

Wechselwirkungen des Lichts mit der Materie

3. Absorption

-
- e) Schwächungsgesetz
- f) Anwendungen (Absorptionsspektrometrie, Lambert-Beer-Gesetz), Pulsoximetrie
- g) Aufbau eines Spektrophotometers

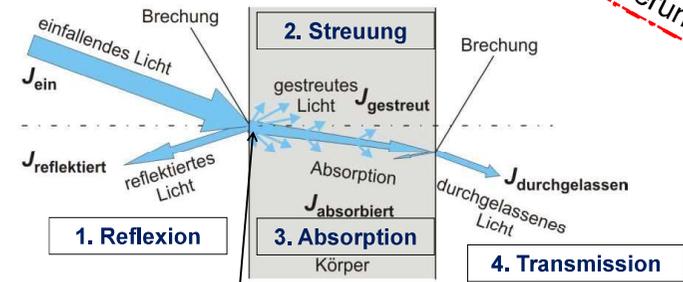
4. Transmission

- a) spektraler Transmissionskoeffizient (Transmittanz)
- b) Transmissionsspektrum:

5. Wechselwirkungen bezüglich der Polarisation des Lichtes

- a) lineare Polarisation des Lichtes:
- b) optische Aktivität:
- c) Drehung der Polarisationsebene durch geordnete Strukturen

VI. Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie



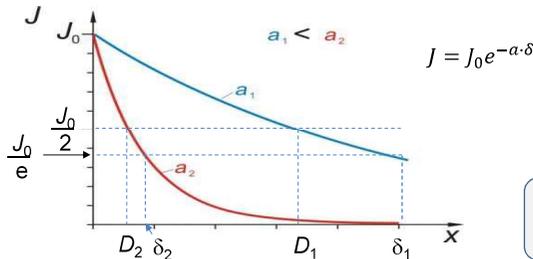
Zur Erinnerung:

Die in den Körper eindringende Intensität ist J_0 : $J_0 = J_{\text{ein}} - J_{\text{reflektiert}}$

spektraler Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$: $\alpha(\lambda) = \frac{J_{\text{absorbiert}}(\lambda)}{J_{\text{einfallend}}(\lambda)}$ (dimensionslose Zahl)

Absorbanz (A): $A = \lg \frac{J_0}{J}$ (dimensionslose Zahl)

Diagramm:



Eindringtiefe und Schichtdicke (x) sind nicht zu verwechseln!

Halbwertsdicke (D):

$$\frac{J_0}{2} = J_0 e^{-a \cdot D}$$

$$2 = e^{+a \cdot D} \quad / \ln$$

$$\ln 2 = a \cdot D$$

$$D = \frac{\ln 2}{a}$$

$$D = \ln 2 \cdot \delta$$

Eindringtiefe (δ): $x = \delta$
 $J = \frac{J_0}{e}$

$$\frac{J_0}{e} = J_0 e^{-a \cdot \delta}$$

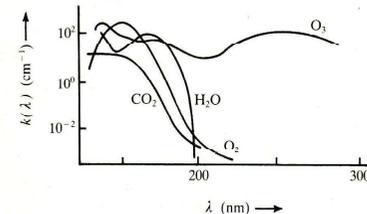
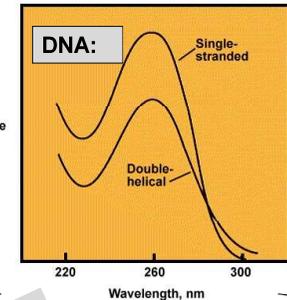
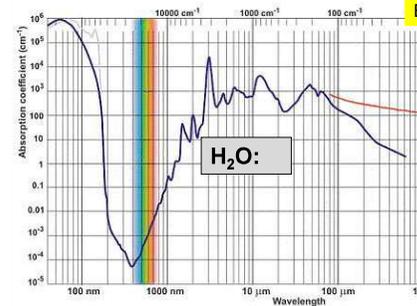
$$e = e^{+a \cdot \delta} \quad / \ln$$

$$1 = a \cdot \delta$$

$$\delta = \frac{1}{a}$$

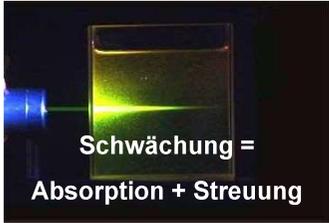
Absorbanz (A): $A = \lg \frac{J_0}{J}$ (dimensionslose Zahl)

Absorptionsspektrum: α oder a oder A vs. λ

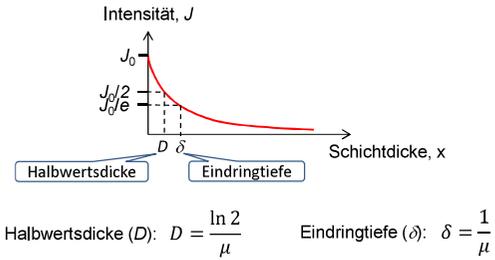


Zur Erinnerung:

e) Schwächungsgesetz: $J = J_0 \cdot e^{-\mu x}$



Linearer Schwächungskoeffizient (μ),
Maßeinheit: 1/m
(enthält den linearen Absorptions- und
Streuungskoeffizienten)



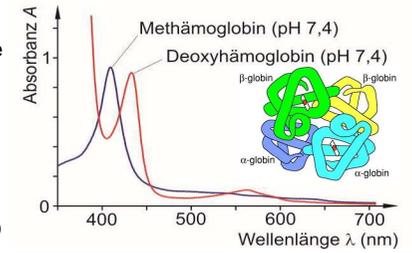
Gilt allgemein für elektromagnetische Str., β -Str., mechanische Str., siehe später!

▪ (dekadische) Extinktion (E) = optische Dichte (OD): $E = \lg \frac{J_0}{J}$

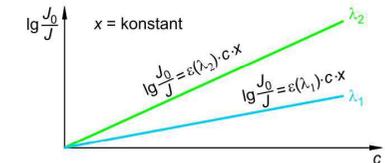
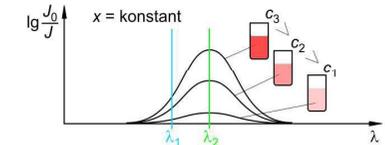
Oft spricht man über Absorbanz auch dann, wenn die Streuung nicht vernachlässigbar ist, wenn man also Extinktion sagen müsste:
Absorbanz = (dekadische) Extinktion (E) = optische Dichte (OD)

f) Anwendung: Absorptionsspektrometrie

- Untersuchung von biologischen Makromoleküle
- Konzentrationsbestimmung
 - Lambert-Beer-Gesetz (für dünne Lösungen)

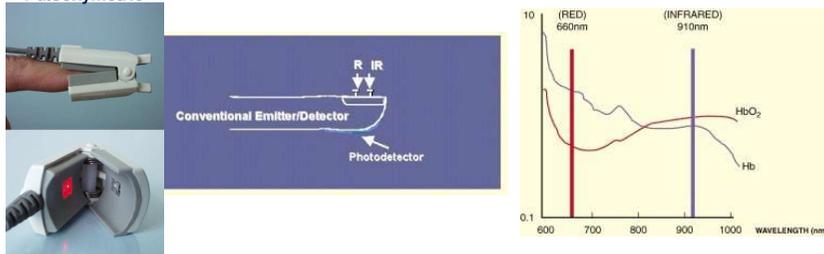


$$\lg \frac{J_0}{J} = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot x$$



▪ molarer Extinktionskoeffizient (ϵ), Maßeinheit: 1/(cm·mol/l)

Pulsoxymetrie



4. Transmission

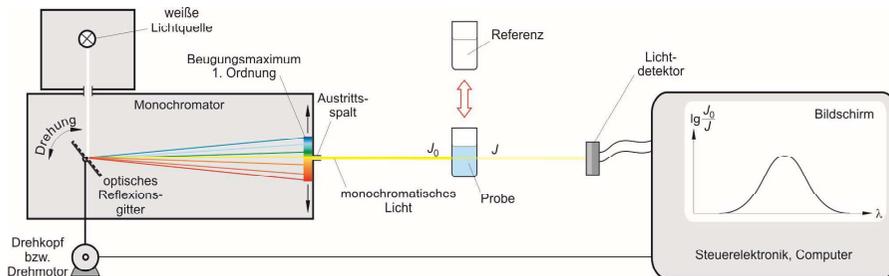
a) spektraler Transmissionskoeffizient $\tau(\lambda)$:
(Transmittanz)

$$\tau(\lambda) = \frac{J_{\text{durchgelassen}}(\lambda)}{J_{\text{einfallend}}(\lambda)}$$

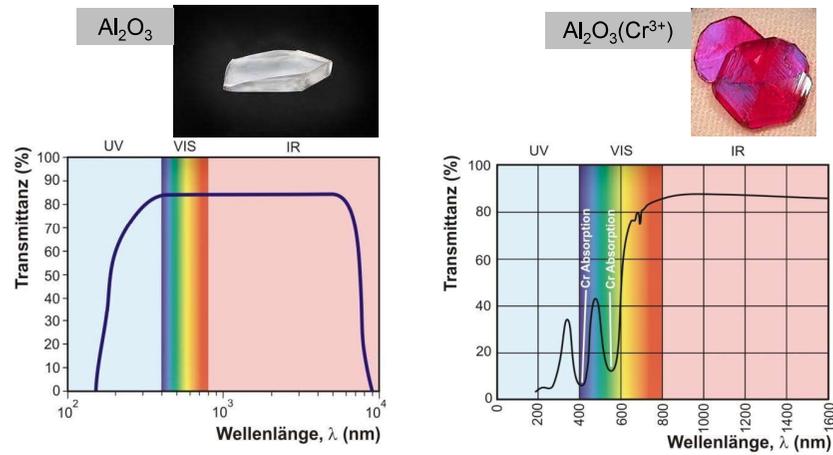


$$\rho(\lambda) + \sigma(\lambda) + \alpha(\lambda) + \tau(\lambda) = 1$$

g) Aufbau eines Spektrophotometers:



b) Transmissionsspektrum: τ vs. λ



Bemerkung: $E = \lg \frac{J_0}{J} = \lg \frac{1}{\tau}$

Zusammenfassung der für die Charakterisierung der Wechselwirkungen eingeführten Größen

Erscheinungen: Reflexion, Streuung, Absorption, Schwächung (=Streuung+Absorption), Transmission

Intensitätswerte: $J_{\text{ein}}, J_{\text{reflektiert}}, J_0 (= J_{\text{ein}} - J_{\text{reflektiert}}), J_{\text{gestreut}}, J_{\text{absorbiert}}, J_{\text{durchgelassen}}$

(spektrale) Koeffizienten:

- (spektraler) Reflexionskoeffizient (Reflektanz, Reflexionsgrad) $\rho(\lambda)$
- (spektraler) Streukoeffizient $\sigma(\lambda)$
- (spektraler) Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$
- (spektraler) Transmissionskoeffizient (Transmittanz) $\tau(\lambda)$

dimensionslose Quotienten
 $\rho(\lambda) + \sigma(\lambda) + \alpha(\lambda) + \tau(\lambda) = 1$

weitere Größen zur Absorption

- linearer Absorptionskoeffizient (a), Maßeinheit: 1/m
- Absorbanz (A), Maßeinheit: keine (dimensionslos)

weitere Größen zur Schwächung

- linearer Schwächungskoeffizient (μ), Maßeinheit: 1/m
- (dekadische) Extinktion (E) = optische Dichte (OD), Maßeinheit: keine (dimensionslos)
- molarer Extinktionskoeffizient (ϵ), Maßeinheit: 1/(cm·mol/l)

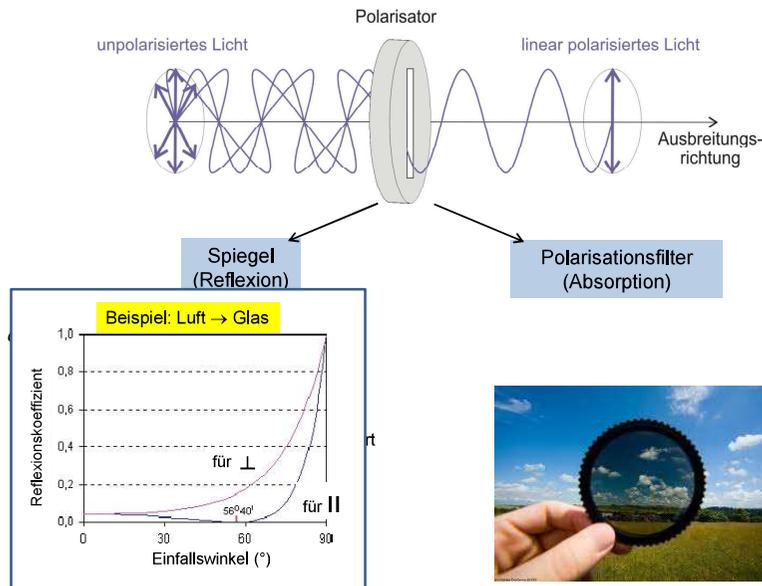
Oft auch als Absorbanz genannt.

weitere Größen zur Absorption oder zur Schwächung

- Halbwertsdicke (D), Maßeinheit: m
- Eindringtiefe (δ), Maßeinheit: m

5. Wechselwirkungen bezüglich der Polarisation des Lichtes

a) lineare Polarisation des Lichtes:



b) optische Aktivität: Drehung der Schwingungsebene des linear polarisierten Lichtes

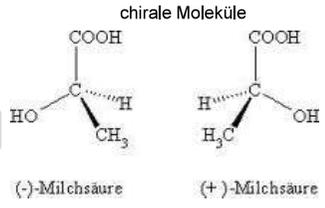
Drehwinkel (°)

Konzentration (g/cm³)

Länge der Küvette (dm)

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot c \cdot l$$

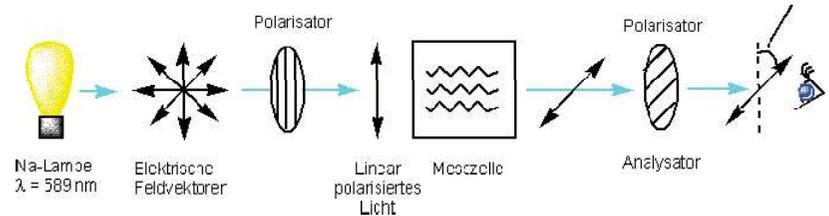
Drehwert, Drehvermögen (spez. Drehung)
(°·cm³/(g·dm)) bezogen auf 20°C und auf die D-Linie (589 nm) von Na



Siehe Praktikum!

▪ Anwendung: Polarimetrie - Konzentrationsbestimmung

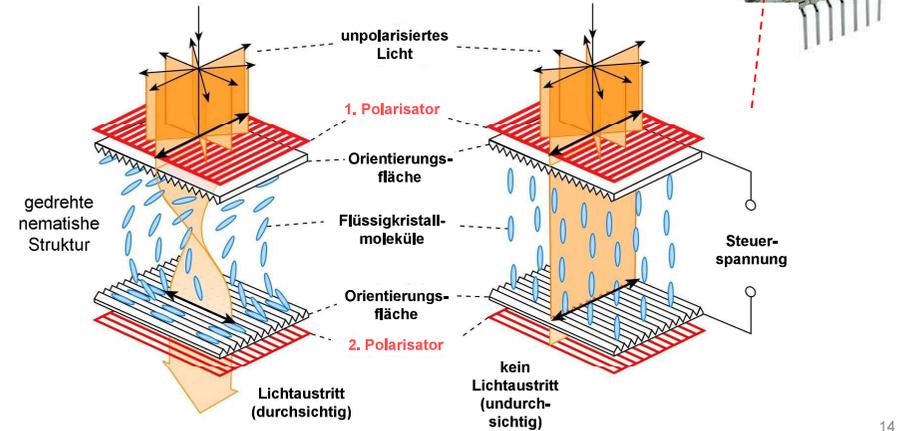
Aufbau eines Polarimeters:



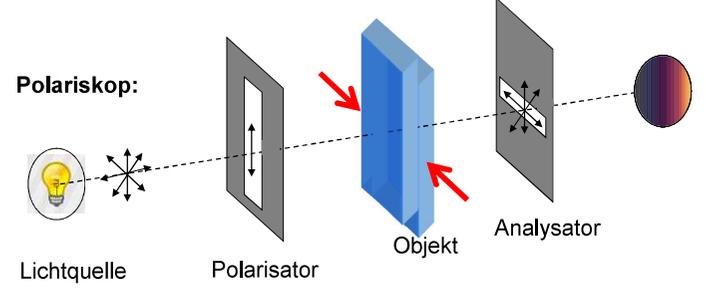
c) Drehung der Polarisationssebene durch geordnete Strukturen

Anwendung: LCD (liquid crystal display - Flüssigkristalldisplay)

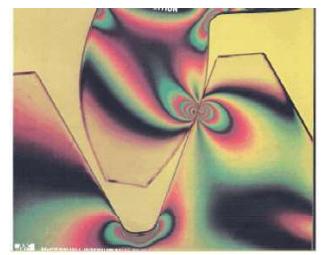
Grundprinzip: elektro-optische Erscheinung



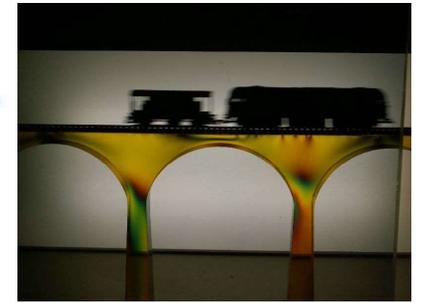
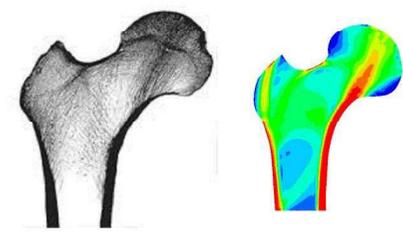
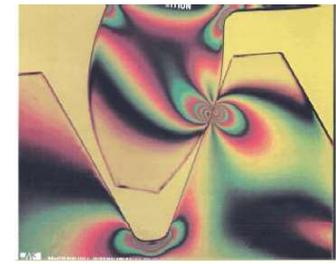
Untersuchung der Spannungsverteilung



Spannungsoptik:



→ Spannungsverteilung



Lichtemission

1. Temperaturstrahlung

- Qualitative Beschreibung
- Größen zur quantitativen Beschreibung
- Gesetze: Wiensches Gesetz, Stefan-Boltzmann-Gesetz
- Anwendungen: IR-Therapie, IR-Diagnostik, Wärmehaushalt des Körpers

2. Lumineszenz

- Qualitative Beschreibung
- Mechanismus bei Atomen und Molekülen
- Gesetze: Stokes-Verschiebung, exponentielles Abklingen
- Anwendungen: Fluoreszenzspektroskopie, -mikroskopie, Sensoren, Lampen, Strahlungsdetektoren

17

Lichtquellen

„warmes“ Licht
kontinuierliches Spektrum



Temperaturstrahler



„kaltes“ Licht

Linien- oder Bandenspektrum



Lumineszenzstrahler

18

1. Temperaturstrahlung

a) Qualitative Beschreibung:

- jeder Körper emittiert Temperaturstrahlung bei jeder Temperatur (Ausnahme: 0 K)
- elektromagnetische Strahlung (z.B. IR-Strahlung = „Wärmestrahlung“)
- stark temperaturabhängig (wachsende $T \Rightarrow$ zunehmende Intensität, spektrale Verschiebung)
- Auf Kosten der Bewegungsenergie der Teilchen!
- kontinuierliches Spektrum

b) Größen zur quantitativen Beschreibung:

- spezifische Ausstrahlung (M): $M = \frac{\Delta P}{\Delta A} \left(\frac{W}{m^2} \right)$
- spektrale spezifische Ausstrahlung (M_λ): $M_\lambda = \frac{\Delta M}{\Delta \lambda} = \frac{\Delta P}{\Delta A \cdot \Delta \lambda} \left(\frac{W}{m^2 \cdot nm} \right)$

$$\left[\Rightarrow M = \int M_\lambda d\lambda, \text{ d. h. das Flächenstück unter der } M_\lambda(\lambda) \text{ Kurve} \right]$$

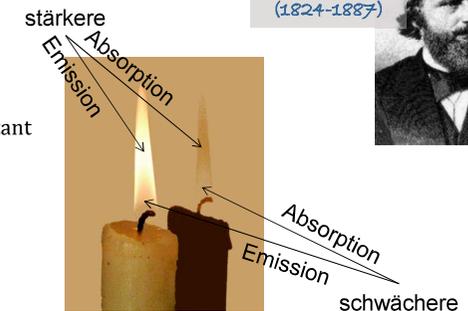
- spektraler Absorptionskoeffizient (α): $\alpha = \frac{J_{\text{absorbiert}}(\lambda)}{J_{\text{einfallend}}(\lambda)} \quad (0 \leq \alpha \leq 1)$

19

c) Gesetze:

- kirchhoffsches Gesetz:

$$\frac{M_\lambda, \text{ Körper1}}{\alpha_{\text{Körper1}}} = \frac{M_\lambda, \text{ Körper2}}{\alpha_{\text{Körper2}}} = \text{konstant}$$



stärkere
Absorption
und
Emission



schwächere
Absorption
und
Emission

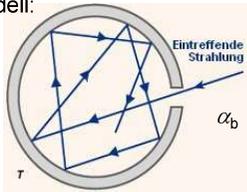
➔ Abstraktion: absolut schwarzer Körper/Strahler

20

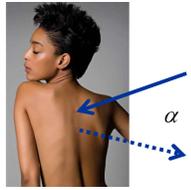
absolut schwarzer Körper/Strahler
 $\alpha = 1 (= \alpha_b)$
 („black body“ = b)

Absorption:

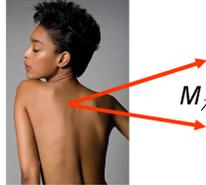
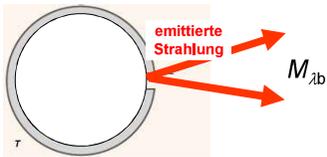
Modell:



ein reeller Körper
 $\alpha < 1$



Emission:



Vergleichen wir einen realen Körper mit dem absolut schwarzen Körper mithilfe des Kirchhoffschen Gesetzes:

$$\frac{M_\lambda}{\alpha} = \frac{M_{\lambda b}}{\alpha_b} = \frac{M_{\lambda b}}{1} = M_{\lambda b}$$

$$M_\lambda = \alpha \cdot M_{\lambda b}$$

Wenn α des Körpers bekannt ist kann M_λ aus $M_{\lambda b}$ berechnet werden.

Wir beschäftigen uns nur mit den Gesetzen für den absolut schwarzen Strahler.

21

d) Anwendungen:

- IR-Therapie:



23

absolut schwarzer Körper/Strahler:

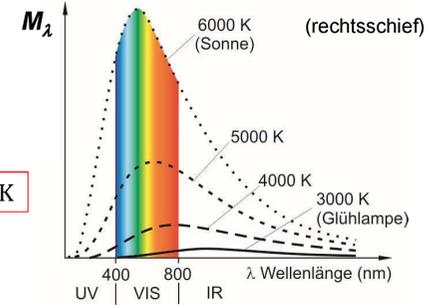
- kontinuierliches Spektrum:
- wiensches Verschiebungsgesetz:

$$\lambda_{\max} \cdot T = \text{konstant} = 2880 \mu\text{m} \cdot \text{K}$$

- Stefan-Boltzmann-Gesetz:

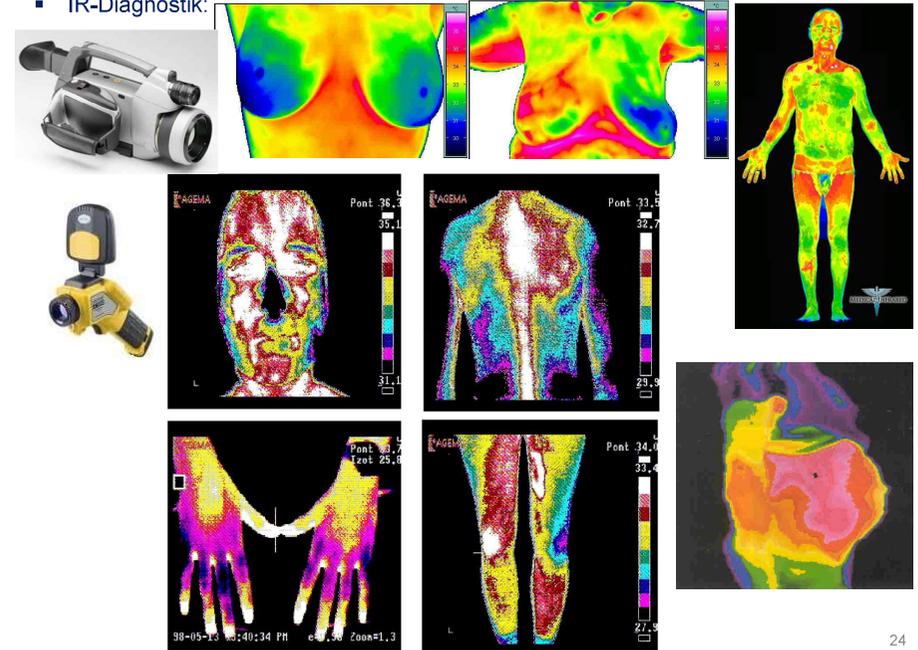
$$M = \sigma T^4$$

$$\sigma = 5,7 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4}$$

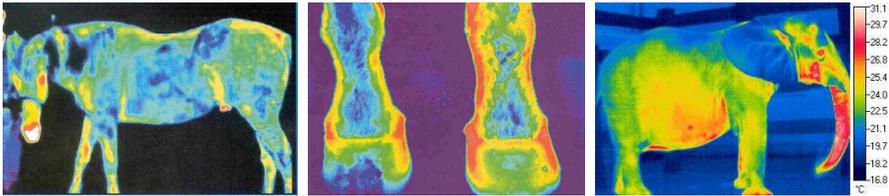


22

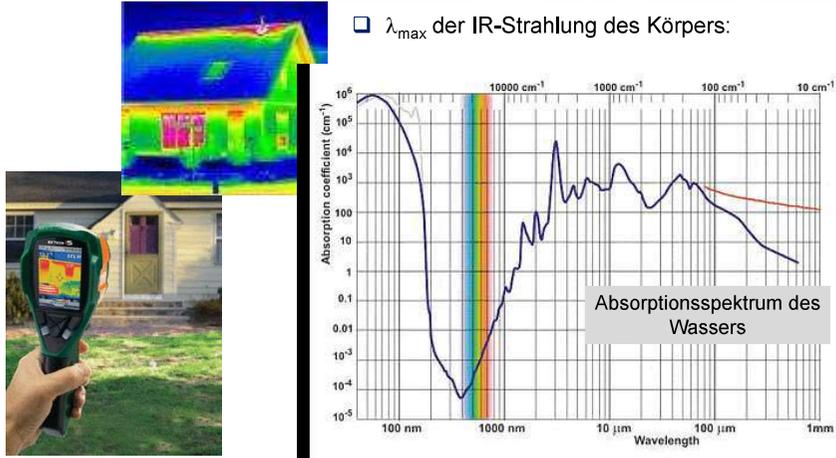
- IR-Diagnostik:



24



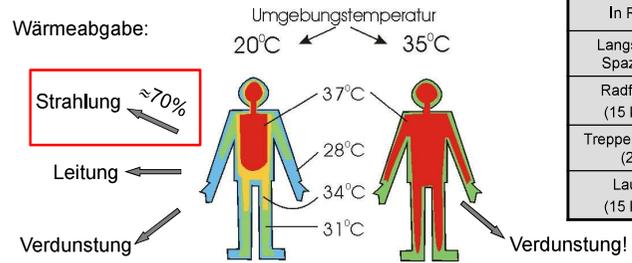
□ λ_{\max} der IR-Strahlung des Körpers:



■ Wärmehaushalt des Körpers:

□ Problem: Stoffwechsel ⇒ Wärmebildung ⇒ Wärmeabgabe ist nötig zur konstanten Körpertemperatur

□ Wärmeabgabe:



Aktivität	Wärmebildung (W)
In Ruhe	115
Langsames Spazieren	260
Radfahren (15 km/h)	420
Treppensteigen (2/s)	700
Laufen (15 km/h)	1150

□ Anwendung des Stefan-Boltzmann-Gesetzes:

Netto-Abstrahlung ($\Delta E_{\text{netto}} = \Delta E_{\text{emittierte}} - \Delta E_{\text{absorbierte}}$):

$$M = \sigma T^4$$

$$M = \frac{\Delta P}{\Delta A} = \frac{\Delta E}{\Delta A \Delta t}$$

$$\Delta E_{\text{netto}} = \Delta A \cdot \Delta t \cdot \sigma (T_{\text{Körper}}^4 - T_{\text{Umgebung}}^4)$$

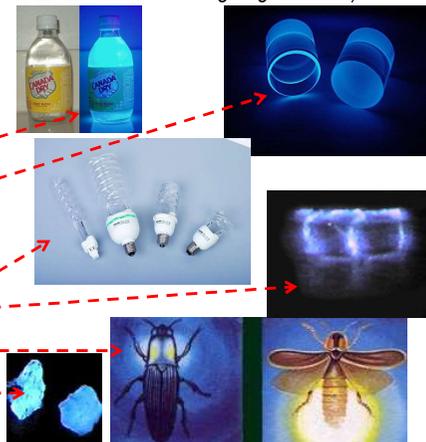
2. Lumineszenz

a) Qualitative Beschreibung:

- Überschussstrahlung über die Temperaturstrahlung
- nur schwach temperaturabhängig (mit Ausnahme der Thermolumineszenz)
- Linien/Bandspektrum
- Aus Elektronenübergängen! (Dazu müssen die Elektronen zuerst angeregt werden.)

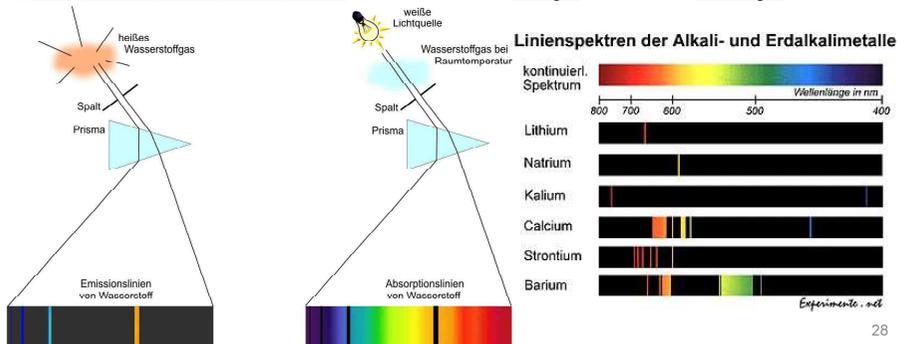
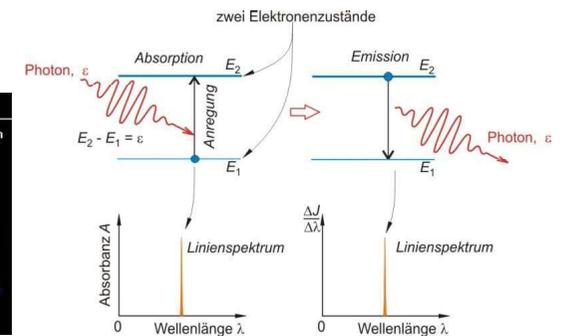
Fluoreszenz&Phosphoreszenz

Art der Anregung	Name	Beispiel
Licht	Photolumin.	Chinin-sulphat, Phosphor, ...
Röntgenstr.	Röntgenolumin.	NaI (TI)
radioaktive Str.	Radiolumin.	NaI (TI)
elektrisches Feld	Elektrolumin.	Quecksilberlampen
mechanische Wirkung	Tribolumin.	Würfelsucker
chemische Reaktion	Chemolumin. (Biolumin.)	Glühwürmchen
Wärme	Thermolumin.	CaSO ₄ (Dy)



b) Mechanismus:

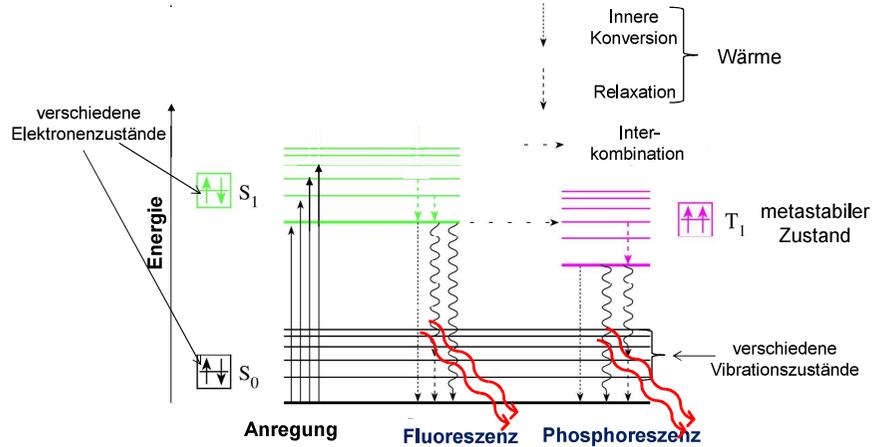
■ Lumineszenz von Atomen:



▪ Lumineszenz von Molekülen:

$$E_{\text{Molekül}} = E_{\text{Elektron}} + E_{\text{Vibration}} (+ E_{\text{Rotation}})$$

Jablonski-Diagramm:



c) Gesetze:

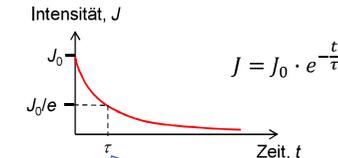
▪ Linien/Bandenspektrum

▪ Stokes-Verschiebung:

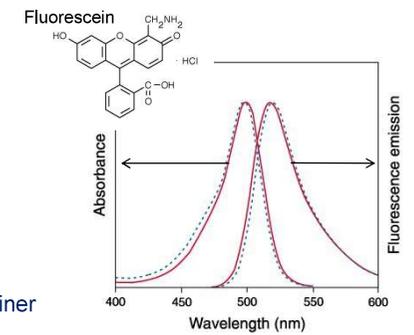
$$\epsilon_{\text{phos}} < \epsilon_{\text{flu}} < \epsilon_{\text{abs}}$$

$$\lambda_{\text{abs}} < \lambda_{\text{flu}} < \lambda_{\text{phos}}$$

▪ exponentielles Abklingen in der Zeit nach einer kurzzeitigen impulsförmigen Anregung:



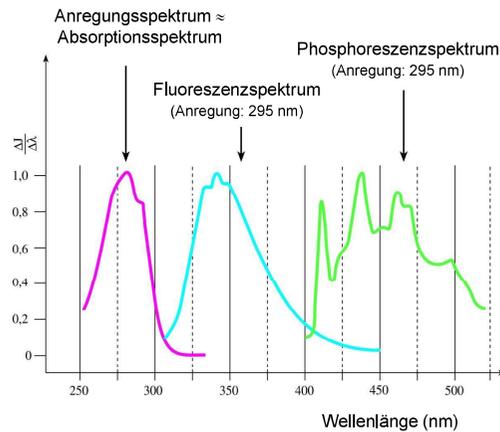
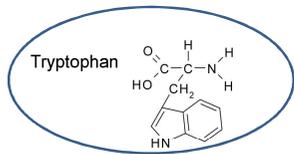
Lebensdauer
(Fluoreszenzlebensdauer oder Phosphoreszenzlebensdauer)



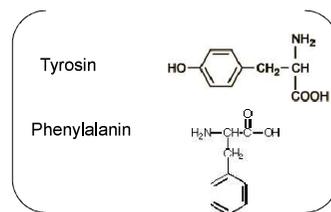
$\tau_{\text{flu}} < \tau_{\text{phos}}$
 $\approx \text{ns}$ $\approx \mu\text{s} - \text{s}$

d) Anwendungen:

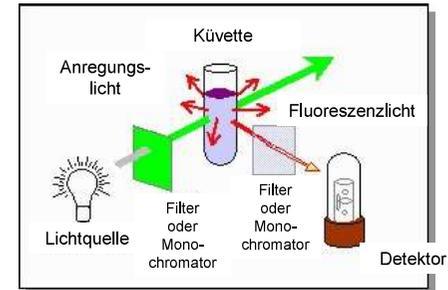
▪ Fluoreszenzspektroskopie
z.B. Proteinforschung



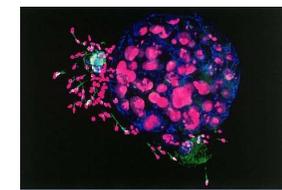
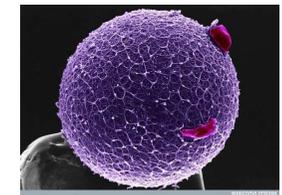
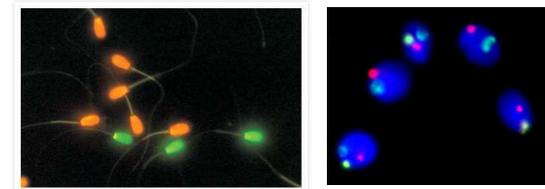
Die Eigenschaften des Lumineszenzlichtes (Intensität, spektrale Verteilung, Stokes-Verschiebung, Lebensdauer, ...) sind sehr empfindlich gegen der Umgebung, Molekülkonformation, Änderungen in diesen, ...



▪ Aufbau eines Fluorimeters



▪ Fluoreszenzmikroskopie

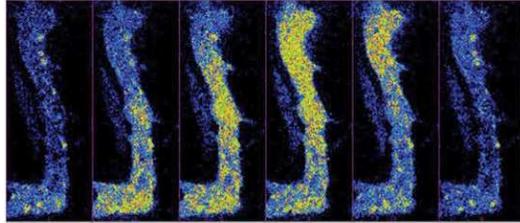


Sensoren

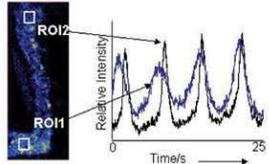
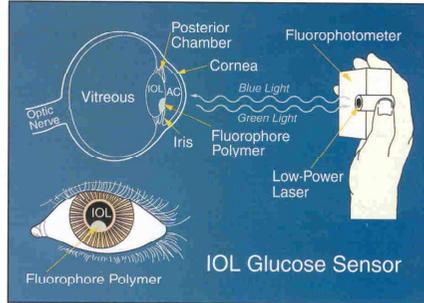
Sauerstoffsensoren



Calciumsensor ⇒ Calciumwellen



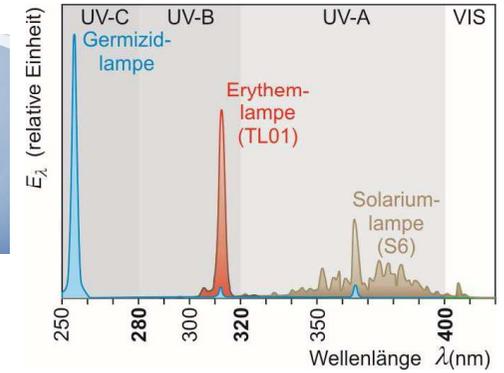
Glukosesensoren



33

Lampen

Germizidlampen — Niederdruckquecksilberdampf Lampe

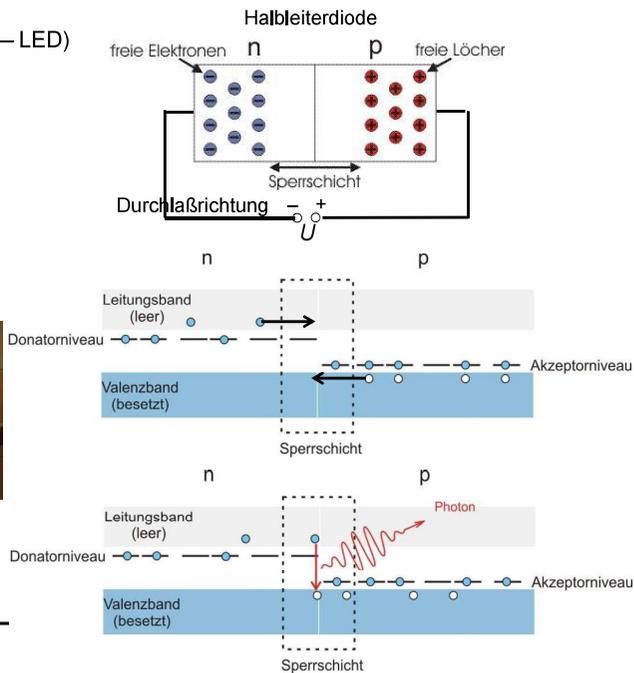
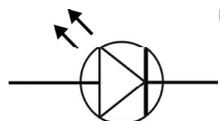


Blaulichtherapie von Neugeborengelbsucht



34

Leuchtdiode (light emitting diode — LED)

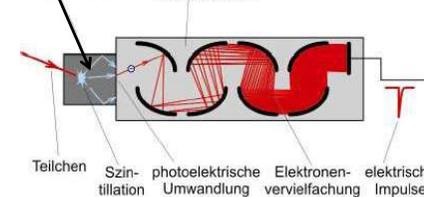
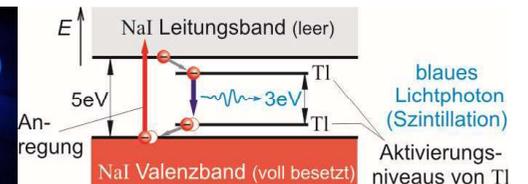
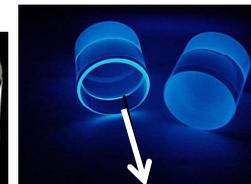


35

Strahlungsdetektoren

(Röntgenstrahlung, radioaktive Strahlungen, ...)

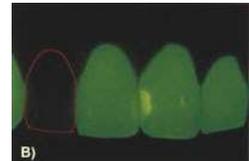
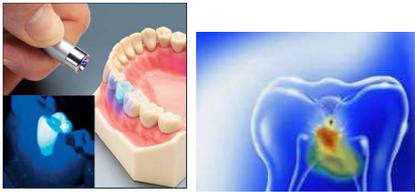
z. B. NaI(Tl)



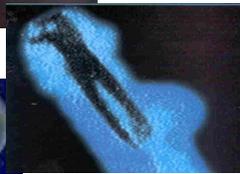
(s. noch Thermolumineszenzdosimeter)

36

■ Zahnheilkunde



■ Biolumineszenz



■ Laser (s. später)

37

Hausaufgaben: Aufgabensammlung
2.47, 49, 51, 53, 60, 61
10.4, 6

