

## Versuch 5A      Gitterspektralapparat Beugung mit Laserlicht

### Physikalische Grundbegriffe:

- Photon, Lichtquant, Schwingung, Welle,
- Plancksches Wirkungsquantum
- Interferenz, Kohärenz, Beugung
- Beugungsgitter
- Polarisation
- Reflexion, Absorption, Transmission, Extinktion
- Lambertsches Gesetz

### meßtechnische Grundlagen

- Laser
- Gitterspektralapparat
- Spektralphotometer

### weiterführende Literatur:

- W.Seibt, Physik f. Mediziner, 3.Aufl. p. 359-373, 404-406
- W.Hellenthal, Physik für Mediziner und Biologen, 6.Aufl. p. 246-256
- V.Harms, Physik für Mediziner und Pharmazeuten, 14.Aufl. p. 246-254

### Erläuterung der wichtigsten Grundbegriffe

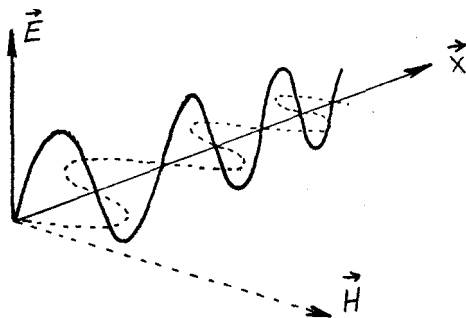


Abb.5.1 Elektromagnetische Schwingungen

- Licht

Licht ist eine elektromagnetische Wellenstrahlung (siehe auch Grundlagen zu Versuch 9 *Elektromagnetisches Spektrum*). In der elektromagnetischen Welle *schwingen* der elektrische

Feldvektor  $\mathbf{E}$  und der magnetische Vektor  $\mathbf{H}$  senkrecht zueinander und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle (Transversalwelle!). Die Ausbreitung erfolgt im Vakuum mit der Geschwindigkeit  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s. Wie bei Schallwellen ist auch bei elektromagnetischen Wellen die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $c$  gleich dem Produkt aus Wellenlänge  $\lambda$  und Frequenz  $\nu$ :

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (5.1)$$

Die Energie des Lichts ist bei der Wellenvorstellung kontinuierlich über den Raum verteilt. Es gibt jedoch Erscheinungen (z.B. den lichtelektrischen Effekt, auch Photoeffekt genannt), nach denen sich Licht nur als ein Strom von einzelnen Energiequanten, den Lichtquanten oder Photonen, interpretieren lässt. Die Energie  $W$  der Photonen ist proportional zur Frequenz

$$W = h \cdot \nu \quad (5.2)$$

Der Proportionalitätsfaktor ist das **Plancksche Wirkungsquantum**  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{Ws}^2$ .

Erscheinungen, die für die Wellenvorstellung des Lichts sprechen, sind z.B. die **Beugung**, die **Interferenz**, die **Polarisation**.

Das Auge empfindet Licht verschiedener Frequenz als verschieden farbig. Wegen des Zusammenhangs zwischen Frequenz und Wellenlänge (Gl.5.1) kann man die Farbe des Lichts auch der Wellenlänge zuordnen. Diese Wellenlängenangaben sind aber stets auf das Vakuum zu beziehen, da sich beim Übergang des Lichts von einem Medium in ein anderes mit unterschiedlicher Brechzahl nicht die Frequenz, wohl aber die Lichtgeschwindigkeit und somit auch die Wellenlänge ändert.

Der Empfindlichkeitsbereich des Auges für elektromagnetische Strahlung liegt etwa im Bereich von 400 nm (violett) bis 750 nm (dunkelrot). In Ängström-Einheiten: 4000 Å bis 7500 Å. ( $1 \text{Å} = 10^{-10} \text{m}$ ).

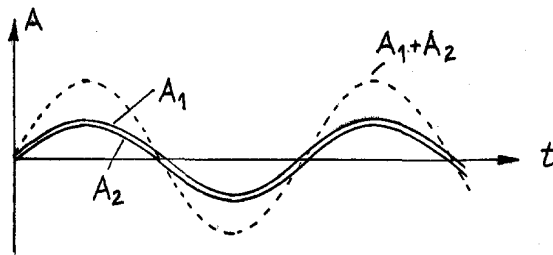


Abb.5.2: Konstruktive Interferenz

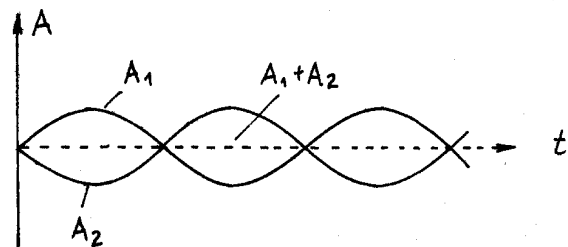


Abb.5.3 Destruktive Interferenz

## • Interferenz von Wellen

Überlagern sich in einem Raumbereich zwei oder mehrere kohärente Wellen gleicher Schwingungsrichtung, so tritt in den einzelnen Raumpunkten je nach Gangunterschied der Wellen (bzw. Phasendifferenz der Schwingungen) Verstärkung (konstruktive Interferenz) oder Abschwächung (destruktive Interferenz) der Schwingungsamplituden auf. Abb.5.2 zeigt den Fall maximaler Verstärkung. Er tritt ein, wenn der Gangunterschied  $\Delta x$  gleich  $k \cdot \lambda$  ist, mit  $k = 0, 1, 2, \dots$  usw. (dies entspricht einer Phasendifferenz der Schwingungen von  $0, 2\pi, 4\pi, \dots$ ).

Bei einem Gangunterschied von  $\Delta x = (2k + 1) \cdot \frac{\lambda}{2}$  (entsprechend einer Phasendifferenz von  $\pi, 3\pi, 5\pi, \dots$ ) schwächen sich die Wellen besonders stark. Sind dabei die Amplituden der Wellen gleich groß, so tritt völlige Auslöschung ein (Abb.5.3).

- **Kohärenz**

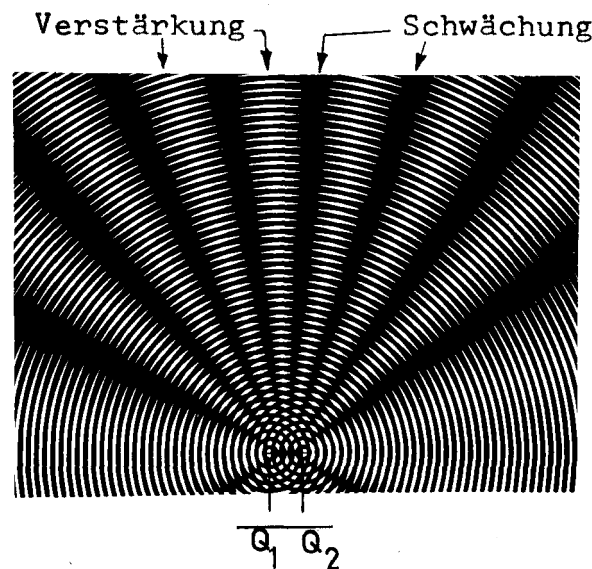


Abb. 5.4 Interferenzfeld zweier kohärenter Quellen  $Q_1$  und  $Q_2$ , die Kreiswellen aussenden.

Zwei Wellensysteme werden als kohärent bezeichnet, wenn die Wellen gleiche Frequenz haben und wenn an einem bestimmten Ort zwischen den Wellen ein konstanter (zeitlich unveränderlicher) Gangunterschied besteht. Nur dann verändert sich die Interferenzfigur nicht und weist einen hohen Kontrast auf. Ändert sich der Gangunterschied in zusammenhangloser Weise, so nennt man die Wellen inkohärent.

Bei Licht treten bei der Überlagerung zweier kohärenter Wellenfelder helle und dunkle Streifen, die sog. **Interferenzstreifen** auf.

Licht, das von verschiedenen Punkten einer ausgedehnten Lichtquelle ausgeht, ist inkohärent. Strahlung entsteht in den Atomen durch Elektronenübergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand während einer Zeit von etwa  $10^{-8}$  s. Dies entspricht der Aussendung eines Wellenzuges der Länge von der Größenordnung  $1 \text{ m}$ . Da der Elektronenübergang spontan erfolgt (**spontane Emission**), sind die von den verschiedenen Atomen ausgehenden Wellenzüge zeitlich nicht korreliert und haben deshalb keine feste Phasenbeziehung untereinander.

Eine Ausnahme stellt der Laser dar, dessen Licht einen sehr hohen Kohärenzgrad besitzt. Das Wort "**Laser**" ist die Abkürzung für: **L**ight **a**mplification by **s**timulated **e**mission of **r**adiation. Im Laser erfolgt also eine Lichtverstärkung durch **stimulierte Emission** von Strahlung. Die Elektronenübergänge erfolgen im Laser nicht spontan, sondern geordnet ("synchronisiert"), wodurch eine konstante Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Wellenzügen erreicht wird. Weitere besondere Eigenschaften des Laserlichts: Es ist monochromatisch und der Laserstrahl weist eine sehr geringe Winkeldivergenz und eine sehr große Leistungsdichte ( $\approx 10^6 \text{ W/cm}^2$ ) auf.

- **Beugung**

Trifft ein Lichtbündel auf eine enge Öffnung, so beobachtet man, dass das Licht auch in den geometrischen Schattenraum eindringt, das Licht dabei also von seiner geradlinigen Ausbreitung abweicht. Das gleiche beobachtet man, wenn Licht auf ein sehr schmales Hindernis auftrifft. Diese Erscheinung heißt **Beugung** des Lichts. Eine Deutung dieses Effekts lässt sich mithilfe des **Huygensschen Prinzips** geben. Es lautet:

- a) Jeder Punkt im Raum, der von einer Wellenfläche getroffen wird, wird zum Ausgangspunkt einer Kugelwelle (**Elementarwelle**).
- b) Im isotropen Medium breiten sich die Elementarwellen nur nach vorn aus. An der Grenzfläche zweier Medien erfolgt Ausbreitung nach vorn und nach rückwärts.
- c) Die Einhüllende der Fronten aller Elementarwellen, die zur Zeit  $t$  auf einer Wellenfläche starten und sich während des Zeitintervalls  $\Delta t$  ausbreiten, soll die zur Zeit  $t+\Delta t$  beobachtbare neue Wellenfront sein.

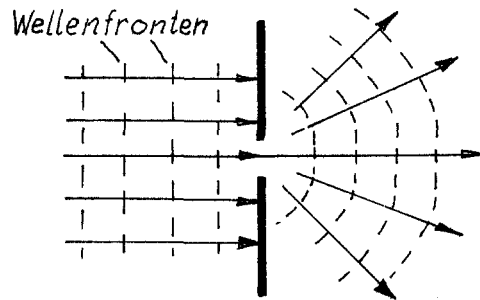


Abb. 5.5: Beugung an enger Öffnung; Entstehung neuer Wellenfronten.

Der Halbraum hinter der beugenden Öffnung ist nicht gleichmäßig hell. Durch Interferenz der Elementarwellen kommt es in bestimmten Richtungen zur Auslöschung, in anderen Richtungen zur Verstärkung des Lichts. Hinter beugenden Öffnungen (bzw. Hindernissen) beobachtet man also Lichtverteilungen, die durch Beugung und Interferenz (**Huygens-Fresnelsches Prinzip**) zustande kommen. Für eine spaltförmige und eine kreisförmige Öffnung soll die Intensitätsverteilung hinter der Öffnung nun etwas eingehender betrachtet werden.

• **Beugung am Spalt**

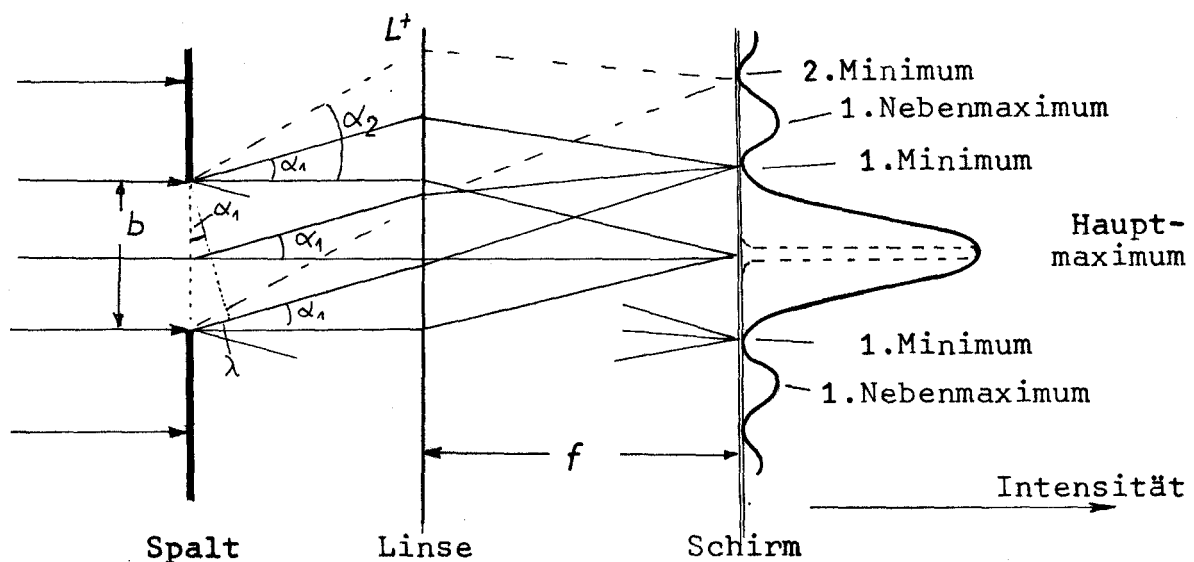


Abb. 5.6: Entstehung der Intensitätsverteilung hinter einem Spalt.

Gegeben ist ein Spalt der Breite  $b$ . Dahinter befindet sich eine Linse, in deren Brennebene ein Schirm steht. Beleuchtet man den Spalt mit parallelem Licht, so müsste sich ohne

Beugungseffekte auf dem Schirm ein sehr schmaler heller "Streifen" ergeben (in Abb.5.6 die gestrichelte Intensitätsverteilung). Tatsächlich ergibt sich aber ein System von hellen und dunklen Streifen. Die Intensitätsverteilung quer zur Lichttrichtung in diesem Streifensystem entspricht der ausgezogenen Kurve in Abb.5.6. Die größte Helligkeit findet sich in Geradeausrichtung (Hauptmaximum). Den ersten dunklen Streifen (1. Minimum) beobachtet man unter dem Winkel  $\alpha_1$ . Hier heben sich alle Elementarwellen von Ausgangspunkten mit Abstand  $b/2$  gerade auf. Es gilt

$$\sin \alpha_1 = \frac{\lambda/2}{b/2} = \frac{\lambda}{b}$$

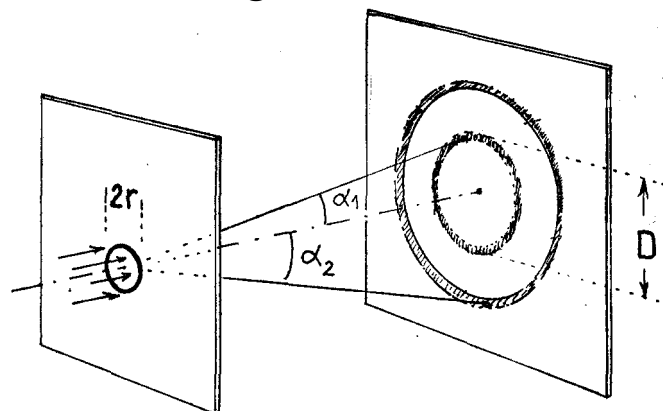
Allgemein gilt für die Richtung  $\alpha_k$  des k-ten Minimums:

$$\sin \alpha_k = \frac{k \cdot \lambda}{b} \quad (5.3)$$

( $k = 1, 2, \dots$ )  $\lambda =$  Wellenlänge des Lichts

Gl.5.3 folgt aus der Bedingung, dass **Intensitätsminima** für solche Richtungen hinter dem Spalt auftreten, für die zwischen den beiden Randstrahlen des Bündels ein Gangunterschied von  $k \cdot \lambda$  besteht.

- **Beugung an kreisrunder Öffnung**



Die Beugungsfigur hinter einer kreisrunden Öffnung besteht aus einem System von hellen und **dunklen Ringen** (in der Mitte Helligkeit). Die Theorie liefert für die Richtung  $\alpha_1$  des ersten dunklen Ringes:

$$\sin \alpha_1 = \frac{1,22 \cdot \lambda}{2r} \quad (5.4)$$

$r =$  Radius der Öffnung.

Der zentrale Helligkeitsfleck bis zum ersten dunklen Ring wird als "Beugungsscheibchen" bezeichnet. Der Durchmesser  $D$  des Beugungsscheibchens ist also gleich dem Durchmesser des ersten dunklen Ringes.

Beugungserscheinungen treten an allen Linsenbegrenzungen (Linsenöffnungen) auf. Je kleiner der Radius  $r$ , desto größer ist  $\alpha_1$ , und desto größer auch der Durchmesser  $D$  des Beugungsscheibchens. Im allgemeinen werden zwei Beugungsscheibchen dann noch getrennt wahrgenommen, wenn das erste Minimum des einen auf das zentrale Maximum des anderen fällt.

• **Optisches Gitter**

Verwendet man statt **eines** Spaltes **sehr viele** dicht nebeneinander liegende Spalte, so hat man ein optisches **Beugungsgitter**. Der Spaltabstand - die sog. **Gitterkonstante** - liegt bei etwa 1/100 mm bis 1/1000 mm. Ein Gitter besteht z.b. aus einer Glasplatte, in die mit einem Diamanten äquidistante Furchen geritzt wurden. Die Furchen bilden den lichtundurchlässigen Teil, während die Glasstege dazwischen lichtdurchlässig sind und als enge Spalte wirken. Meist werden jedoch nur Kopien von Gittern verwendet (Abdrücke).

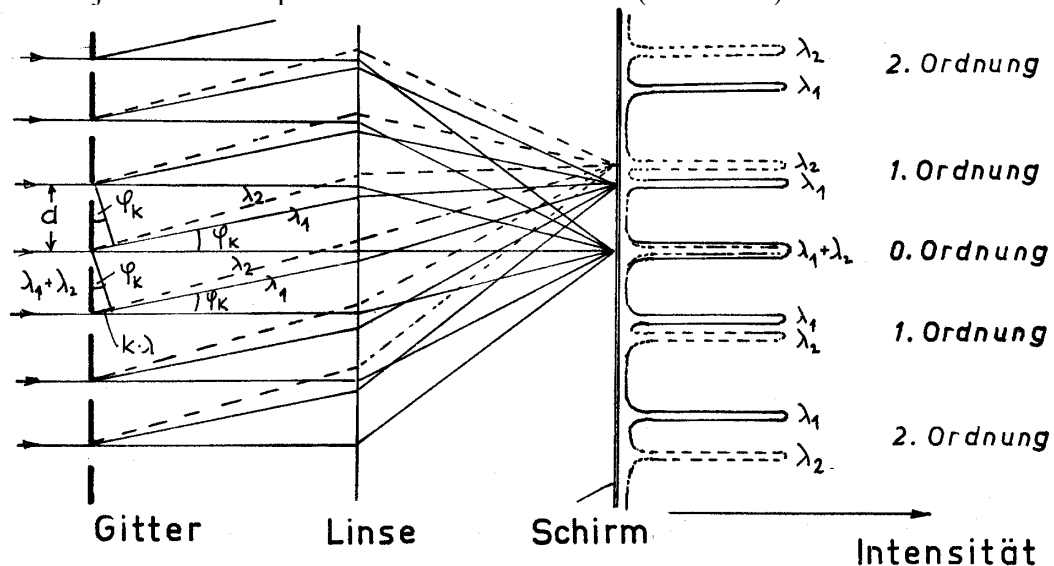


Abb.5.7 Intensitätsverteilung hinter einem optischen Gitter

Die Intensitätsverteilung hinter dem Gitter bei Beleuchtung mit parallelem Licht ist in Abb. 5.7 dargestellt. Im Gegensatz zum Einzelspalt erscheinen die Nebenmaxima beim Gitter nahezu intensitätsgleich. Sie werden außerdem um so schärfer (schmäler), je größer die Zahl der Spalte (Gitterstriche) ist, die vom Lichtbündel durchstrahlt werden.

Die Richtungen  $\varphi_k$ , in der die **Helligkeitsmaxima** k-ter Ordnung für das Gitter liegen, ergeben sich aus der Bedingung, dass der Wegunterschied zweier benachbarter homologer (z.b. jeweils vom oberen Spaltrand in Abb.5.7 ausgehender) Strahlen gleich  $k \cdot \lambda$  sein muss:

$$\sin \varphi_k = \frac{k \cdot \lambda}{d} \tag{5.5}$$

$d$  = **Gitterkonstante** = Abstand zweier benachbarter Spalte  
 $k$  = **Ordnung**

Nach Gl.(5.5) werden also verschiedene Wellenlängen für eine bestimmte Ordnung  $k$  (ausgenommen  $k = 0$ ) verschieden stark gebeugt, so dass z.b. zwei diskrete Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  derselben Ordnung als zwei getrennte Linien erscheinen. Nur in der nullten Ordnung (Geradausrichtung) fallen alle Wellenlängen zusammen. Der Abstand zweier Spektrallinien (z.b.  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  Abb.5.7) wird mit zunehmender Ordnung größer, d.h. man erhält eine um so bessere Auflösung, in je höherer Ordnung man beobachtet. Für das **Auflösungsvermögen**  $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$  des Gitters bei der Wellenlänge  $\lambda$  gilt:

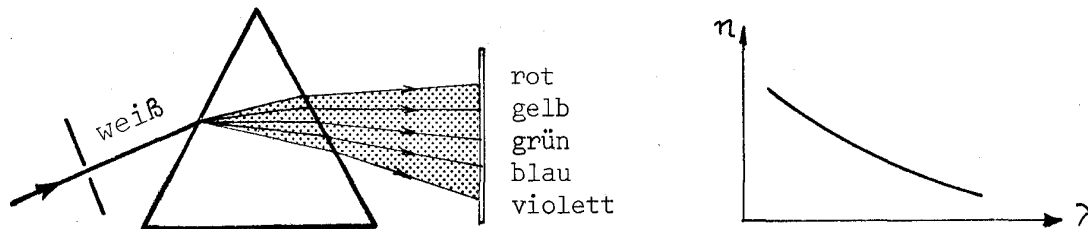
$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = k \cdot N$$

N: Zahl der beleuchteten Gitterstriche.

Zwei benachbarte Wellenlängen  $\lambda$  und  $\lambda + \Delta\lambda$  werden also gerade getrennt gesehen, wenn das Produkt  $k \cdot N$  mindestens gleich  $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$  ist.

## • Spektralapparate

Zur Messung von Lichtwellenlängen dienen **Spektralapparate**. Abb.5.9 zeigt den Aufbau



Prinzip der Lichtzerlegung im Prisma

Dispersionsskurve für Glas

eines **Gitterspektralapparates**. Zur Beobachtung der Spektrallinien dient ein schwenkbares Fernrohr. Eine Gradeinteilung auf dem Apparat gestattet das Ablesen der Winkel  $\Phi$ . Auf einem ganz anderen Prinzip beruht der **Prismenspektralapparat**. Bei ihm wird das Licht durch ein Glasprisma zerlegt. Der physikalische Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass die Lichtgeschwindigkeit im Glas von der Frequenz bzw. Wellenlänge abhängt. Somit hängt auch die Brechzahl von der Wellenlänge ab:  $n = n(\lambda)$ .

Blaues Licht wird stärker, rotes schwächer gebrochen. Die Abhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Welle von der Frequenz heißt Dispersion. Im Vakuum zeigt die Lichtgeschwindigkeit keine Dispersion, wohl aber in Materie.

Licht, das von glühenden festen Körpern und Flüssigkeiten ausgeht, ergibt nach der Zerlegung durch ein Prisma oder optisches Gitter ein **kontinuierliches Spektrum** (die einzelnen Farben gehen ineinander über). Glühende Gase oder Dämpfe dagegen erzeugen ein **Linienpektrum** (einzelne scharfe farbige Linien auf dunklem Grund). Für jede Atomart gibt es charakteristisch Linienpektren. Allgemein werden die Spektren von glühenden Stoffen Emissionsspektren genannt.

Lässt man weißes Licht auf durchsichtige Körper, Flüssigkeiten oder Gase auftreffen und zerlegt das hindurchgegangene Licht spektral, so erhält man ein Absorptionsspektrum. Es zeigt dunkle Linien oder Streifen auf hellem (farbigem) Untergrund. Die dunklen Bereiche sind durch Absorption einzelner Wellenlängen entstanden. Diese Absorptionslinien können wieder charakteristisch für die absorbierende Substanz sein.

## • Polarisation des Lichtes

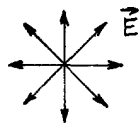
Da Licht eine transversale Welle ist, lässt es sich polarisieren. Bei einer linear polarisierten elektromagnetischen Welle erfolgen die periodischen Änderungen des elektrischen Feldvektors  $\mathbf{E}$  (er wird auch "Lichtvektor" genannt) in einer Ebene, die als **Schwingungsebene** bezeichnet wird (Ebene  $(\mathbf{E}, \mathbf{x})$  in Abb.5.1). Die dazu senkrechte Ebene  $(\mathbf{H}, \mathbf{x})$  heißt "Polarisationsebene". Der Vektor  $\mathbf{x}$  zeigt in die Ausbreitungsrichtung des Lichts.

Die Lichtaussendung erfolgt durch Atome. Stark vereinfacht kann man sich vorstellen, dass - wie weiter unten erläutert wird - von den einzelnen Atomen der Lichtquelle in unregelmäßiger Folge polarisierte Wellenzüge begrenzter Länge ausgehen. Im zeitlichen Mittel kommen alle

Richtungen der Schwingungsebenen der Wellenzüge gleich häufig vor, so dass das Licht einer Lichtquelle immer unpolarisiert ist.

Eine Polarisation des Lichts erfolgt unter bestimmten Bedingungen bei der **Reflexion**, bei der **Streuung** und bei der **Doppelbrechung**. Für die Erzeugung von polarisiertem Licht wird hauptsächlich die Doppelbrechung ausgenutzt. Man versteht darunter die Erscheinung, dass linear polarisiertes Licht in einem anisotropen Kristall (z.B. Kalkspat) je nach Schwingungsrichtung unterschiedlich gebrochen wird. Entsprechend breitet es sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und Ausbreitungsrichtung aus. Unpolarisiertes Licht wird bei Eintritt in den Kristall in zwei senkrecht zueinander polarisierte Anteile zerlegt, die sich je nach Polarisationsrichtung ausbreiten. Durch Ausblenden oder Absorption einer Komponente erhält man so linear polarisiertes Licht. Vorrichtungen zur Erzeugung von polarisiertem Licht heißen Polarisatoren.

- **Optische Aktivität**



unpolarisiertes Licht



polarisiertes Licht

Der Doppelpfeil stellt die Schwingungsrichtung des Lichtvektors dar.

Schickt man linear polarisiertes Licht durch eine Rohrzuckerlösung, so stellt man fest, dass sich die Schwingungsrichtung des Lichts nach Durchtritt durch die Zuckerlösung geändert hat. Stoffe, die die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichts zu drehen vermögen, heißen **optisch aktive Stoffe**.

Der Drehwinkel  $\alpha$  ist proportional zur Länge der Probe und proportional zur Konzentration:  $\alpha = \alpha^* \cdot l \cdot k$ . Der spezifische Drehwinkel  $\alpha^*$  ist materialabhängig. Apparate zur Bestimmung des Drehwinkels von optisch aktiven Stoffen heißen Polarimeter, wenn sie zur Zucker Konzentrationsbestimmung dienen: Saccharimeter. Es gibt rechts- und linksdrehende Substanzen (Rechtsdrehung, wenn vom Beobachter aus gesehen, Drehung im Uhrzeigersinn erfolgt).  $\alpha$  lässt sich durch Drehen des Analysators ermitteln.

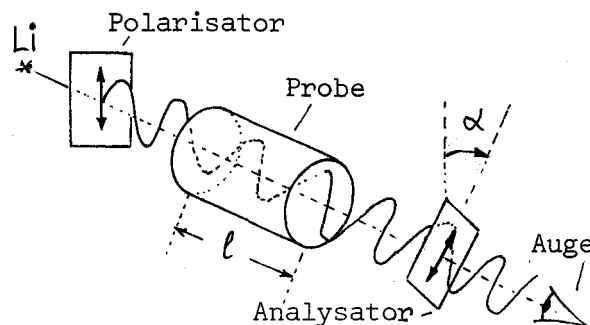


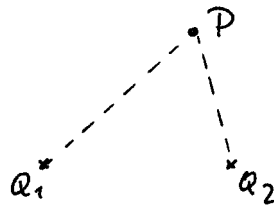
Abb. 5.8: Funktionsweise eines Polarimeters

**Was man unbedingt wissen sollte:**

- Was versteht man unter dem 'Dualismus des Lichtes'?
- Was ist ein Photon und wie berechnet sich dessen Energie?
- Wann bezeichnet man zwei Wellensysteme als kohärent?
- Wie bezeichnet man auch die Überlagerung zweier Wellensysteme und welche Phänomene können dabei auftreten?
- Wie kommt es zum Phänomen der Beugung?
- Zu welchem Zweck kann ein Gitterspektralapparat eingesetzt werden?
- Was versteht man unter optischer Aktivität?
- Welche physikalischen Phänomene treten auf, wenn Licht auf einen Körper trifft?
- Welche mathematische Funktion beschreibt die Lichtintensitätsabnahme durch eine Lösung mit gegebener Schichtdicke?
- Welche Eigenschaft eines Stoffes wird durch die Absorptionskonstante beschrieben, von was ist sie abhängig?
- Was bezeichnet man als Extinktion?

## Übungsaufgaben:

- Ü 5.1 Warum ist Licht eine Transversalwelle?
- Ü 5.2 Für welchen Wellenlängenbereich und welchen Frequenzbereich ist das Auge für elektromagnetische Strahlung durchlässig? Das Auge ist für grünes Licht am empfindlichsten. Wie würde dann die Empfindlichkeit als Funktion der Frequenz im Diagramm aussehen?
- Ü 5.3 Wie groß sind Frequenz, Wellenlänge und Geschwindigkeit von rotem Licht mit der Frequenz  $4,3 \cdot 10^{14}$  Hz in Wasser ( $n = 1,33$ )?  
Wie groß ist die Energie eines Photons mit dieser Frequenz?
- Ü 5.4 Was versteht man unter Interferenz? Wann sind zwei Lichtquellen kohärent?
- Ü 5.5  $Q_1$  und  $Q_2$  sind zwei kohärente Lichtquellen. Wann tritt im Punkt P Helligkeit und wann Dunkelheit auf?



- Ü 5.6 Wodurch unterscheidet sich Licht eines Lasers vom Licht einer Glühlampe?
- Ü 5.7 Was versteht man unter Beugung? Wann ist die Beugung besonders ausgeprägt?
- Ü 5.8 Für welche Richtung tritt hinter einem  $0,1$  mm breiten Spalt das 2. Minimum auf, wenn der Spalt mit Licht der Frequenz  $5 \cdot 10^{14}$  Hz beleuchtet wird?
- Ü 5.9 Auf eine Linse mit der Brennweite  $f = 7$  mm und dem Linsendurchmesser  $D = 2$  mm falle paralleles Licht der Wellenlänge  $550$  nm. Wie groß ist der Beugungswinkel (in Minuten) für das erste Minimum?  
Wie groß ist der Radius des Beugungsscheibchens in der Brennebene der Linse?
- Ü 5.10 Wie unterscheidet sich die Helligkeitsverteilung hinter einem Spalt von der hinter einem Gitter für einfarbiges Licht (Skizze)?
- Ü 5.11 Was versteht man unter Dispersion? Hat blaues oder rotes Licht in Glas die größere Geschwindigkeit?
- Ü 5.12 Welche Körper senden ein kontinuierliches und welche ein Linienspektrum aus?
- Ü 5.13 Warum treten im Sonnenspektrum dunkle Linien auf?

**Erläuterung der wichtigsten Physikalischen Grundbegriffe:**

Fällt Licht auf einen Körper, so wird ein Teil des Lichtstroms an der Oberfläche des Körpers reflektiert. Das in den Körper eindringende restliche Licht wird teilweise absorbiert und teilweise durchgelassen.

Ist  $I_0$  die auf den Körper auftreffende Lichtintensität,  $I_r$  die reflektierte,  $I_a$  die absorbierte und  $I$  die durchgelassene Lichtintensität, so bezeichnet man als:

$$\text{Reflexionsgrad} \quad \boxed{r = \frac{I_r}{I_0}} \quad (5.6.a)$$

$$\text{Absorptionsgrad} \quad \boxed{\alpha = \frac{I_a}{I_0}} \quad (5.6.b)$$

$$\text{Transmission} \quad \boxed{T = \frac{I}{I_0}} \quad (5.6.c)$$

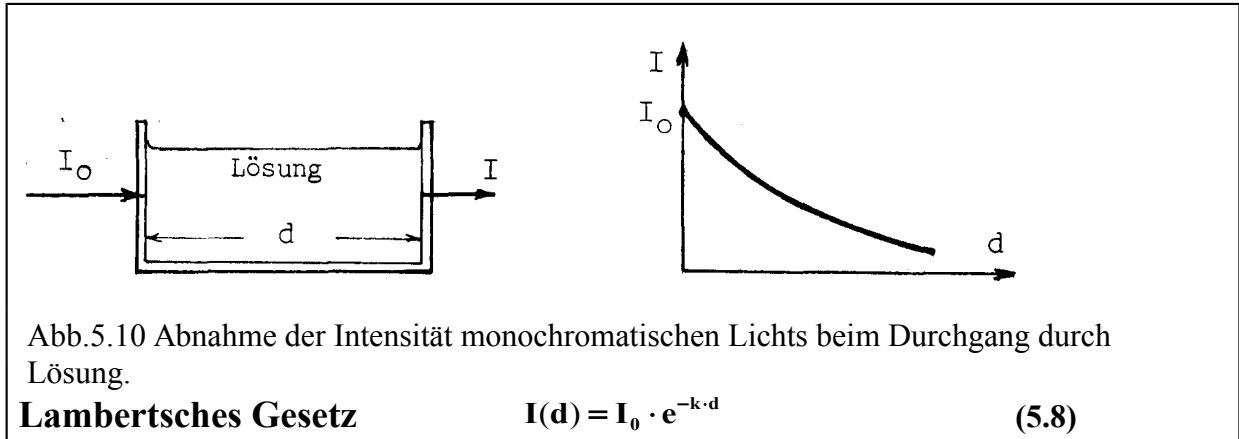
Die **Absorption** ist abhängig von der Art des Stoffes (bei Lösungen auch von der Konzentration des gelösten Stoffes) und von der Wellenlänge  $\lambda$  des eingestrahlt Lichts. Misst man für einen bestimmten Stoff den Absorptionsgrad als Funktion der Lichtwellenlänge, so erhält man sein **Absorptionsspektrum**. Stoffe, die nur im ultraroten und ultravioletten Bereich absorbieren, erscheinen farblos. Erfolgt die Absorption im Sichtbaren gleichmäßig für alle Wellenlängen, so erscheint die Substanz grau. Dagegen erscheint die Substanz farbig, wenn aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums nur bestimmte Wellenlängen oder Wellenbereiche absorbiert werden.

Fällt monochromatisches Licht auf eine **Lösung**, die einen Stoff enthält, der dieses Licht absorbiert, so ist die Intensität  $I$  des austretenden Lichts geringer als die Intensität  $I_0$  des eintretenden Lichts. Der reflektierte Anteil des Lichts wird in der Praxis dadurch eliminiert, dass die  $I_0$ -Messung nach Durchtritt des Lichts durch eine Küvette allein mit dem **Lösungsmittel** erfolgt. Es gilt dann:

$$\alpha + T = 1 \quad (5.7)$$

- **Lambertsches Gesetz**

Wir betrachten eine Küvette mit einer Lösung der Schichtdicke  $d$ .  $I_0$  sei die auf die Lösung auftreffende Lichtintensität,  $I$  diejenige nach Durchtritt durch die Lösung. Lambert fand heraus, dass die Lichtintensität  $I$  mit zunehmender Schichtdicke  $d$  **exponentiell** abnimmt. Es gilt demnach ( $e = 2,718\dots$ : Basis der natürlichen Logarithmen):



$k$ : Absorptionskonstante

Das Lambertsche Gesetz (Gl.5.8) beschreibt also die Abnahme der durchgegangenen Lichtintensität von monochromatischem Licht durch eine Lösung als Funktion der Schichtdicke  $d$ . Abb.5.10 zeigt qualitativ den Verlauf.

Die **Absorptionskonstante**  $k$  hängt bei konstanter Temperatur von der **Wellenlänge** des eingestrahnten Lichts und von der Art und der Konzentration der absorbierenden Substanz ab.

- **Beersches Gesetz**

**Beer** stellte fest, dass die relative Intensitätsabnahme in einer Lösung bei konstant gehaltener Schichtdicke und für eine gegebene Wellenlänge proportional ist zur Konzentration  $c$  des gelösten Stoffes. Dies bedeutet, dass  $k$  proportional zu  $c$  ist:

<b>Beersches Gesetz</b>	$k = k' \cdot c$	<b>(5.9)</b>
-------------------------	------------------	--------------

- **Lambert-Beersches Gesetz**

Setzt man dies in Gl.5.8 ein, so erhält man:

$I(d) = I_0 \cdot e^{-k' \cdot c \cdot d}$	<b>(5.9.a)</b>
--	----------------

d.h. die Intensität nimmt (bei konstanter Schichtdicke  $d$ ) auch mit der Konzentration  $c$  exponentiell ab.  $k'$  ist nur noch eine Funktion der Wellenlänge des Lichts und der Stoffart des gelösten Stoffes. Bei bekanntem  $k'$  und gegebener Schichtdicke  $d$  lässt sich durch Messen der

Intensität  $I$  und  $I_0$  die Konzentration  $c$  einer Lösung photometrisch nach G1.5.9a bestimmen. Für die Berechnung von  $c$  aus G1.5.9a muss man diese logarithmieren. Man erhält:

$$-\log \frac{I}{I_0} = k' \cdot c \cdot d \cdot \log e = \epsilon \cdot c \cdot d$$

mit  $\epsilon = k' \cdot \log e$       $\epsilon$  : **molarer dekadischer Extinktionskoeffizient**

Der dekadische Logarithmus von  $I_0/I$  wird **Extinktion**  $E$  genannt:

$$\boxed{E = \log \frac{I_0}{I}} \quad (5.10)$$

Damit erhält man:

<b>Lambert-Beersches Gesetz</b> $E = \epsilon \cdot c \cdot d$ (5.11)
---

Es wird auch als **Grundgesetz der Absorptionsphotometrie** bezeichnet. Das Gesetz gilt nur für verdünnte Lösungen ( $c$  kleiner als 10 mol/l.)

Bei konstanter Temperatur des absorbierenden Stoffes ist also die Extinktion proportional zur Schichtdicke  $d$  und zur Konzentration  $c$ . Für konstante Schichtdicke ist  $E \sim c$  (Abb. 5.11).

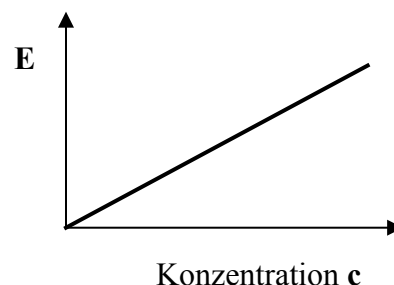


Abb.5.11     Lambert-Beersches Gesetz

Der molare dekadische Extinktionskoeffizient hängt von der Natur des absorbierenden Stoffes und von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts ab. Gibt man  $c$  in mol/l und  $d$  in cm an, so hat  $\epsilon$  die Einheit  $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . In der Praxis werden oft auch andere Einheiten benutzt.

Transmission  $T$  und Absorptionsgrad  $\alpha$  lassen sich ebenfalls als Funktion der Konzentration oder Schichtdicke darstellen. Es ist:

$$\boxed{T(d) = e^{-k' \cdot c \cdot d}} \quad (5.12)$$

und

$$\alpha = 1 - e^{-k' \cdot c \cdot d} \quad (5.13)$$

Die Abb.5.12 zeigt qualitativ die entsprechenden Verläufe von  $T$  und  $\alpha$  als Funktion der Konzentration.

Zwischen der Transmission  $T$  und der Extinktion  $E$  besteht folgender Zusammenhang:

$E = -\log T$ bzw. $T = 10^{-E}$ (5.14)
---

Misst man die Extinktion einer Lösung als Funktion der Wellenlänge des Lichts und trägt die Extinktion bzw. den Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  auf, so

erhält man das **Absorptionsspektrum**, das für jeden Stoff ein Charakteristikum darstellt und zu seiner Identifizierung dienen kann.

In Abb.5.13 sind als Beispiel die Absorptionsspektren von Hämoglobinproben unterschiedlichen Sauerstoffgehalts dargestellt.

Das Absorptionsspektrum einer Lösung setzt sich zusammen aus der Absorption durch den gelösten Stoff und der durch das Lösungsmittel. Bei den üblichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol usw., liegt der Absorptionsbereich nicht im Sichtbaren, da sie farblos erscheinen, so dass Absorptionsanteile durch das Lösungsmittel nicht auftreten. Zeigt jedoch auch der gelöste Stoff im sichtbaren Licht keine Absorption (farblose Lösung!), so steht für eine photometrische Ausmessung noch der ultraviolette und der infrarote Bereich zur Verfügung. Da in diesen Bereichen aber meist die farblosen Lösungsmittel absorbieren, müssen bei photometrischen Messungen im UV und IR die Absorptionseigenschaften der Lösungsmittel gesondert untersucht werden. Farblose Stoffe können auch durch geeignete chemische Reaktionen in Substanzen übergeführt werden, die im Sichtbaren charakteristisch absorbieren.

Bei der Absorption von Strahlung werden von einem Molekül

itelt)

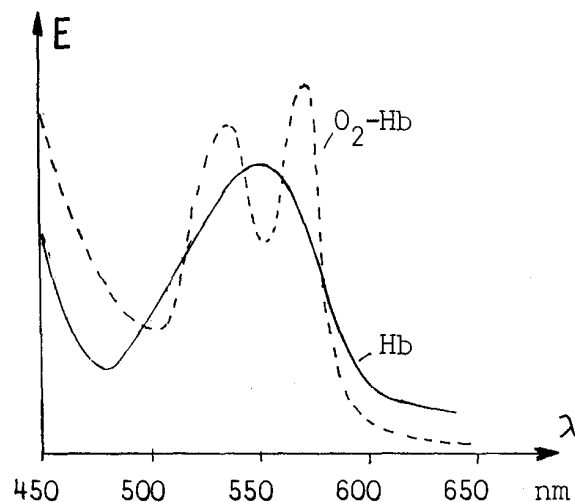


Abb.5.13: Absorptionsspektren von sauerstofffreiem (Hb) und sauerstoffbeladenem Hämoglobin (O<sub>2</sub>-Hb)

Energiebeträge aufgenommen. Das Molekül geht dabei in einen angeregten Zustand über. Für jedes Molekül gibt es daher spezifische Linienspektren, die aber in Lösungen in **Absorptionsbanden** übergehen (bedingt durch die Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen).

Bei der Absorption im Sichtbaren und im UV handelt es sich um Änderungen der Energie der Valenzelektronen. Bei der Absorption im nahen Infrarot werden molekulare Oszillationen angeregt. Die von den Molekülen aufgenommene Strahlungsenergie wird entweder in Wärme umgewandelt oder wieder als Strahlung abgegeben (Fluoreszenz). Die Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung kann dabei nie kleiner als die des eingestrahlten Lichts sein (Stokessche Regel).

Die **Absorptionsphotometrie** gehört im biochemischen und klinischen Labor zu den wichtigsten Verfahren der qualitativen und quantitativen Analyse. Durch die Aufnahme des Absorptionsspektrums der zu untersuchenden Probe über einen größeren Spektralbereich

kann die gesuchte Verbindung durch Vergleich mit bekannten Spektren identifiziert werden. Die Messung der Extinktion  $E$  bei einer bestimmten Wellenlänge erlaubt es nach dem Lambert-Beerschen Gesetz, die Konzentration der Substanz zu bestimmen, wenn der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  und die Schichtdicke  $d$  bekannt sind (quantitative Analyse). Die Methode zeichnet sich durch große Einfachheit und hohe Empfindlichkeit aus (wenige Mikrogramm der zu bestimmenden Substanz reichen oft aus).

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren und zur Messung der Extinktion bzw. Transmission dienen **Spektralphotometer**. Abb. 5.14 zeigt schematisch den Aufbau eines Spektralphotometers.

Das von der Lichtquelle (z.B. einer Wolframlampe) ausgehende weiße Licht durchsetzt zunächst einen Monochromator. Dieser besteht entweder aus einem optischen Gitter oder einem Prisma oder einzelnen Filtern. Beim Prisma und beim Gitter wird das weiße Licht in ein kontinuierliches Spektrum zerlegt. Durch Ausblenden eines schmalen Wellenlängenbereichs erhält man dann annähernd monochromatisches Licht (Spektralbreite ca. 10 nm). Dreht man bei fester Blendenanordnung das Gitter bzw. Prisma, so treffen andere Wellenlängenbereiche auf den Durchlassspalt. Man kann auf diese Weise den ganzen Spektralbereich "durchfahren", d.h. jede gewünschte Wellenlänge in kontinuierlicher Folge auswählen.

Das aus dem Monochromator austretende monochromatische Licht durchsetzt nun die Küvette mit der zu untersuchenden Lösung. Der von der Lösung nicht absorbierte Lichtstrom fällt anschließend auf einen Detektor (Photodiode, Photomultiplier), der Licht in ein elektrisches Signal umwandelt. Der Detektor ist über einen Verstärker mit einer digitalen Anzeige verbunden, die ein Maß für die auf den Detektor auftreffende Lichtintensität ist. Die bei modernen Geräten in digitaler Form vorliegenden Messdaten können wahlweise als Transmission oder Extinktion über den untersuchten Wellenlängenbereich berechnet und graphisch dargestellt werden, wobei bereits die spektrale Verteilung der Lichtquelle berücksichtigt wurde.

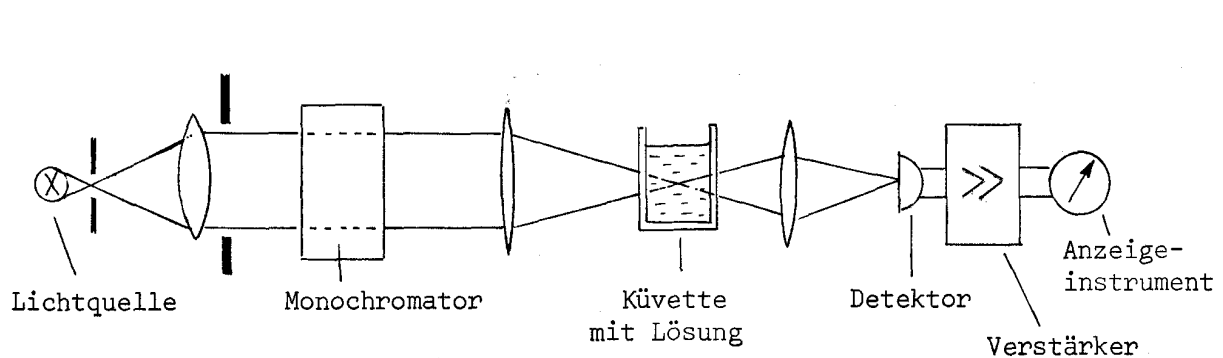


Abb.5.14: Aufbau des Spektralphotometers

## Übungsaufgaben:

- Ü 5.16 Wann erscheint ein Körper grau, wann farbig?
- Ü 5.17 Was versteht man unter Transmission und Extinktion? Wie hängen Transmission und Extinktion zusammen? Welchen E-Wert hat eine Lösung mit der Transmission 0,2? Welche Transmission hat eine Lösung, wenn  $E = 2$ ?
- Ü 5.18 Wie lautet das Lambertsche Gesetz der Lichtabsorption? Wovon ist die Absorptionskonstante in diesem Gesetz abhängig? Welche SI-Einheit hat sie?
- Ü 5.19 Wie viel Prozent Licht wird jeweils absorbiert, wenn die Extinktion 1 bzw. 2 beträgt?
- Ü 5.20 Wie lautet das Lambert-Beersche Gesetz?  
Wovon hängt der molare dekadische Extinktionskoeffizient ab?
- Ü 5.21 Eine Lösung mit der Schichtdicke 1 cm absorbiert 20 % des auftreffenden Lichts. Wie viel % absorbiert dann eine 2 cm dicke Schicht?
- Ü 5.22 Skizzieren Sie in einem Diagramm die Transmission und den Absorptionsgrad als Funktion der Schichtdicke.
- Ü 5.23 Was ist ein Monochromator?
- Ü 5.24 Warum muss man beim Spektralphotometer bei jeder neuen Wellenlängeneinstellung zunächst den Nullpunkt neu einregeln?