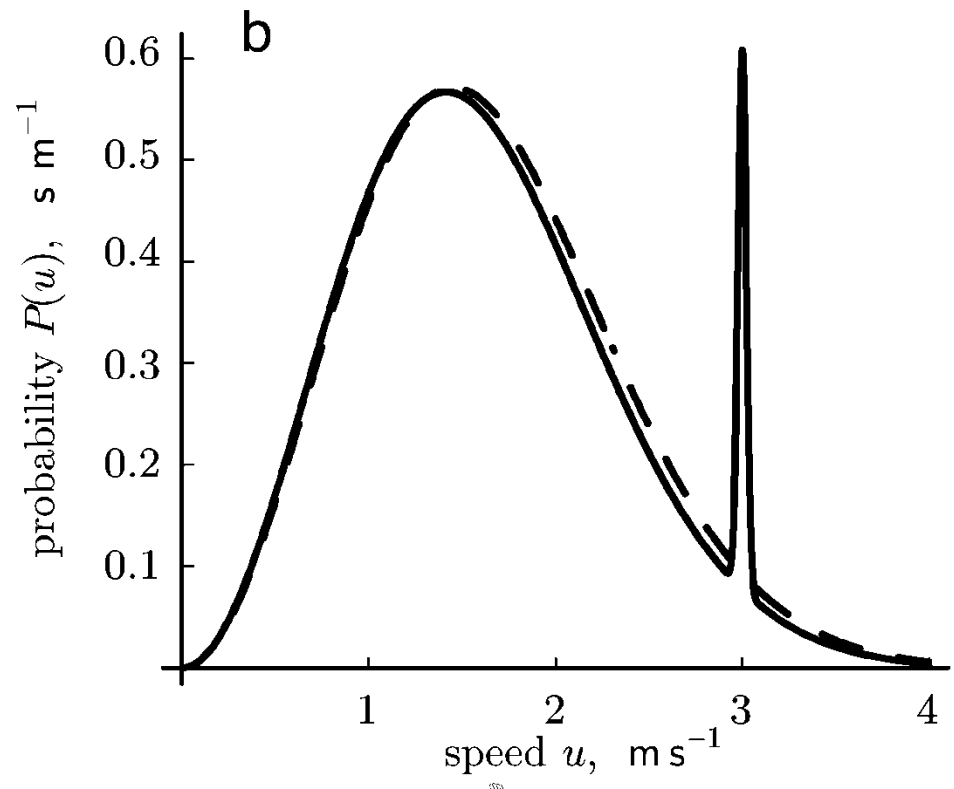
Aktivaatioenergiavalli

- "Aktivaatioon" tarvitaan usein jokin minimienergia
- Esim. veden haihdutus:
 - Nopeusjakauma kattilassa
 - Aluksi tasapainossa kansi suljettuna ja eristettynä



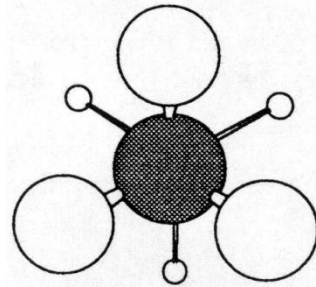
- Kannen avaus: "karannut" jakaumaosa $\propto e^{-\frac{E_{\text{barrier}}}{k_B T}}$
 - Kannen sulkemisen jälkeen uusi tasapaino (katkoviiva)
- Yksinkert. kemiallisten reaktioiden nopeuden T -riippuvuus $\propto e^{-\frac{E_{\text{barrier}}}{k_B T}}$

- Relaksaatio tasapainoon:
 - Kokonaisenergia ei muutu
 - Energian jakautuminen partikkeleille muuttuu
 - Törmäysten kautta
 - Liikkeen järjestyksen aste muuttuu
 - Mekaaninen energia termiseksi energiaksi: **KITKA**
 - Järjestynyt liike satunnaisliikkeeksi
- Esim. Suihku korkeaenergisää vesimolekyylejä veteen:

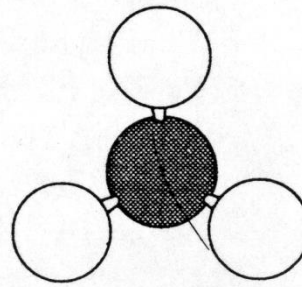


Molekyylien terminen liike

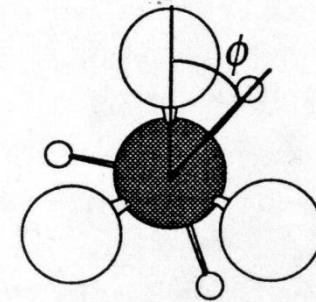
- Translaatiot, värähtelyt, rotaatiot
 - Värähtelyt:
 - Atomit tasapainoasemansa ympärillä



Staggered position
(most stable)

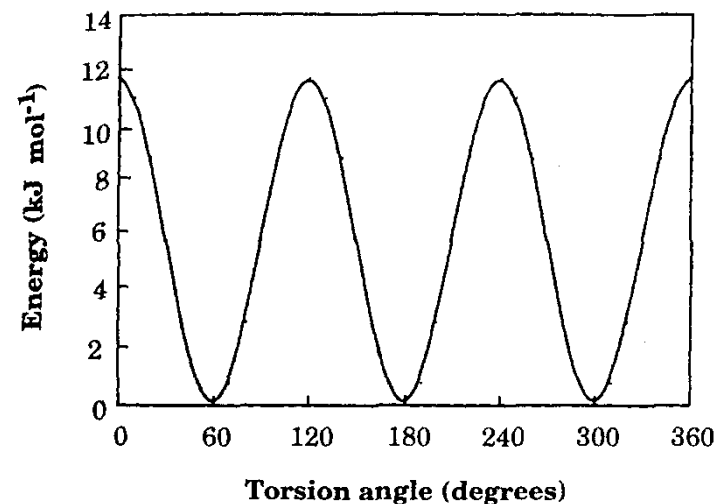


Eclipsed position
(least stable)



Intermediate position,
definition of torsion angle (ϕ)

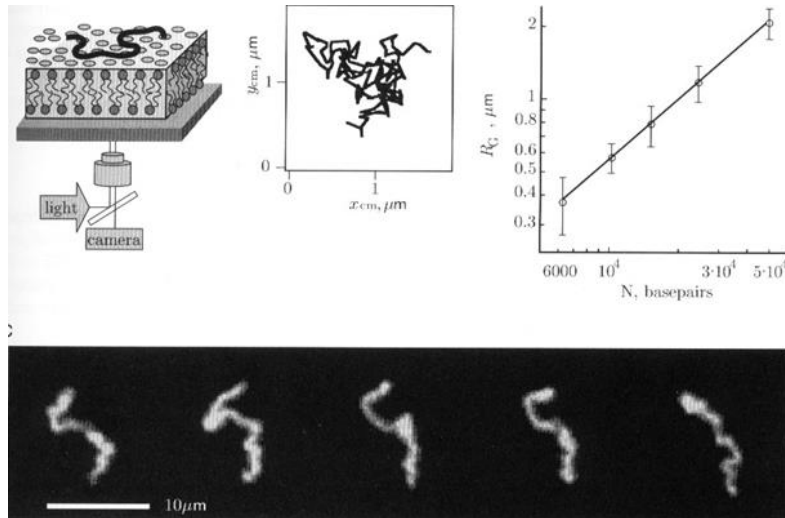
- Rotaatiot:
 - Koko molekyyli
 - Molekyylin sisäiset σ -sidosten ympäri
 - Molekyylin konformaatioenergia riippuu sidoskulmista
 - Esim. Etaani $\text{CH}_3\text{-CH}_3$



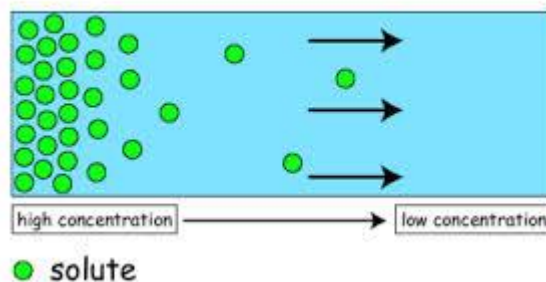
Chapter 4. Random Walks, Friction and Diffusion

- Satunnaiskävely
- Nesteen sisäinen kitka
- Diffuusio
- Diffuusio kalvon läpi

Seuraavalla
luennolla



Diffusion



Diffuusiotensorikuvaus:

- Magneettiresonanssi (MR)
- Hermoratojen kuvantaminen

Chapter 4. Random Walks, Friction and Diffusion

- **Dissipaatio:** Irreversiibeli prosessi, jossa energia jakautuu aiempaa isotrooppisemmin
 - Järjestys → epäjärjestys
- **Dissipatiivisia prosesseja:**
 - Diffuusio nesteessä
 - Kitka
 - Resitanssi
 - Lämmönjohtuminen
- Tärkeitä nanoskaalan maailmassa

Biologinen kysymys:

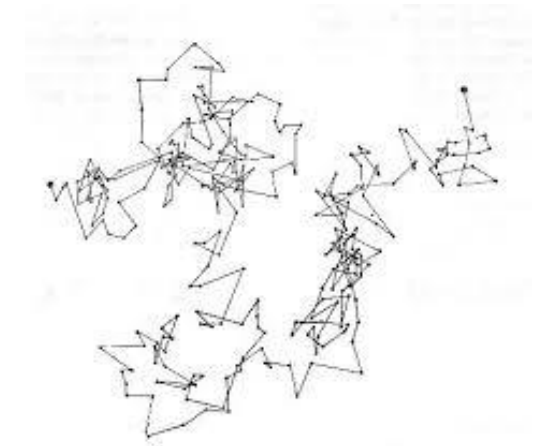
Jos kaikki liike on satunnaista solujen nanomaailmassa, miten voimme sanoa mitään ennustuskykyistä solujen toiminnasta?

Fysikaalinen idea:

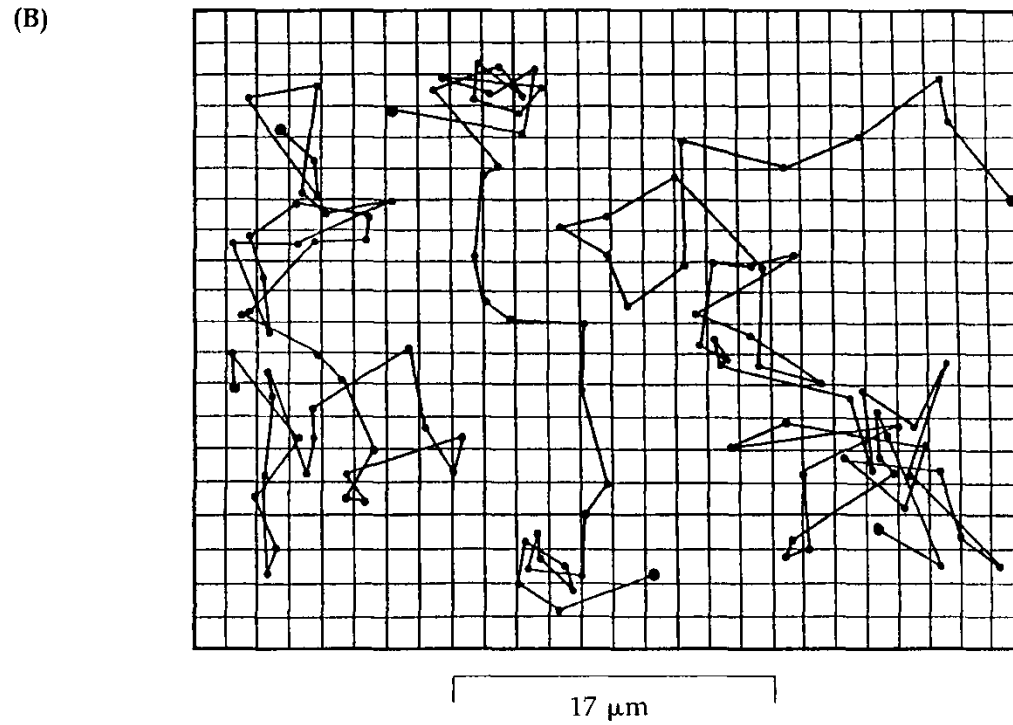
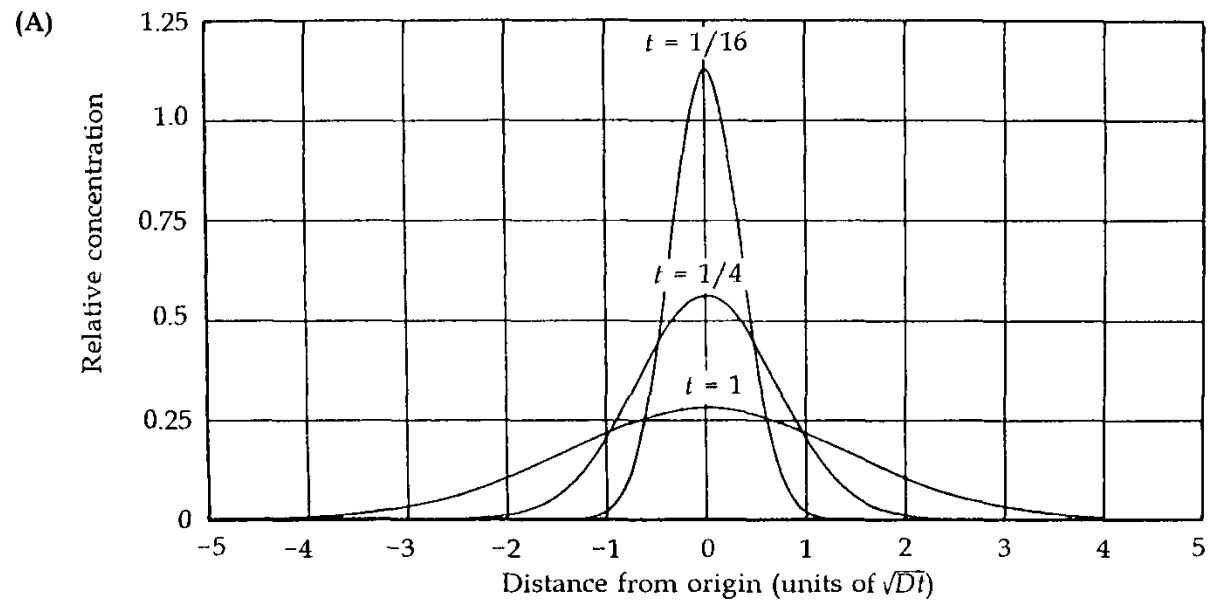
Satunnaisesti liikkuvien ”solutason toimijoiden” kollektiivinen liike voi olla ennustettavaa, vaikka yksittäisen ei.

Brownin liike

- **Robert Brown (1827)**: Siitepölyhiukkaset (kolloidipartikkelit) liikkuvat satunnaisesti nesteessä
 - Liikkeen nopeus riippuu lämpötilasta
 - Liike ei lakkaa
 - ”Elottomatkin” partikkelit liikkuvat samalla tavoin
 - Ongelmia:
 - Siitepölyhiukkaset suuria (μm), vesimolekyylit pieniä ($< \text{nm}$)
 - Vesimolekyylien kineettinen energia ei riitä ”potkimaan”
 - Molekyylien törmäystaajuudet suuria ($>10^{12} \text{ s}^{-1}$)
 - Mahdotonta nähdä korkeataajuista liikettä
- **Einstein (1905)**: Liike kuitenkin liuosmolekyylien ”potkuista”
 - Kehitti teorian selittämään Brownin liikkeen
 - Nähdään vain hyvin harvinaisia tapahtumia = isoja siirtymiä
 - Suuri määrä ”potkuja” kuljettamassa satunnaisesti samaan suuntaan
 - Nobel -palkinto valosähköisestä ilmiöstä
- **Perrin (1909)**: Teorian kokeellinen vahvistus mikroskopiolla
 - Nobel 1926 diffuusiosta ja Brownin liikkeestä



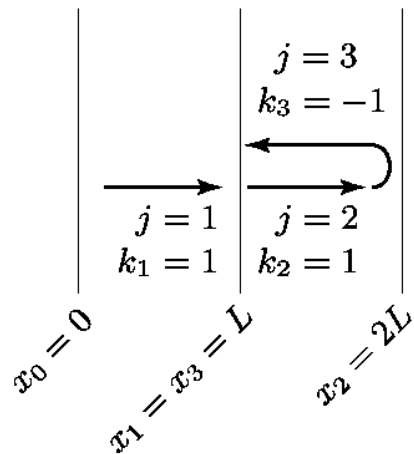
- Perrinin kokeet:



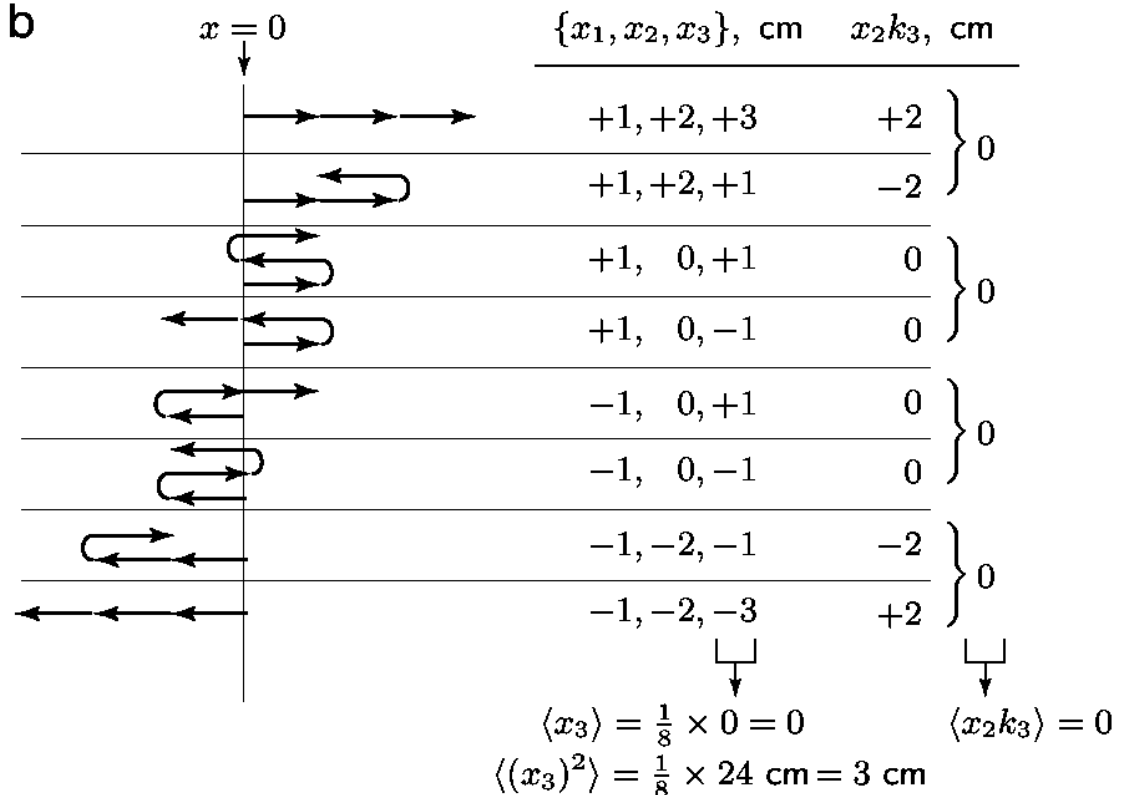
Satunnaiskävely ("random walk") ja diffuusio

- Diffuusiolain johto yhdessä dimensiossa:
 - Satunnaisaskel, pituus L ; askelten välinen aika Δt
 - Askeleella j siirtymä $k_j L$, $k_j = \pm 1$
 - Paikka askeleen j jälkeen x_j : $x_j = x_{j-1} + k_j L$
 - Lähtö paikasta $x_0 = 0$

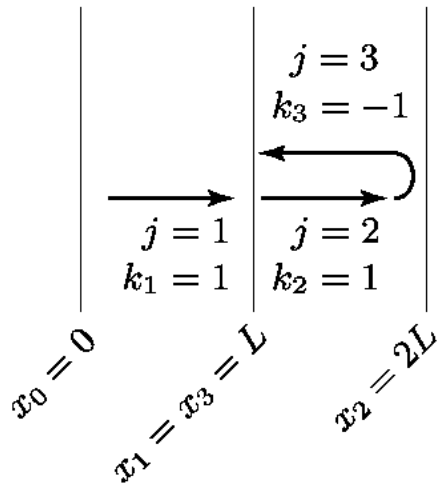
a



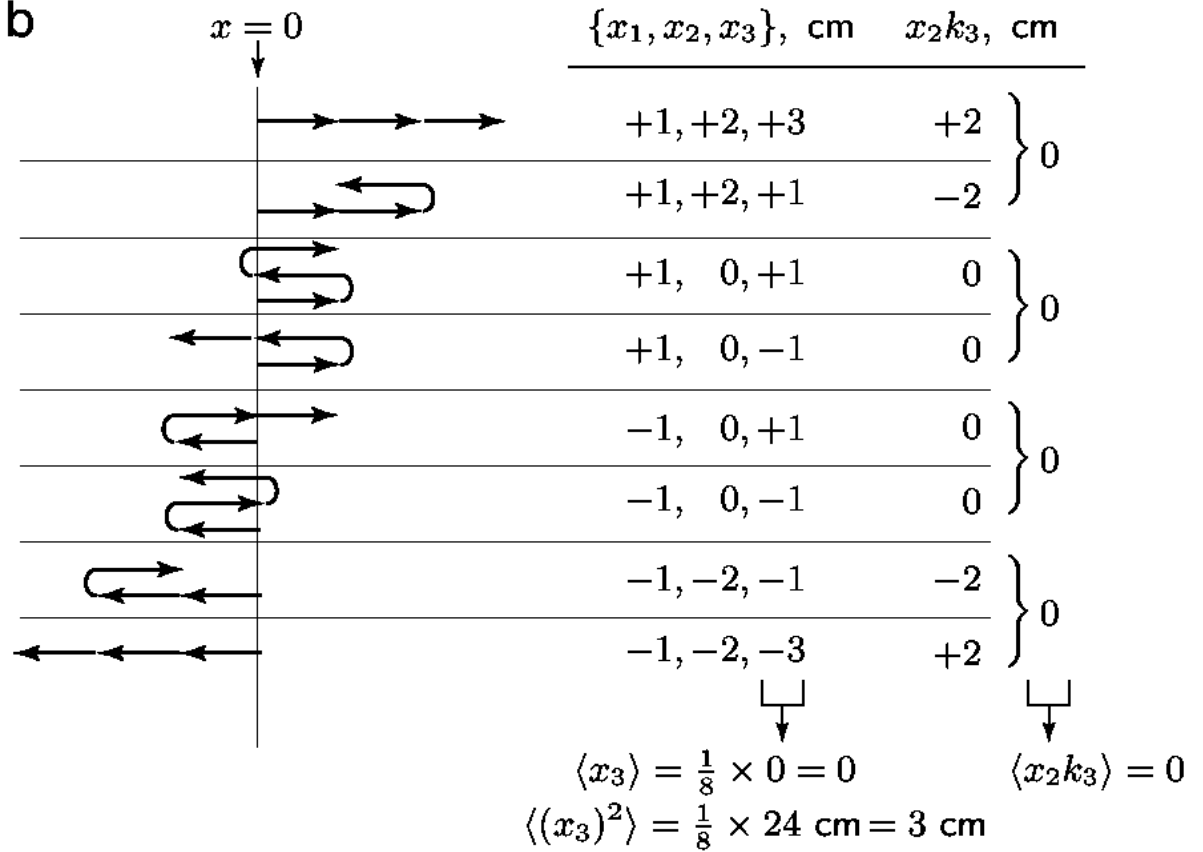
b



a



b



$$\langle (x_N)^2 \rangle = \langle (x_{N-1} + k_N L)^2 \rangle = \langle (x_{N-1})^2 \rangle + 2L \underbrace{\langle x_{N-1} k_N \rangle}_{=0 \text{ toistojen keskiarvossa}} + L^2 \underbrace{\langle (k_N)^2 \rangle}_{=1}$$

$\therefore N$ askelta

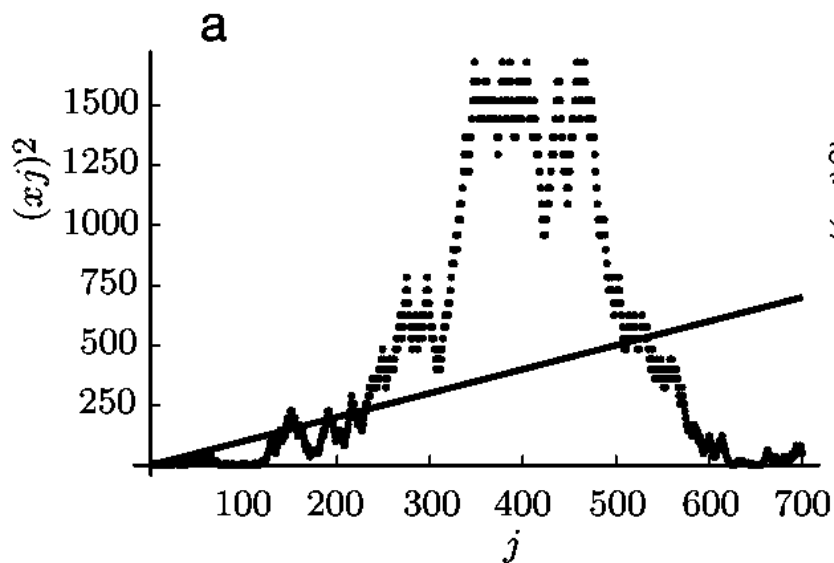
$$\Rightarrow \langle (x_N)^2 \rangle = NL^2$$

- Määritellään **diffuusiokerroin D** :

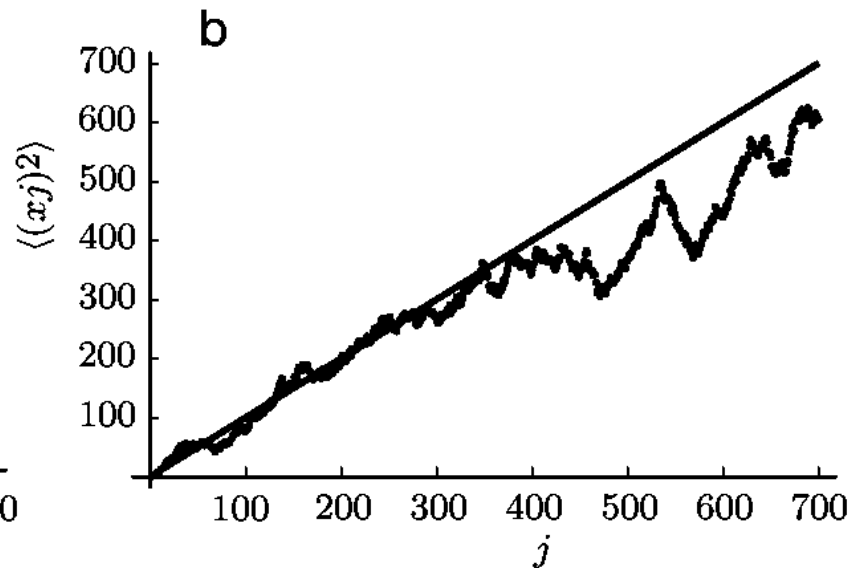
$$D = \frac{L^2}{2\Delta t}, \quad \text{missä} \quad N = \frac{t}{\Delta t} = \frac{\text{kokonaiskävelyaika}}{\text{askelten välinen aika}}$$

$$\Rightarrow \langle (x_N)^2 \rangle = 2Dt \quad \text{1-dimensioinen diffuusiolaki}$$

Yksittäinen satunnaiskävely



30 satunnaiskävelyn keskiarvo



- Satunnaiskävely kahdessa dimensiossa:

$$\langle (\overline{r_N})^2 \rangle = \langle (\mathbf{x}_N)^2 \rangle + \langle (\mathbf{y}_N)^2 \rangle = 4Dt$$

- Satunnaiskävely kolmessa dimensiossa:

$$\langle (\overline{r_N})^2 \rangle = \langle (\mathbf{x}_N)^2 \rangle + \langle (\mathbf{y}_N)^2 \rangle + \langle (\mathbf{z}_N)^2 \rangle = 6Dt$$

