

12. Übungsblatt zur Vorlesung SMKS-1 (WS 25/26)

Seidel/Kühnemuth

Abgabe bis Sonntag 25.1.2026, 24:00 Uhr

Besprechung: Dienstag, 27.1.2026

Wiederholungsfragen:

- 12.1) Wofür wird die Stern-Volmer-Analyse verwendet? Wodurch erreicht die Stern-Volmer-Analyse die Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse?
- 12.2) Erläutern Sie die photochemischen Prozesse Singulett-Singulett-Annihilation und Triplett-Triplett-Annihilation.
- 12.3) Geben Sie Beispiele für Energietransferprozesse in Natur und Technik!
- 12.4) Wie kann man Energietransferprozesse spektroskopisch nachweisen?
- 12.5) Was versteht man unter FRET?
- 12.6) Welche Abstandsabhängigkeit hat FRET?
- 12.7) Warum taucht in der FRET-Formel das normierte Fluoreszenzspektrum aber nicht das normierte Absorptionsspektrum auf?
- 12.8) Was beschreibt der Förster-Radius? Wie errechnet er sich?

Aufgabe 49: Stern-Volmer Löschung (I)

- a) Leiten Sie das Zeitgesetz für einen Zerfall erster Ordnung ab.
- b) Sauerstoff kann durch Stoßlöschung die Fluoreszenzlebensdauer von Fluorophoren in Lösung herabsetzen. Die Löschkonstante ist dabei etwa $1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Gleichgewichtskonzentration von O_2 in Wasser ist ca. 1,3 mM bei einem O_2 -Partialdruck von 10^5 Pa . Wie groß ist der Fehler bei der Lebensdauerbestimmung eines Fluorophors ($\tau_0 \approx 4 \text{ ns}$), wenn die Messung mit an Luft gesättigter Lösung durchgeführt und die Löschung vernachlässigt wird?

Aufgabe 50: Stern-Volmer Löschung (II)

Es wird ein Experiment zur Fluoreszenzlöschung durchgeführt an einem System, in dem ausschließlich dynamische Löschung vorliegt. In diesem Fall genügt die Messung der Fluoreszenzlebensdauer zur Analyse der Löschkinetik.

- a) Bestimmen Sie die dynamische Stern-Volmer Konstante sowie die bimolekulare Löschkonstante aus den gemessenen Fluoreszenzlebensdauern τ in Abhängigkeit der Löscherkonzentration $[Q]$:

$[Q] / \text{mM}$	0	5	10	25	50	100
τ / ns	4,0	3,6	3,3	2,7	2,0	1,3

- b) Berechnen Sie unter Benutzung der Schmoluchowski-Gleichung und der Stokes-Einstein-Gleichung die diffusionskontrollierte bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_q^{diff} . Das dazu benötigte Radienverhältnis von Farbstoff- und Löschmolekül ist $a = 2$, die Viskosität des Lösungsmittels bei 20°C ist: $\eta = 1.0016 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Aufgabe 51: FRET-Effizienz

Der Förster-Radius R_0 eines speziellen Donor-Akzeptor-Paars („Dansyl“, „ODR“) beträgt 43 \AA . Mit diesem Paar werde der Abstand zwischen zwei markierten Gruppen in einem Protein untersucht. In dem Experiment liege die FRET-Effizienz E_{FRET} bei 0,2. Wie groß ist der Abstand R ($E_{\text{FRET}} = (1 + (R/R_0)^6)^{-1}$)? Der Förster-Radius steht im Zusammenhang mit der Energie-Transferrate. Welche anschauliche Bedeutung hat er?

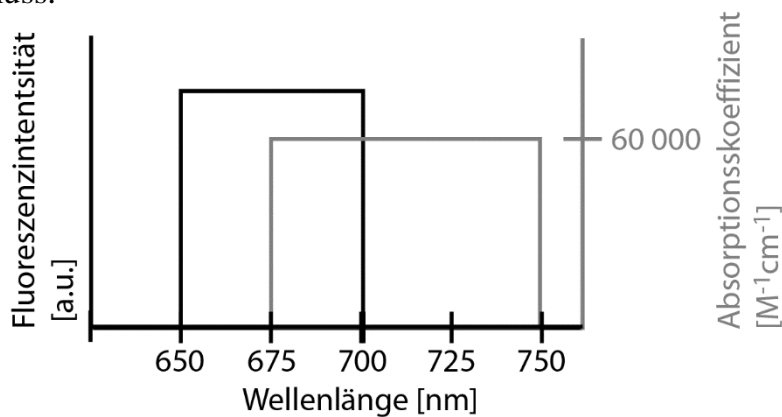
Aufgabe 52: Förster-Radius

Der Förster-Radius R_0 soll mit der Formel

$$R_0 = \left[\frac{9(\ln 10)}{128\pi^5 \cdot N_A} \cdot \frac{J \cdot \kappa^2 \cdot \Phi_{FD(0)}}{n^4} \right]^{\frac{1}{6}} \quad R_0[\text{cm}]; J[\text{mol}^{-1}\text{cm}^6]$$

mit $J = \int_0^\infty f_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad \lambda [\text{nm}], J [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{nm}^4]$

berechnet werden. Der Term κ^2 betrage $2/3$, die Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi_{FD(0)}$ liege bei $0,2$ und der Brechungsindex n bei $1,333$. Das Fluoreszenzspektrum $f_D(\lambda)$ des Donors und das Absorptionsspektrum $\varepsilon_A(\lambda)$ des Akzeptors können Sie dem Diagramm entnehmen. Beide Spektren werden zur Vereinfachung der Berechnung sehr grob kastenförmig genähert. Beachten Sie, dass für die Berechnung das Integral über das Fluoreszenzspektrum gleich eins sein muss.



Aufgabe 53: Kinetik des Energietransfers

Wir betrachten das FRET-Paar Fluorescein/Rhodamin B in Wasser. Die Fluoreszenzlebensdauer $1/k_D$ des Donors Fluorescein ohne Akzeptor beträgt 4 ns , die des Akzeptors Rhodamin B (ohne Donor) liegt bei $1/k_A = 1,68 \text{ ns}$. Für einen bestimmten Abstand von Donor und Akzeptor liege die FRET-Effizienz bei $0,7$. Erstellen Sie basierend auf diesen Daten ein Diagramm mit den zeitlichen Verläufen der Besetzungen der beiden angeregten Zustände.

Hinweis: Die Besetzung des angeregten Akzeptors gehorcht folgender Gleichung:

$$p_A(t) = \frac{k_{FRET}}{k_A - k_D - k_{FRET}} (e^{-(k_D + k_{FRET})t} - e^{-k_A t})$$