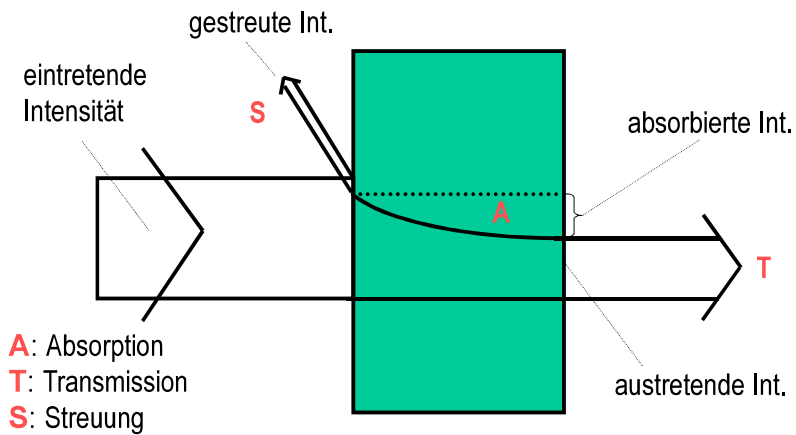




## Absorption des Lichtes

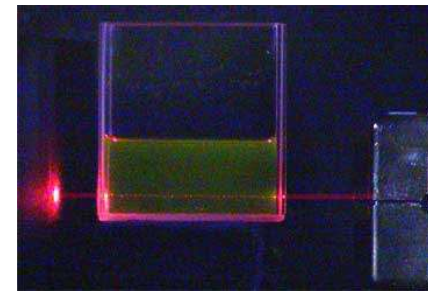


### Grunderscheinungen

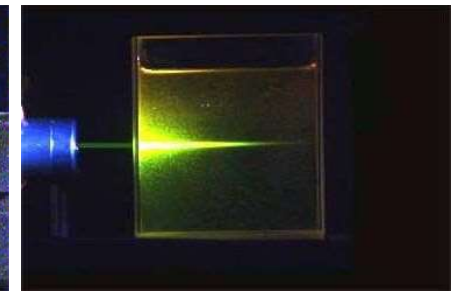


Annahme: Der größte Teil des Lichtes wird absorbiert oder durchquert.  
Die Streuung ist jetzt vernachlässigbar.

### Absorption von Licht in einer Lösung



**rote** monokromatische Lichtquelle  
(laser,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ )  
**keine** Absorption



**grüne** monokromatische  
Lichtquelle (laser,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ )  
**starke** Absorption

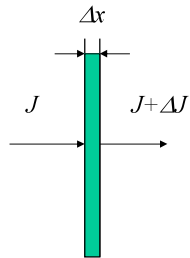
es gibt eine Absorptionsfähigkeit  
die Absorptionsfähigkeit hängt von der Wellenlänge ab

## Quantitative Charakterisierung der Absorption

einfachste Situation: sehr kleine (infinitesimal kleine) Schichtdicke

(Parallelstrahl, senkrecht fällt auf ein Medium)

$J$ : die eintretende Intensität



$\Delta J$ : Veränderung der Intensität ( $<0$ )

$J + \Delta J$ : die austretende Intensität

$$\Delta J = -\mu J \Delta x \quad \text{differenzierte Form des Schwächungsgesetzes}$$

$\mu$ : charakterisiert das Medium (Schwächungsfaktor)

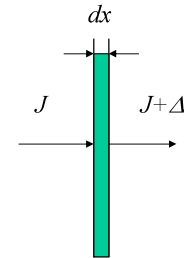
$$\frac{\Delta J}{\Delta x} = -\mu J \quad \text{Veränderung (genauer: die Ableitung) einer Funktion (hier: Intensität) proportional zur Funktion (Intensität)}$$

## Quantitative Charakterisierung der Absorption

einfachste Situation: sehr kleine (infinitesimal kleine) Schichtdicke

(Parallelstrahl, senkrecht fällt auf ein Medium)

$J$ : die eintretende Intensität



$dJ$ : Veränderung der Intensität ( $<0$ )

$J + dJ$ : die austretende Intensität

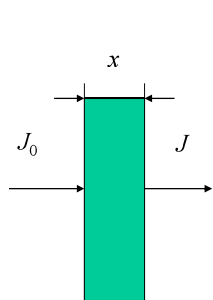
$$dJ = -\mu J dx \quad \text{differenzierte Form des Schwächungsgesetzes}$$

$\mu$ : charakterisiert das Medium (Schwächungsfaktor)

$$\frac{dJ}{dx} = -\mu J \quad \text{die Ableitung einer Funktion (hier: Intensität) ist proportional zur Funktion selbst.}$$

$$\frac{\Delta J}{\Delta x} = -\mu J \quad \text{oder:} \quad \frac{dJ}{dx} = -\mu J$$

Lösung dieser Differentialgleichung:



$$J = J(x) = J_0 e^{-\mu x}$$

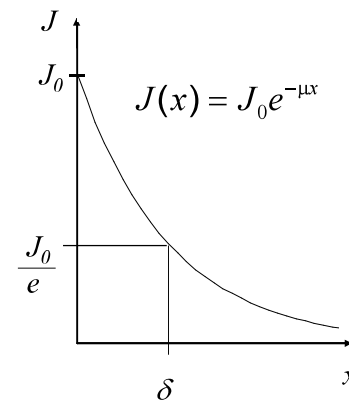
**das Schwächungsgesetz**

$J_0$ : die eintretende Intensität

$J$ : die austretende Intensität

$\mu$ : der (lineare) Schwächungskoeffizient (Schwächungsfaktor, Absorptionskoeffizient), Einheit: 1/m, 1/cm

## Graphische Darstellung des Schwächungsgesetzes



Einheit von  $\mu$ : 1/m, 1/cm

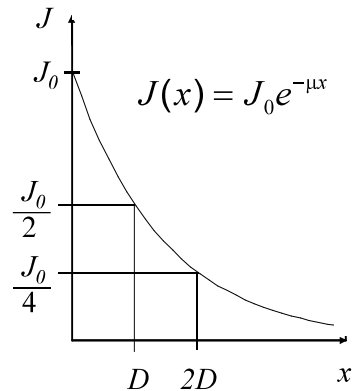
$\delta = 1/\mu$ ,  $\delta$ : eine spezielle Schichtdicke

$$J(x) = J_0 e^{-\frac{x}{\delta}}$$

$$J(\delta) = J_0 e^{-\frac{\delta}{\delta}} = J_0 e^{-1} = \frac{J_0}{e}$$

$\delta$ : die Schichtdicke nach welcher sich die Intensität der Strahlung auf den  $e$ -ten Teil vermindert: Eindringtiefe

## Die Halbwertsdicke



$D$ : die Schichtdicke nach welcher sich die Intensität der Strahlung halbiert

$$J(D) = J_0 e^{-\mu D} = \frac{J_0}{2}$$

$$e^{-\mu D} = \frac{1}{2} = 2^{-1} \quad e^{+\mu D} = 2$$

$$\mu D = \ln 2,$$

$$\mu = \frac{\ln 2}{D} = \frac{0.693}{D}$$

$$J(x) = J_0 e^{-\frac{0.693}{D} x}$$

## Schwächungskoeffizient

$$\Delta J = -\mu J \Delta x,$$

$$\mu = \mu(\text{Medium; Strahlung}) = \mu\left(\text{Stoffart}, \frac{N}{V}; \lambda\right),$$

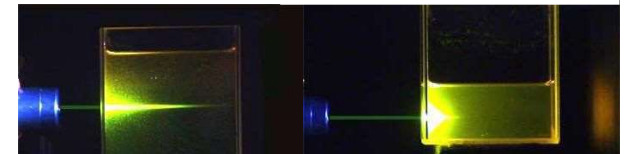
$$\mu\left(\text{Stoffart}, \frac{N}{V}; \lambda\right) = \begin{cases} \mu(\text{Stoffart}, c; \lambda) & \text{bei Lösungen} \\ \mu(\text{Stoffart}, \rho; \lambda) & \text{sonst} \end{cases}$$

wo  $N$ : Anzahl der Teilchen die absorbieren können (in Volumen  $V$ )

$c$ : Konzentration der Lösung

$\lambda$ : Wellenlänge

$\rho$ : Dichte



## Lambert-Beersches Gesetz

→ für dünne Lösungen:  $\mu \sim c$

$$J = J_0 e^{-\mu x} \quad J_0 = J e^{+\mu x} \quad \frac{J_0}{J} = e^{+\mu x}$$

$$\lg \frac{J_0}{J} = \mu x \lg e = \left( \frac{\mu}{c} \lg e \right) c x = \epsilon c x$$

Gültigkeit: **für dünne Lösungen**

der (dekadische molare) Extinktionskoeffizient:  $\epsilon = \epsilon(\text{Stoff}; \lambda)$   
(spektraler Absorptionskoeffizient)

wichtig:  $\epsilon$  hängt von der Konzentration **nicht** ab

## Optische Dichte = Extinktion = Absorbanz

$OD$

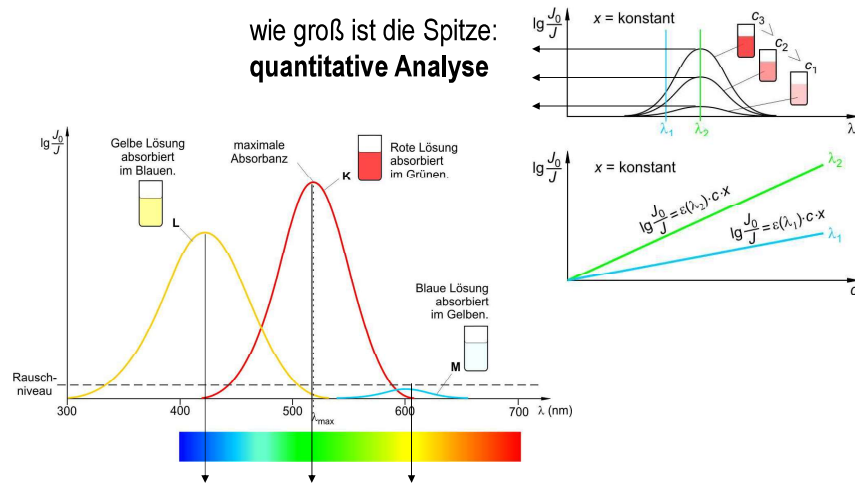
$E$

$A$

Maß der Absorption	Durchlässigkeit (Transmission) $J/J_0$	$J_0/J$	Absorbanz $\lg(J_0/J)$
Keine ( $J=J_0$ )	1	1	0
90 % $J=J_0/10$	0,1	10	1
Vollständige ( $J=0$ )	0	$\infty$	$\infty$

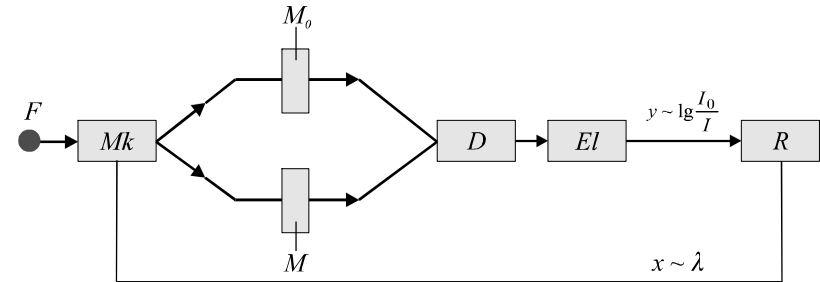
## Absorptionsspektrum

wie groß ist die Spitze:  
**quantitative Analyse**

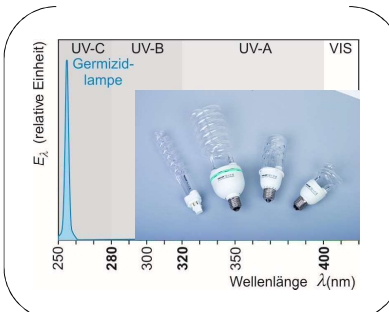
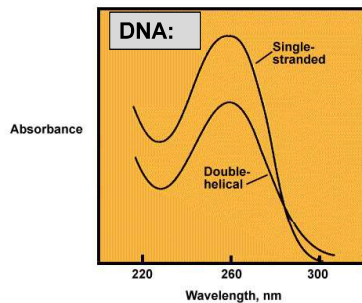
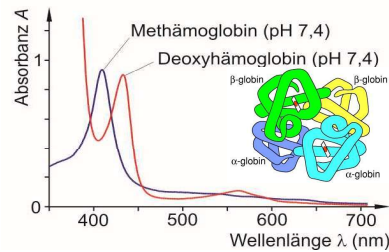
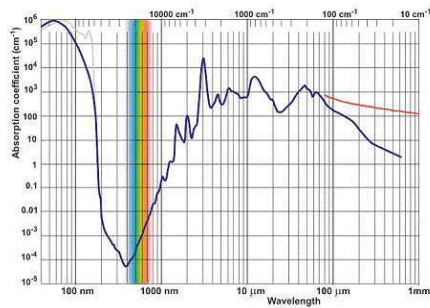


wo ist die Spitze: **qualitative Analyse**

## Das Messgerät: Absorptionsspektrophotometer

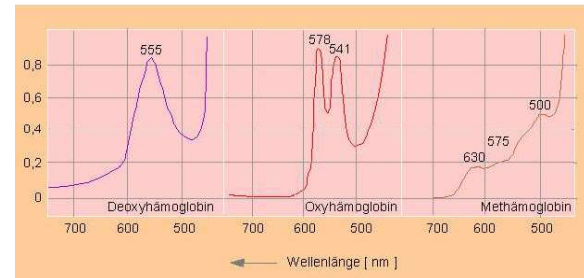


- $F$ : Lichtquelle (kontinuierliches Spektrum)
- $Mk$ : Monokromator (Aufspaltung des Spektrums der Lichtquelle und Auswahl der Wellenlänge zur Durchleuchtung der Probe)
- $M_0$ : Referenzlösung (z.B. Lösungsmittel)
- $M$ : die zu messende Lösung
- $D$ : Detektor (photoelektrische Umwandlung)
- $El$ : elektronische Einheit (Verstärkung und Herstellung des der Extinktion proportionalen elektrischen Signals)
- $R$ : Registration



## Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Gewebe

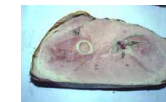
A



## Charakterisation die Frische von Fleisch

Konz. von Deoxy und Oxy-Myoglobin  
Konz. von NO-Myoglobin

...



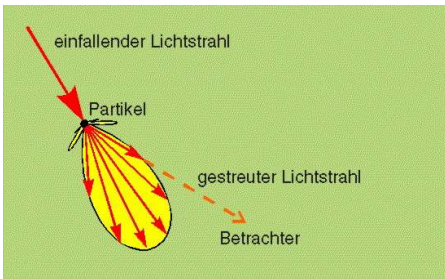
## Sterilisation

Germizidlampe emittiert  
wo die DNS absorbiert



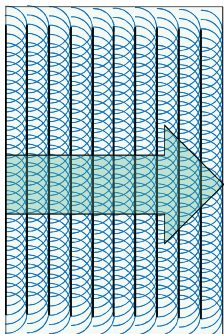


## Lichtstreuung

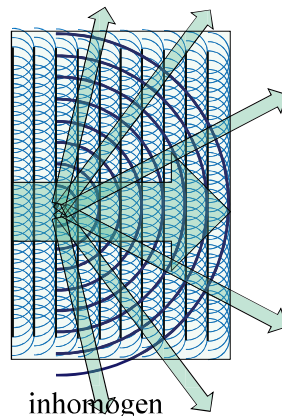


Lichtstreuung:  
**Ablenkung des Lichtes** an kleinen Teilchen  
(Inhomogenitäten)

Huygens Fresnel Prinzip

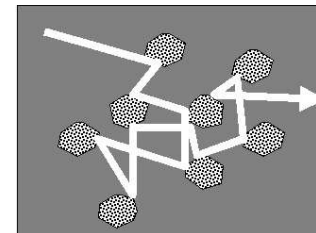
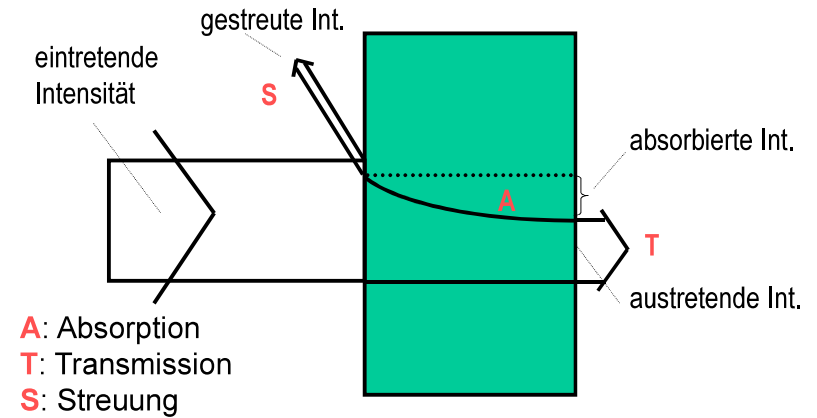


homogen



inhomogen

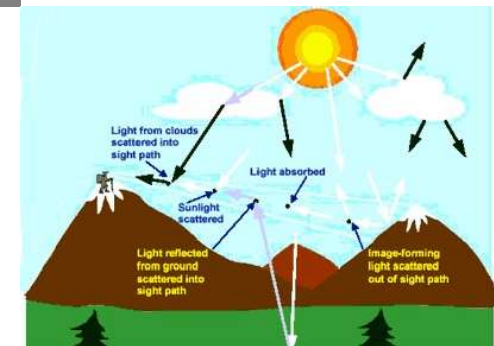
## Grunderscheinungen



Lichtstreuung:  
**Ablenkung des Lichtes** an  
kleinen Teilchen oder rauen  
Oberflächen (Inhomogenitäten)

(Bis jetzt nur geradlinige  
Ausbreitung des Lichtes  
mit Reflexion an  
Grenzflächen)

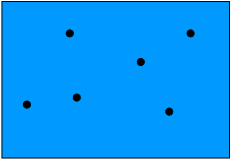
Durch Lichtstreuung  
wird gerichtetes  
Licht in **diffuses  
Licht** verwandelt.



## Inhomogenitäten

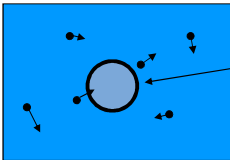
“in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes”  
streuen Licht

**räumliche** Inhomogenitäten – **statische** Lichtstreuung



Teilchen in einer Lösung/Gas

**zeitliche** Inhomogenitäten/Fluktuationen – **dynamische**  
Lichtstreuung



Beobachtungsvolumen

## elastische Lichtstreuung

ohne Energieübertragung auf das Streuteilchen  
die Photonenenergie/Wellenlänge bleibt

**Rayleigh-** und **Mie-** Streuung

## inelastische Lichtstreuung

die Photonenenergie verkleinert sich, d.h.  
die Wellenlänge vergrößert sich (Stokes)

**Raman-**Streuung



## Elastische Lichtstreuung

### Rayleigh-Streuung

Wechselwirkung mit Teilchen dessen Durchmesser  
viel kleiner als die Wellenlänge ist ( $d < 0.1 \lambda$ ).  
Die gestreute Intensität ist stark wellenlängeabhängig ( $1/\lambda^4$ )

### Mie-Streuung

Der Durchmesser der Partikel ist in der  
Größenordnung der Wellenlänge  
( $0.1 \lambda < d < 10 \lambda$ )



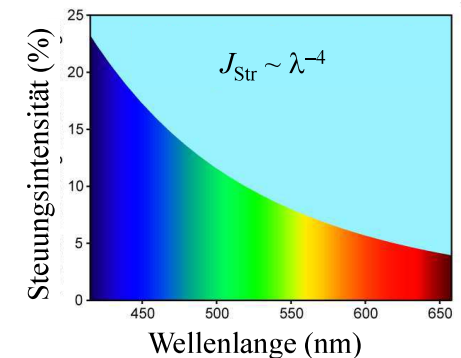
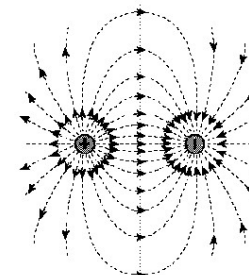
Gustav Mie

### nicht-selektive Streuung

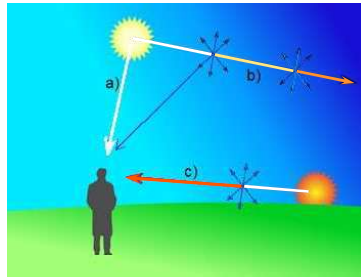
Alle Wellenlängen werden ungefähr gleich beeinflusst  
Durchmesser der Partikel ist viel größer als die Wellenlänge  
( $d > 10 \lambda$ ).

## Rayleigh-Streuung

Licht induziert in Atomen, Molekülen und kleinen Teilchen  
ein elektrisches Dipolmoment, das aufgrund der  
Schwingung des elektrischen Feldvektors der  
elektromagnetischen Strahlung ebenfalls schwingt, wodurch  
das Molekül selber elektromagnetische Strahlung emittiert.



Diese Rayleigh-Streuung ist für den blauen Himmel und das rötliche Licht am Morgen und am Abend verantwortlich. Ist die Atmosphäre dichter, dann nimmt die Streuung zu.

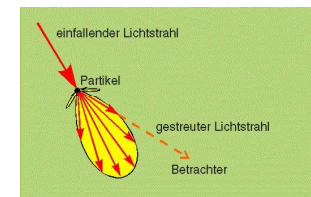


In diesem Bereich ist die Streuung unabhängig von der Wellenlänge. Deshalb sieht das gestreute Licht weiss aus, zum Beispiel das an Wolken oder am Nebel gestreute Licht.



## Mie-Streuung

Bei größeren Teilchen gilt die Dipolnäherung nicht mehr, das heißt das induzierte elektrische Dipolmoment kann nicht mehr mit einem Vektor beschrieben werden. Vielmehr kommt es zur Interferenz der von den unterschiedlichen Streuzentren emittierten Strahlung, die charakteristisch ist für Durchmesser und Form des streuenden Teilchens (Mie-Streuung). Folglich können aus der winkelabhängig gemessenen, zeitlich gemittelten Streulichtintensität Information über Durchmesser und Struktur hinreichend großer Teilchen gewonnen werden.



## Messmethode:

Statische Lichtstreuung

Dynamische Lichtstreuung

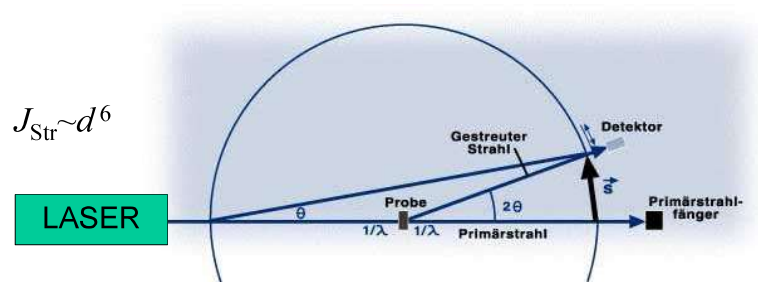


## Statische Lichtstreuung

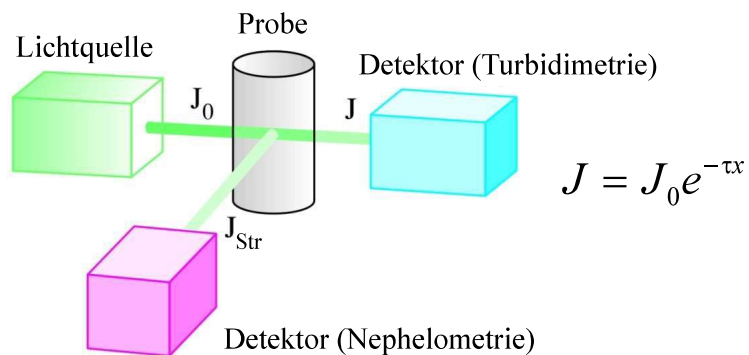
Die Streulichtintensität wird bei einem Winkel bestimmt.

Die Streuintensität nimmt mit der sechsten Potenz des **Durchmessers** zu!

Bestimmung von **Molmassen**

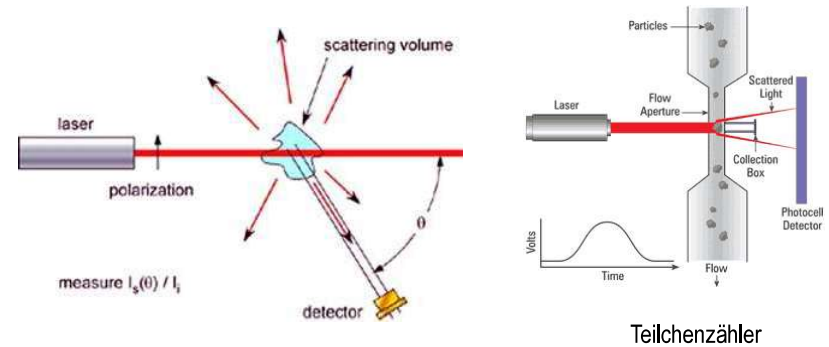


Messung der Lichtstreuung:  
Nephelometrie und Turbidimetrie (Trübung)

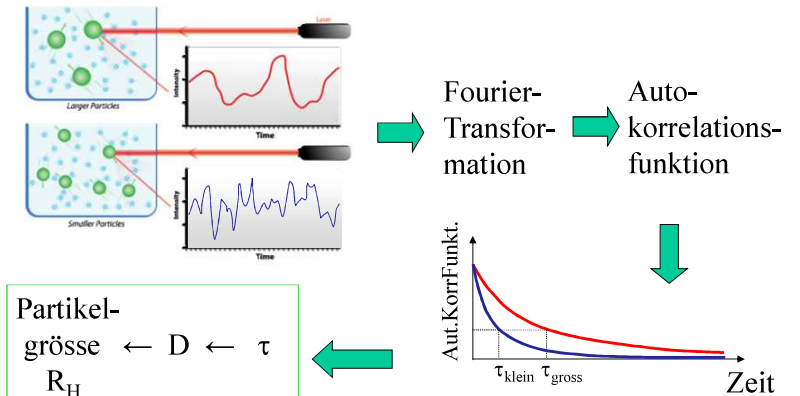


## Statische Lichtstreuung Anwendung

Die Charakterisierung der Mikrostruktur von Mikroemulsionen kann mit der Methode der statischen Lichtstreuung erfolgen, wenn die Strukturgrößen in der Größenordnung einiger 100 nm liegen.



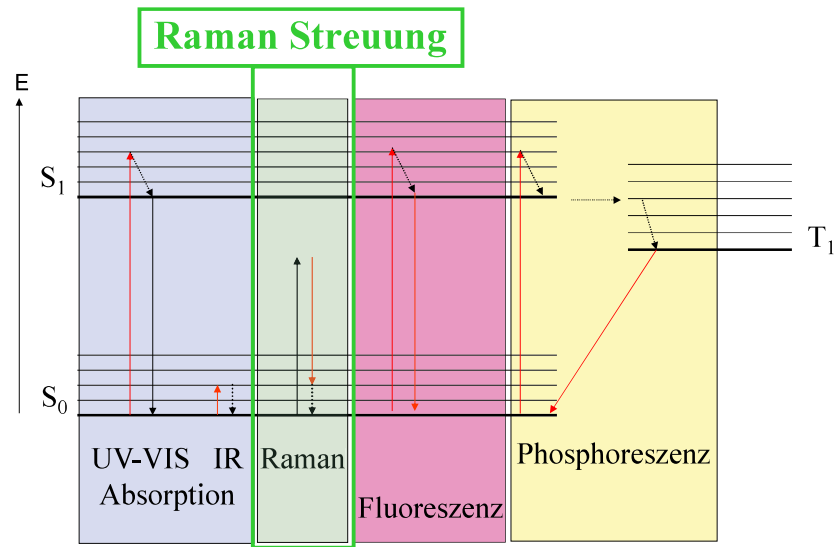
## Dynamische Lichtstreuung



Man bestimmt mit der dynamischen Lichtstreuung Diffusionskoeffizienten bzw. Verteilungen von Diffusionskoeffizienten. Mit der Stokes-Einstein-Beziehung lassen sich dann unter der Annahme, dass sphärische Teilchen vorliegen, aus den Diffusionskoeffizienten die hydrodynamischen Radien der diffundierenden Teilchen berechnen. ➡ **Bestimmung der Partikelgrößenverteilung**



## Nichtelastische Streuung: Raman-Streuung

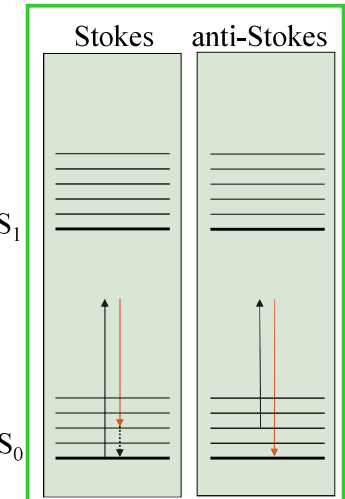


## Raman-Streuung



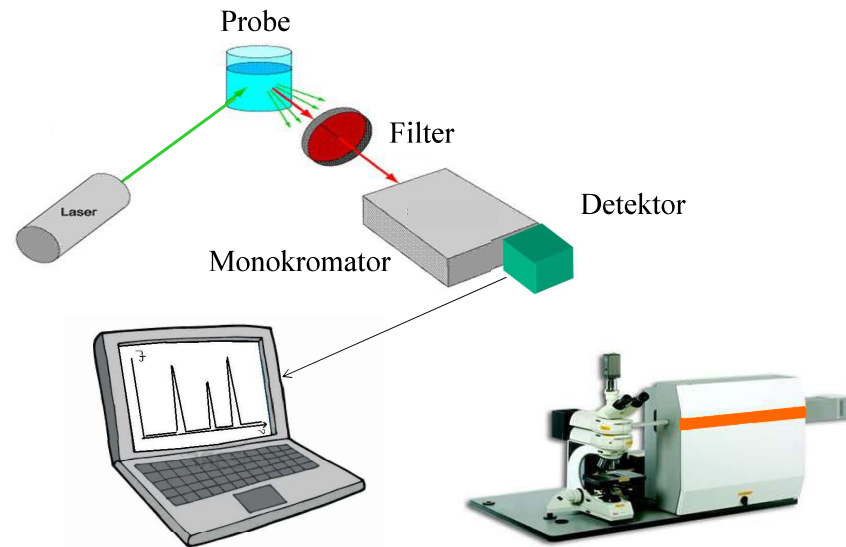
Bei der Raman-Streuung werden Moleküle in andere Vibrationszustand versetzt..

Die Moleküle nehmen hierbei einen Teil der Lichtenergie auf bzw. geben einen Teil ihrer Energie ab; die Wellenlänge des rückgestreuten Lichts wird durch die Streuung geändert.



Die Intensität um 2 bis 3 Größenordnungen geringer als bei der elastischen Streuung.

## Raman Spektrometer



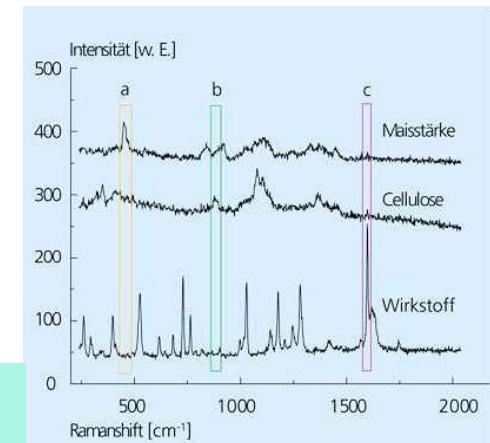
## Raman-Streuung

Vibrationszustände sind spezifisch für die Moleküle.

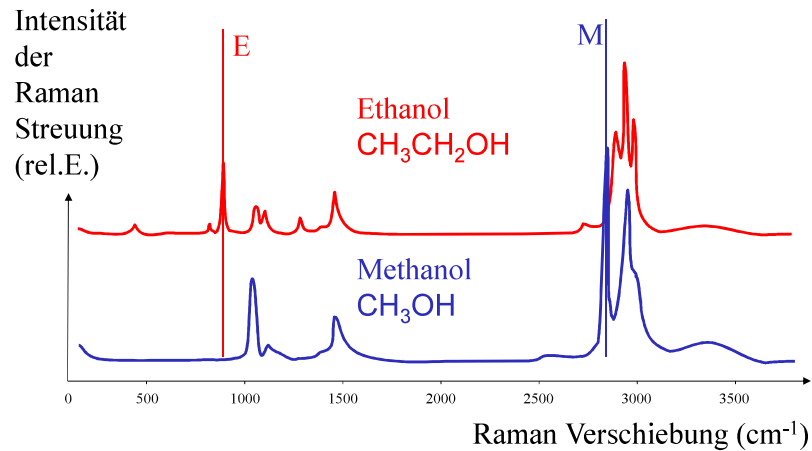


Raman Spektroskopie

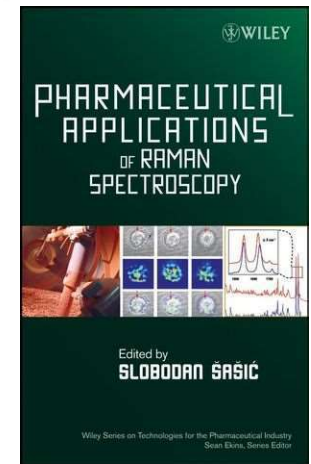
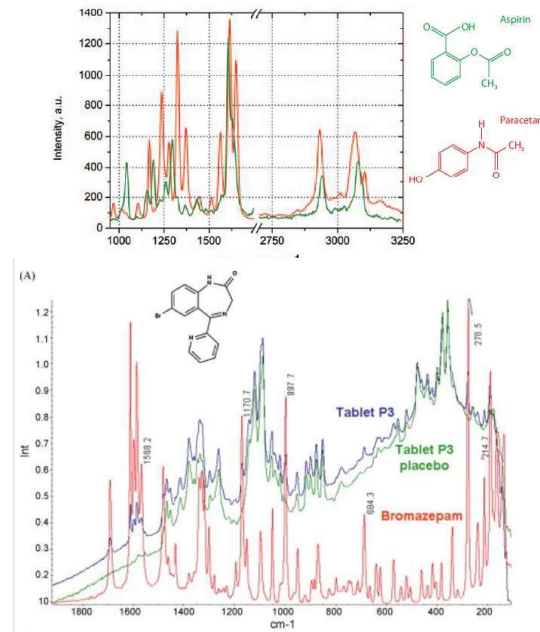
Wirkstoffgehalt einer Tablette



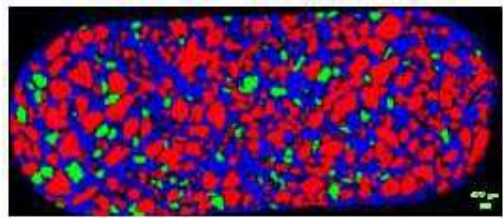
## Beispiele für Raman-Spektren



Wellenzahl:  $\nu = \frac{1}{\lambda}$



Mit einem Mikroskop kombinierter Raman Spektrometer



Raman spektroskopisches Bild von einer pharmazeutischen Tablette. Die Verteilungen von Aspirin, Coffein, Paracetamol sind mit den Farben rot, grün bzw. blau bezeichnet.

www.horiba.com

## Tragbare Raman Spektrometern für Stoffidentifizierung

