## Lösung 7

Musterlösung zum Übungsblatt 7 vom 16.04.2017

## 1 Spezifische Kapazität von Membranen

1. Die elektrische Kapazität einer Plasmamembran ist gegeben durch

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{d}, \text{ mit } \epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \,\text{CV}^{-1} \text{m}^{-1}.$$
 (1)

Bezieht man die Kapazität auf die Fläche, so erhält man die spezifische Kapazität

$$C_m = \frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d \cdot A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d}.$$
 (2)

Setzt man die in Teilaufgabe 1 gegeben Zahlenwerte in die obige Gleichung ein, so erhält man

$$C_{m} = \frac{2 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \,\mathrm{C}}{5 \cdot 10^{-9} \,\mathrm{m}^{2} \,\mathrm{V}}$$

$$= 3.5 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{V} \,\mathrm{m}^{2}}$$

$$= 3.5 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{V} \cdot 10^{4} \,\mathrm{cm}^{2}}$$

$$= 3.5 \cdot 10^{-7} \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{V} \,\mathrm{cm}^{2}}$$

$$= 0.35 \,\mu\mathrm{Fcm}^{-2}.$$
(3)

- 2. Die in Teilaufgabe 1 gemachten Annahmen treffen nur näherungsweise auf eine reale Membran zu (der Fehler bewegt sich innerhalb eines Faktors von 2-3), da
  - die Dicke einer Membran variieren kann (5 nm sind nur ein Mittelwert) ( $C_m$  für d=4 nm und  $\epsilon=2$ :  $0.44 \,\mu\text{Fcm}^{-2}$ ;  $C_m$  für d=6 nm und  $\epsilon=2$ :  $0.30 \,\mu\text{Fcm}^{-2}$ )
  - in der Natur keine reinen Membranen existieren (es können z.B. Membranproteine eingelagert sein), so dass  $\epsilon$  für einen Kohlenwasserstoff nicht zutrifft, sondern ein grösserer Wert aufgrund der polaren Gruppen der Membranproteine angenommen werden muss ( $C_m$  für d=5 nm und  $\epsilon=4$ : 0.71  $\mu$ Fcm<sup>-2</sup>;  $C_m$  für d=5 nm und  $\epsilon=5$ : 0.89  $\mu$ Fcm<sup>-2</sup>)

## 2 Membranproteindiffusion

1. Die Diffusion des Proteins in der Membran produziert ein Fluoreszenzsignal mit einer Normalverteilung mit Standardabweichung  $\sigma$ . Ein Vergleich der Gleichungen 1 und 2 des Übungsblatts ergibt  $\sigma = \sqrt{2Dt}$ . Mit der folgenden Beziehung für die Halbwertsbreite,  $FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\,\sigma$ , können wir  $\sigma$  und damit D abschätzen

durch Abmessung der Breite der Verteilung der Fluoreszenzintensität. In der Abbildung A ist  $FWHM\sim30$  Pixel, was etwa 12  $\mu$ m entspricht bei einer Pixelgrösse von 400 nm. Deshalb:

$$\sigma = \sqrt{2Dt} = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln 2}} = \frac{12 \times 10^{-6} \text{m}}{2.355} = 5.095 \times 10^{-6} \text{m}$$
$$D = \frac{\sigma^2}{2t} = \frac{\left(5.095 \times 10^{-6} \text{m}\right)^2}{2 \cdot 350 \text{ s}} = 3.7 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$$

2. Analog zu Teilaufgabe 1, mit einer Breite der Verteilung von  $\sim$  20 Pixels oder 8  $\mu$ m bekommen wir:

$$\sigma = \sqrt{2Dt} = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln 2}} = \frac{8 \times 10^{-6} \text{m}}{2.355} = 3.397 \times 10^{-6} \text{m}$$
$$D = \frac{\sigma^2}{2t} = \frac{\left(3.397 \times 10^{-6} \text{m}\right)^2}{2 \cdot 350 \text{ s}} = 1.6 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$$

Das Verhältnis zwischen dem Diffusionskoeffizienten der einzelnen Proteine (Subskript p) und des Proteinkomplexes (Subskript k) ist :

$$\frac{D_p}{D_k} \approx 2$$

Der Diffusionskoeffizient des einzelnen Proteins ist zweimal grösser als der des Proteinkomplexes. Berechnet man den Radius des diffundierenden Teilchens über  $D = k_B T/(6 \pi \eta r)$ , sieht man, dass der Radius des Komplexes zweimal grösser ist als der des einzelnen Proteins. Aus der Gleichung

$$M \propto V = \frac{4\pi r^3}{3}$$

ergibt sich, dass die Masse des Komplexes 8 mal grösser sein muss als die Masse des einzelnen Proteins.

Eine Abschätzung des Radius aus der Diffusionskonstanten für ein Membranprotein in der Membran ist jedoch komplexer als eine kugelförmige Diffusion in drei Dimensionen. Ein besseres Modell wäre ein zylinderförmiges, aber dann müsste man die Proteinmasse, die innerhalb der Membran ist, kennen. Ein grosser Teil des Proteins kann Lösungs-exponiert sein und hat deshalb wenig Einfluss auf die Diffusion in der Membran. Der Hauptschluss aus den obigen Berechnungen ist, dass ein riesiger Wechsel in der Masse zu einem relativ kleinen Wechsel im Diffusionskoeffizienten führen kann, und zu einem noch kleineren Wechsel in der Verteilungsbreite der diffundierenden Spezies.

3. Analog zum Skript (S. 17) berechnen wir

$$\begin{split} \left\langle R^{2} \right\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} R^{2} c(\overrightarrow{R},t) dS \; ; \; (dS = dx dy) \\ &= \frac{1}{4\pi Dt} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x^{2} + y^{2}) e^{-\frac{x^{2} + y^{2}}{4Dt}} dx dy \\ &= \frac{1}{4\pi Dt} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x^{2} + y^{2}) e^{-\frac{x^{2}}{4Dt}} e^{-\frac{y^{2}}{4Dt}} dx dy \\ &= \frac{1}{4\pi Dt} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x^{2} e^{-\frac{x^{2}}{4Dt}} e^{-\frac{y^{2}}{4Dt}} dx dy \\ &+ \frac{1}{4\pi Dt} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} y^{2} e^{-\frac{x^{2}}{4Dt}} e^{-\frac{y^{2}}{4Dt}} dx dy \\ &= \frac{1}{2\pi Dt} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^{2}}{4Dt}} dy \int_{-\infty}^{\infty} x^{2} e^{-\frac{x^{2}}{4Dt}} dx \end{split}$$

wobei wir im letzten Schritt ausgenutzt haben, dass die Integrationsvariablen immer bliebig gewählt werden dürfen. Daher darf man im zweiten Summanden x und y vertauschen, wodurch man erkennt, dass beide Terme gleich gross sind. Die zwei verbliebenen Integrale können in einer Integralsammlung nachgeschlagen werden. Man findet

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{2\pi Dt} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{4Dt}} dy \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx$$

$$= \frac{1}{2\pi Dt} \sqrt{4\pi Dt} \cdot 2Dt \sqrt{4\pi Dt}$$

$$= 4Dt.$$

und mit  $\langle R^2 \rangle = 4Dt = 2\sigma^2$  können wir das mittlere Entfernungsquadrat für jeden Fall berechnen:  $\langle R_A^2 \rangle = 5.2 \times 10^{-11} \, \mathrm{m}^2$  and  $\langle R_B^2 \rangle = 2.3 \times 10^{-11} \, \mathrm{m}^2$ .

## 3 Radioaktiver Zerfall

 Der radioaktive Zerfall des <sup>14</sup>C zeigt ein exponentielles Verhalten und folgt einer Reaktionskinetik 1. Ordnung:

$$\frac{\mathrm{d}n_{^{14}C}(t)}{\mathrm{d}t} = -k \cdot n_{^{14}C}(t). \tag{4}$$

Einen entsprechenden Ausdruck für die Konzentration erhält man, indem man die obige Gleichung durch das Probenvolumen teilt. Integration und Berücksichtigung der Randbedingung  $n_{^{14}\text{C}}(t=0) = n_{^{14}\text{C}}(0)$  liefern

$$\ln\left(\frac{n_{^{14}\mathrm{C}}(t)}{n_{^{14}\mathrm{C}}(0)}\right) = -k \cdot t \tag{5}$$

$$\frac{n_{^{14}\text{C}}(t)}{n_{^{14}\text{C}}(0)} = e^{-k \cdot t} \tag{6}$$

Zur Zeit  $t = t_{1/2}$  gilt nun

$$\frac{n_{^{14}\mathrm{C}}(t_{1/2})}{n_{^{14}\mathrm{C}}(0)} = e^{-k \cdot t_{1/2}} \tag{7}$$

$$0.5 = e^{-k \cdot t_{1/2}} \tag{8}$$

$$\ln 0.5 = -k \cdot t_{1/2} \tag{9}$$

Damit erhält man für die Geschwindigkeitskonstante k

$$k = -\frac{\ln 0.5}{5730 \,\mathrm{a}} = 1.210 \times 10^{-4} \,\mathrm{a}^{-1} = 3.836 \times 10^{-12} \,\mathrm{s}^{-1} \tag{10}$$

2. Die Restaktivität ist ein direktes Mass für den Gehalt an <sup>14</sup>C. Es gilt

$$\frac{n_{^{14}\text{C}}(t)}{n_{^{14}\text{C}}(0)} = e^{-k \cdot t} \tag{11}$$

$$0.95 = e^{-k \cdot t} \tag{12}$$

$$ln 0.95 = -k \cdot t \tag{13}$$

$$t = -\frac{\ln 0.95}{1.210 \times 10^{-4} \,\mathrm{a}^{-1}} = 424 \,\mathrm{a} \tag{14}$$

Bei einem Fehler in der Restaktivität von 0.2% bedeutet dies, dass das maximale Alter des Papiers

$$t_{max} = -\frac{\ln 0.948}{1.210 \times 10^{-4} \,\mathrm{a}^{-1}} = 441 \,\mathrm{a}$$

beträgt, d. h. das Papier wurde frühestens 2017 - 441 = 1576 hergestellt. Da die Gutenberg Bibeln zwischen 1452 und 1454 gedruckt wurden, handelt es sich also nicht um ein Original.

3. Die Studie wurde im Jahr 2006 durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt waren, da es in unserer Zeitrechnung kein Jahr Null gibt, (2006 + 1627 - 1 a) = 3632 a vergangen. Die Stoffmenge des radioaktiven <sup>14</sup>C-Isotops ist also auf einen Anteil von

$$\frac{n_{^{14}\text{C}}(3632)}{n_{^{14}\text{C}}(0)} = e^{-k \cdot 3632 \,\text{a}} = 0.6444$$

oder 64.44% gesunken. Geht man vom Jahr 1600 v. Chr. aus, so sind 3605 Jahre vergangen und der Anteil beträgt

$$\frac{n_{^{14}\text{C}}(3605)}{n_{^{14}\text{C}}(0)} = e^{-k \cdot 3605 \,\text{a}} = 0.6465$$

oder 64.65%. Die Restaktivität beträgt also  $64.55 \pm 0.11\%$ .

Neben der Messungenauigkeit bei der Restaktivität ist ein weiteres Problem, dass der <sup>14</sup>C-Anteil in der Atmosphäre nur annähernd, aber nicht exakt konstant ist. <sup>14</sup>C entsteht in der oberen Atmosphäre durch kosmische Strahlung, die in Abhängigkeit von der Sonnenaktivität variieren kann. Daher ändert sich auch der <sup>14</sup>C-Anteil mit der Sonnenaktivität. Ausserdem führt die Verfeuerung fossiler Brennstoffe zu einer "Verdünnung" des <sup>14</sup>C-Isotopengehalts in der Atmosphäre, da fossile Brennstoffe aufgrund ihres hohen Alters praktisch kein <sup>14</sup>C mehr enthalten.

Dagegen erhöhte sich die Freisetzung von  $^{14}\mathrm{C}$  durch Kernwaffentests zwischen 1945 und 1963 merklich, sodass selbst heute der  $^{14}\mathrm{C}$ -Anteil nicht wieder auf den Wert von vor 1945 abgesunken ist. Um also mit der Radiokarbonmethode zuverlässige Altersbestimmungen durchführen zu können, benötigt man geeignete Referenzdatierungen, die man z.B. aus der Dendrochronologie (die auf dem Abzählen der Jahresringe von Bäumen beruht) erhalten kann. Zunehmend werden auch Altersbestimmungen aufgrund des Gehaltes an radioaktivem  $^{40}\mathrm{K}$  vorgenommen.