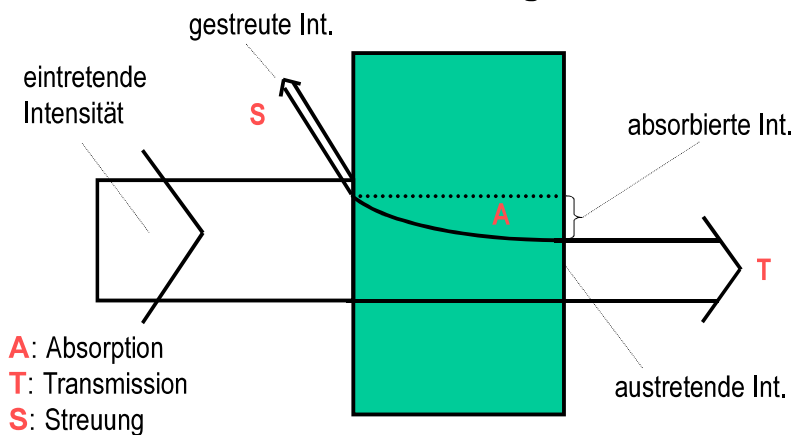




Absorption des Lichtes

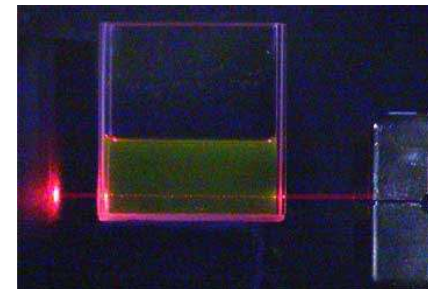


Grunderscheinungen

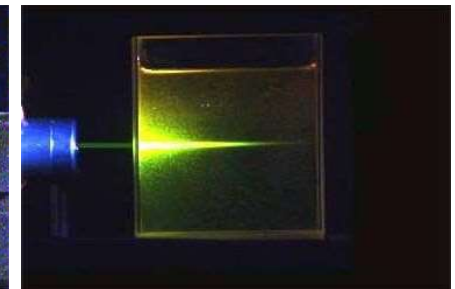


Annahme: Der größte Teil des Lichtes wird absorbiert oder durchquert.
Die Streuung ist jetzt vernachlässigbar.

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

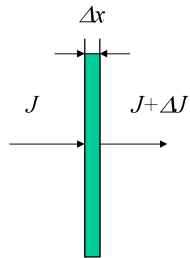
es gibt eine Absorptionsfähigkeit
die Absorptionsfähigkeit hängt von der Wellenlänge ab

Quantitative Charakterisierung der Absorption

einfachste Situation: sehr kleine (infinitesimal kleine) Schichtdicke

(Parallelstrahl, senkrecht fällt auf ein Medium)

J : die eintretende Intensität



ΔJ : Veränderung der Intensität (<0)

$J + \Delta J$: die austretende Intensität

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

μ : charakterisiert das Medium (Schwächungsfaktor)

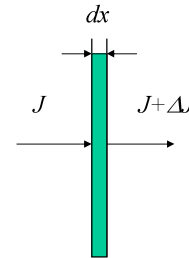
$$\frac{\Delta J}{\Delta x} = -\mu J \quad \text{Veränderung (genauer: die Ableitung) einer Funktion (hier: Intensität) proportional zur Funktion (Intensität)}$$

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

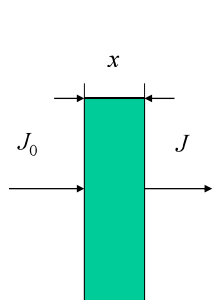
$$dJ = -\mu J dx \quad \text{differenzierte Form des Schwächungsgesetzes}$$

μ : 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:



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

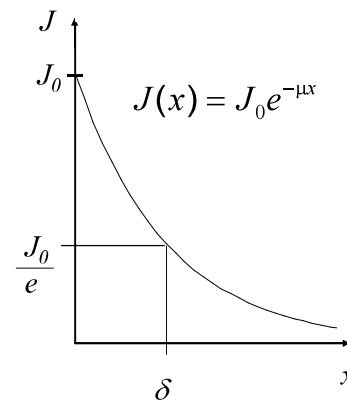
das Schwächungsgesetz

J_0 : die eintretende Intensität

J : die austretende Intensität

μ : der (lineare) Schwächungskoeffizient (Schwächungsfaktor, Absorptionskoeffizient), Einheit: 1/m, 1/cm

Graphische Darstellung des Schwächungsgesetzes



Einheit von μ : 1/m, 1/cm

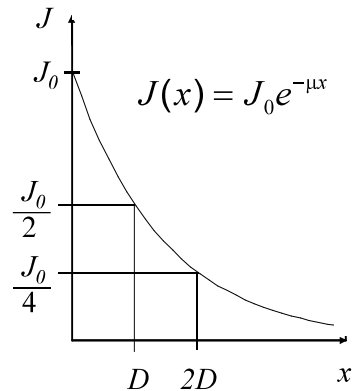
$\delta = 1/\mu$, δ : eine spezielle Schichtdicke

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

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

δ : 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

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

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

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

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

Schwächungskoeffizient

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

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

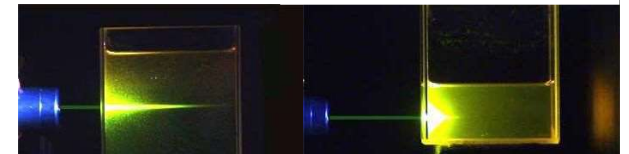
$$\mu\left(\text{Stoffart}, \frac{N}{V}; \lambda\right) = \begin{cases} \mu(\text{Stoffart}, c; \lambda) & \text{bei Lösungen} \\ \mu(\text{Stoffart}, \rho; \lambda) & \text{sonst} \end{cases}$$

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

c : Konzentration der Lösung

λ : Wellenlänge

ρ : 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: ϵ hängt von der Konzentration **nicht** ab

Optische Dichte = Extinktion = Absorbanz

OD

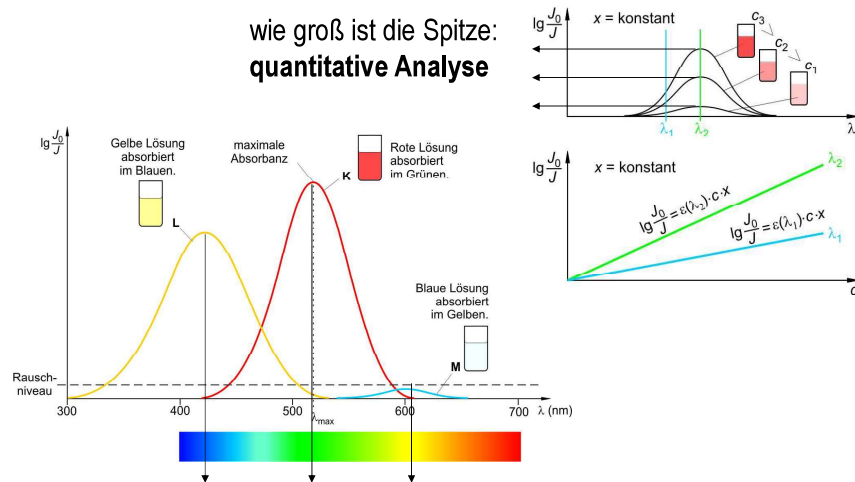
E

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	∞	∞

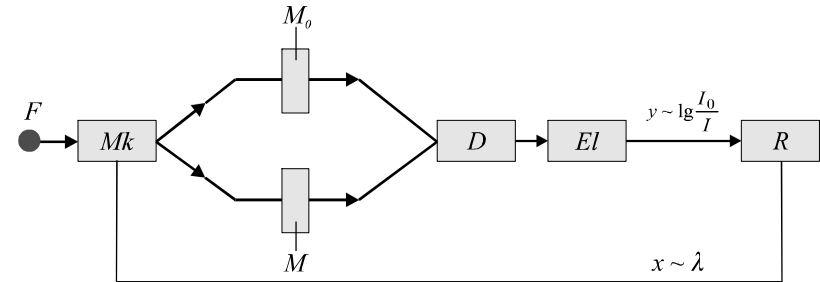
Absorptionsspektrum

wie groß ist die Spitze:
quantitative Analyse

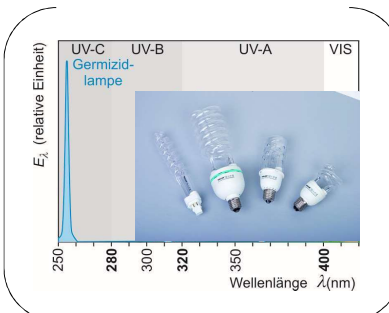
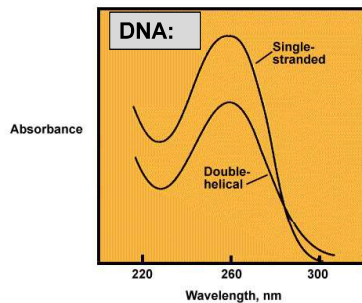
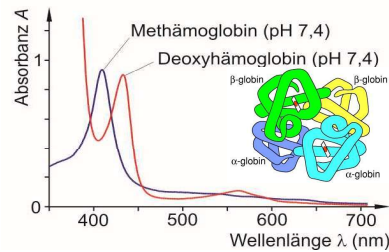
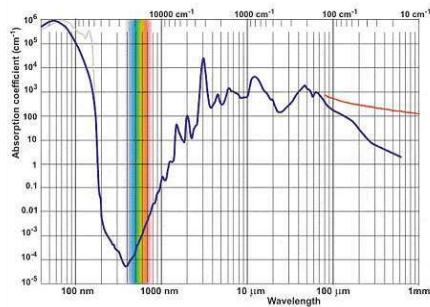


wo ist die Spitze: **qualitative Analyse**

Das Messgerät: Absorptionsspektrophotometer

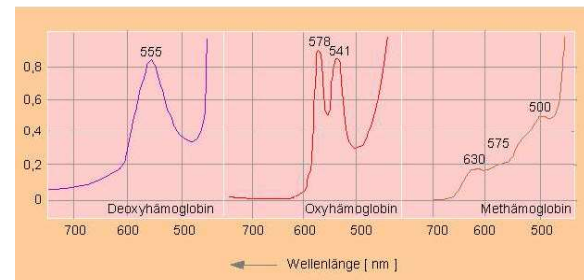


- F : Lichtquelle (kontinuierliches Spektrum)
- Mk : Monokromator (Aufspaltung des Spektrums der Lichtquelle und Auswahl der Wellenlänge zur Durchleuchtung der Probe)
- M_0 : Referenzlösung (z.B. Lösungsmittel)
- M : die zu messende Lösung
- D : Detektor (photoelektrische Umwandlung)
- El : elektronische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



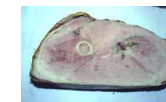
Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Gewebe

A



Charakterisation die Frische von Fleisch

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

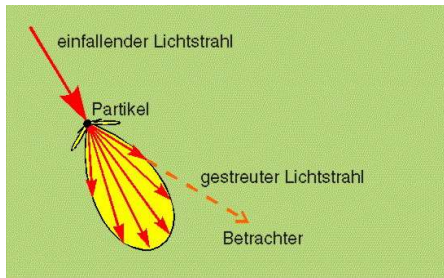


Sterilisation

Germizidlampe emittiert
wo die DNS absorbiert



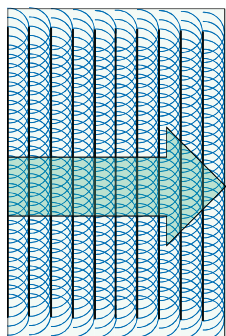
Lichtstreuung



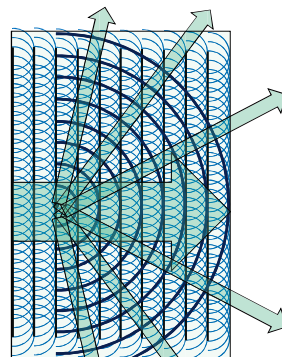
Lichtstreuung:

Ablenkung des Lichtes an kleinen Teilchen
(Inhomogenitäten)

Huygens Fresnel Prinzip

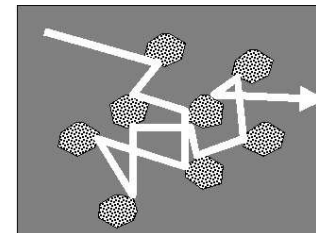
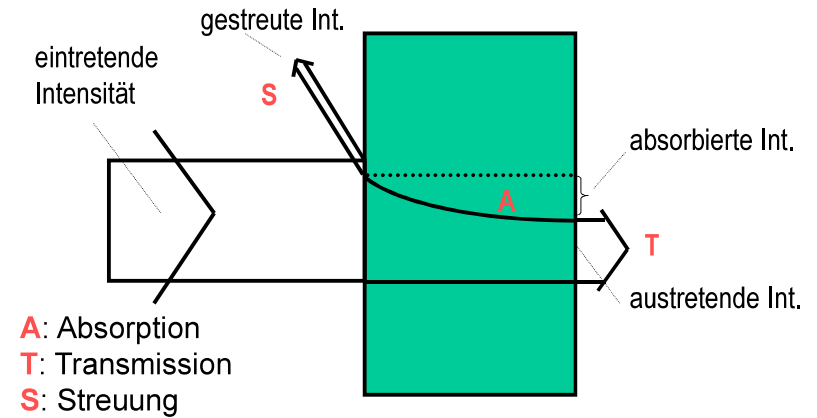


homogen



inhomogen

Grunderscheinungen

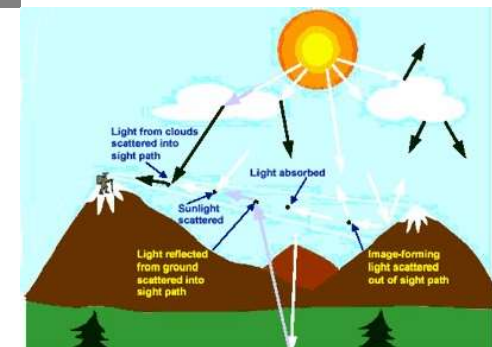


Lichtstreuung:

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

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

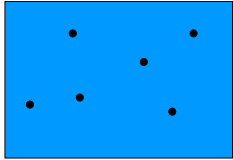
Durch Lichtstreuung
wird gerichtetes
Licht in **diffuses**
Licht verwandelt.



Inhomogenitäten

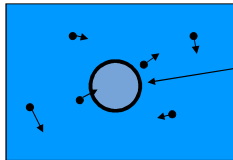
“in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes”
streuen Licht

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

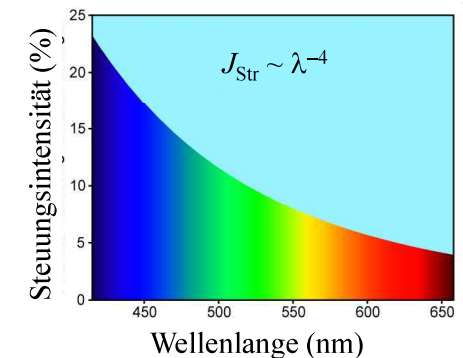
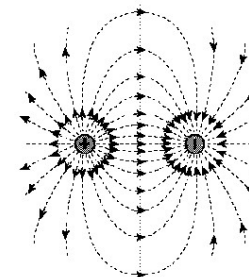
Der Durchmesser der Partikel ist in der
Größenordnung der Wellenlänge
($0.1 \lambda < d < 10 \lambda$)



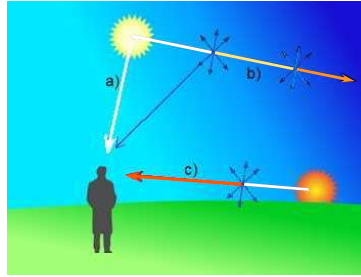
Gustav Mie

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.

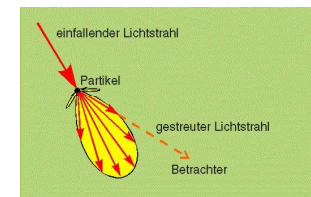


In diesem Bereich ist die Streuung unabhängig von der Wellenlänge. Deshalb sieht das gestreute Licht weiss aus, zum Beispiel das an Wolken oder am Nebel gestreute Licht.



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

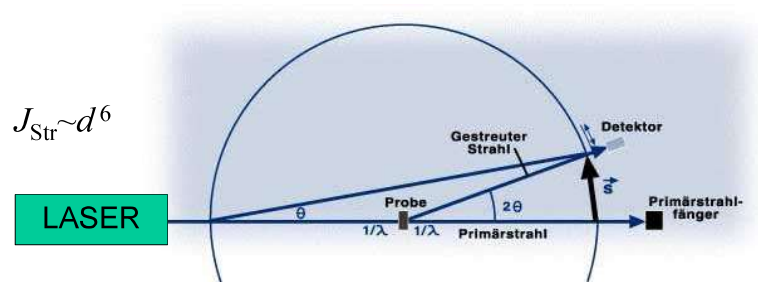


Statische Lichtstreuung

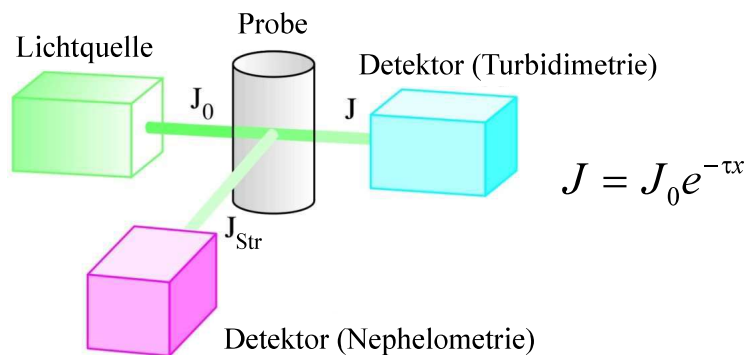
Die Streulichtintensität wird bei einem Winkel bestimmt.

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

Bestimmung von **Molmassen**

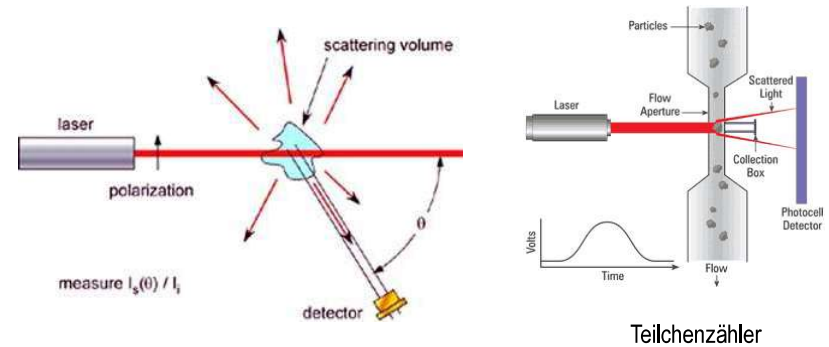


Messung der Lichtstreuung:
Nephelometrie und Turbidimetrie (Trübung)

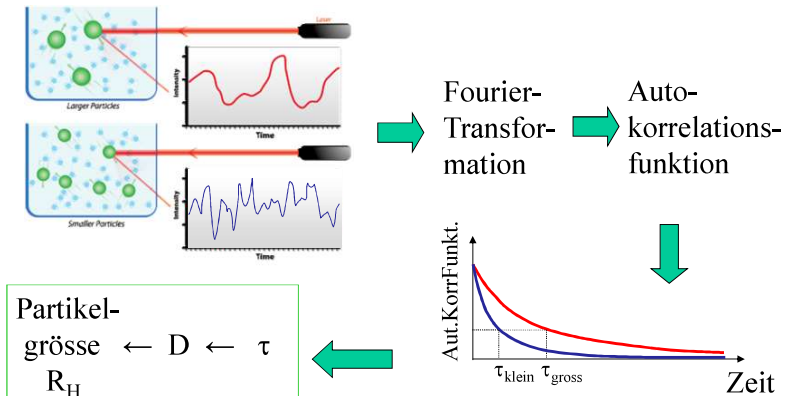


Statische Lichtstreuung Anwendung

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

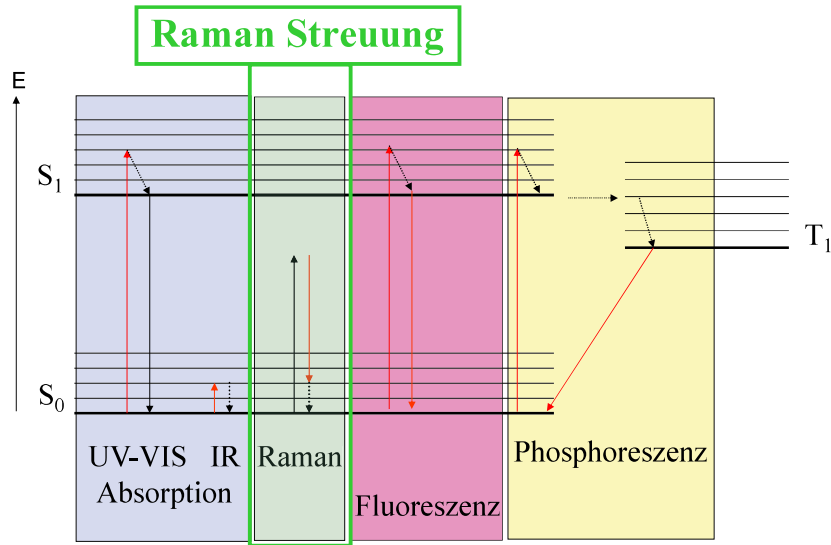


Dynamische Lichtstreuung



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

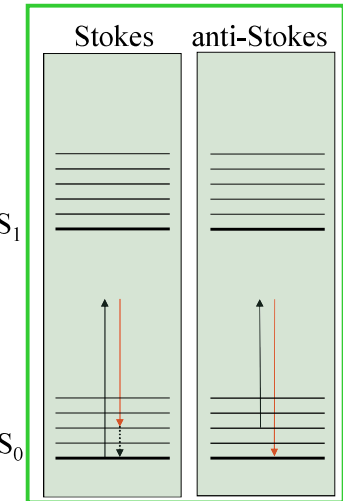


Raman-Streuung



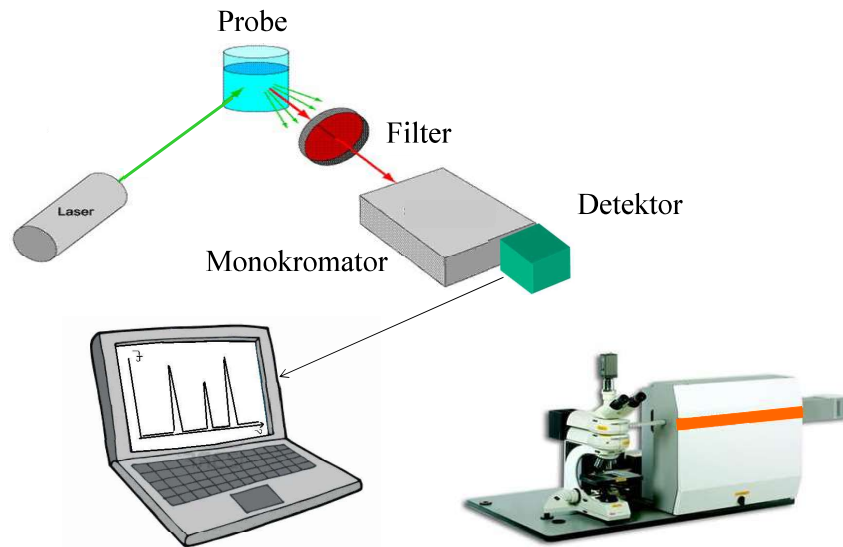
Bei der Raman-Streuung werden Moleküle in andere Vibrationszustand versetzt..

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



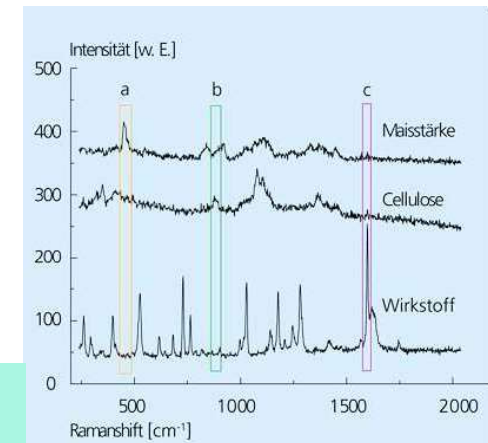
Raman-Streuung

Vibrationszustände sind spezifisch für die Moleküle.

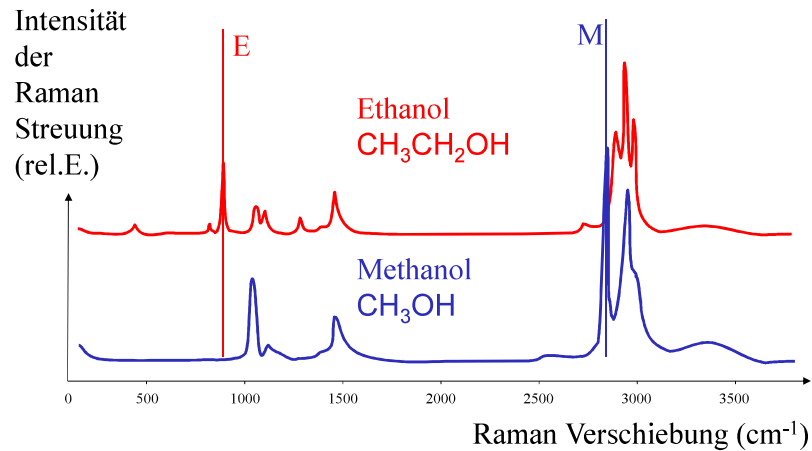


Raman Spektroskopie

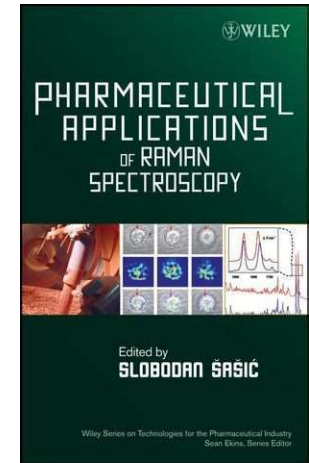
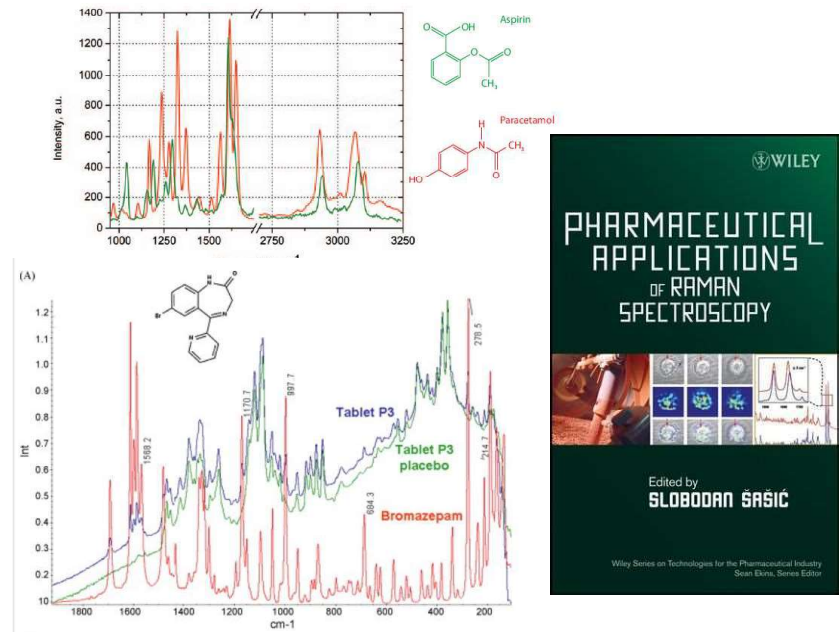
Wirkstoffgehalt einer Tablette



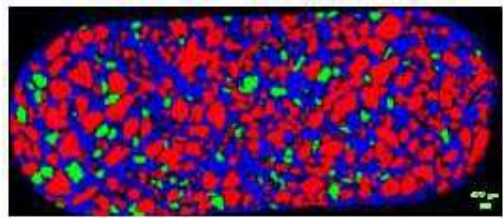
Beispiele für Raman-Spektren



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

