

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung in die Optische Spektroskopie	1
1.1	Überblick	1
1.2	Geschichte der Optischen Spektroskopie	6
2	Grundlagen	13
2.1	Die Natur des Lichts	13
2.2	Elektromagnetische Strahlung	14
2.3	Vom Wasserstoffatom zum Makromolekül	19
2.3.1	Das Wasserstoffatom: Grundlagen Optischer Spektroskopie	20
2.3.2	Atome mit mehreren Elektronen	30
2.3.2.1	Schalen und Perioden	30
2.3.2.2	Vektormodell, Regeln von Pauli und Hund	32
2.3.2.3	Das Heliumatom	35
2.3.3	Einfache Moleküle und ihr Spektralverhalten	39
2.3.3.1	Chemische Bindung	39
2.3.3.2	Elektronensprung-Spektren zweiatomiger Moleküle	40
2.3.3.3	Molekül-Schwingungen	46
2.3.3.4	Übergangsmomente	51
2.3.3.5	Das Rotationsspektrum	53
2.3.3.6	Rotations-Schwingungsbanden	55
2.3.3.7	Schwingungs-, Rotations- und elektronische Übergänge	55
2.3.3.8	Atomspektren, Spektren kleiner und großer Moleküle, ein Vergleich	57
2.4	Weiterführende Literatur	60
3	Spektroskopische Optik	63
3.1	Einleitung	63
3.2	Physikalische Lichtgrößen	64
3.3	Physiologische Lichtgrößen	69

XIV *Inhaltsverzeichnis*

3.4	Lichtquellen	70
3.4.1	Der Schwarze Strahler	71
3.4.2	Glühlampen	73
3.4.3	Gasentladungslampen	74
3.4.4	Laser	77
3.4.5	Synchrotron Strahlung	82
3.5	Geometrische Optik, Wellenoptik	82
3.5.1	Brechung und Reflexion	82
3.5.2	Die Fresnel-Formeln	84
3.5.3	Linsen und Spiegel	86
3.5.4	Strahlengänge	90
3.5.5	Lichtleiter	92
3.5.6	Ulbrichtkugel	95
3.5.7	Modulatoren/Doppelbrechung	97
3.6	Filter	99
3.7	Monochromatoren	102
3.7.1	Dispersions-Prismen	102
3.7.2	Dispersions-Gitter	104
3.8	Photodetektoren	111
3.8.1	Photodetektoren mit äußerem Photoeffekt	113
3.8.2	Photodetektoren mit innerem Photoeffekt	116
3.8.3	Photodetektoren mit Thermoeffekt	117
3.8.4	Photochemische Detektoren	118
3.9	Küvetten	118
3.10	Weiterführende Literatur	120
4	Absorptionsspektrophotometrie	123
4.1	Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz	123
4.1.1	Ableitung	123
4.1.2	Abweichungen	127
4.1.3	Terminologie	129
4.2	Monochromatoren	131
4.2.1	Monochromatoranordnungen	131
4.2.2	Gittertypen	137
4.2.3	Linearisierung der Wellenlänge	138
4.2.4	Typen scannender Absorptionsspektrometer	141
4.2.5	Das Rauschen	145
4.2.6	Photometrischer Fehler	147
4.2.7	Falschlicht	149
4.2.8	Messung trüber Proben	150
4.2.9	Spezifikationen	153
4.3	Absorptionseigenschaften von Molekülen	155

4.3.1	Grundtypen elektronischer Übergänge	155
4.3.2	Charge-Transfer-Komplexe	157
4.3.3	Übergangsmetallkomplexe	159
4.4	Modifikation von Absorptionsspektren	165
4.4.1	Differenz-Spektrophotometrie	166
4.4.2	Hyper- und Hypochromismus	167
4.4.3	Derivativspektroskopie	169
4.4.4	Korrelationen	172
4.4.4.1	Theorie	172
4.4.4.2	Glättung	173
4.4.4.3	Ableitungen	175
4.4.4.4	Dekonvolution	175
4.4.4.5	Fourier vs. Korrelation	176
4.4.5	Spektrale Multikomponentenanalyse	178
4.5	Zweiwellenlängen Spektrophotometrie	180
4.5.1	Einleitung	180
4.5.2	Methodik	180
4.5.3	Messung von Hämoglobin in-vivo	183
4.6	Spektrophotometer für spezielle Anwendungen	184
4.6.1	Stopped-Flow-Spektrophotometrie	184
4.6.2	Rapid-Scan-Spektrophotometrie	185
4.7	Weiterführende Literatur	188
5	Lumineszenzspektrophotometrie	191
5.1	Einleitung	191
5.2	Fluoreszenzmechanismus	193
5.2.1	Ursprung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz	193
5.2.2	Potentialdiagramme	195
5.2.3	Vom Potentialdiagramm zum Spektrum	195
5.2.4	Lösungsmittleffekte	197
5.2.5	Quantenmechanische Grundlagen	200
5.2.6	Fluoreszenz-Quantenausbeute	203
5.3	Fluoreszenzmessung	203
5.3.1	Fluorometer	203
5.3.2	Korrektur von Fluoreszenzspektren	204
5.3.3	Linearität des Fluoreszenzsignals	206
5.3.4	Trübe Proben und Tieftemperaturmessung	209
5.3.5	Weitere Fehlerquellen	211
5.4	Polarisation und Anisotropie	212
5.4.1	Definitionen	212
5.4.2	Energietransfer	216
5.4.3	Depolarisation	216

XVI *Inhaltsverzeichnis*

5.5	Fluoreszenzlebensdauer	224
5.5.1	Definitionen	224
5.5.2	Experimentelle Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer	224
5.5.3	Bestimmung der Quantenausbeute	228
5.5.4	Fluoreszenzlöschung	230
5.6	Ausgesuchte Topics	231
5.6.1	Proteine	231
5.6.2	Marker, Sonden	232
5.6.3	Chelate	233
5.6.4	Bestimmung von Calcium	233
5.6.5	Totalfluorometrie	234
5.6.6	Fluoreszenzsensoren	236
5.6.7	Das Pulsamplituden-Fluorometer (PAM)	238
5.7	Phosphoreszenz	240
5.8	Chemo- und Photobiolumineszenz	242
5.8.1	Chemolumineszenz	242
5.8.2	Biolumineszenz	243
5.8.2.1	Leuchtkäfer Biolumineszenz	243
5.8.2.2	Bakterien Biolumineszenz	243
5.8.2.3	Enzym-katalysierte Systeme, die Wasserstoffperoxid produzieren	244
5.8.2.4	Instrumente	244
5.8.2.5	Ultraschwache Lumineszenz	245
5.9	Verzögerte Lumineszenz	246
5.9.1	Grundlagen	246
5.9.2	Apparative Erfordernisse	248
5.10	Weiterführende Literatur	250
6	Photoakustische Spektroskopie	253
6.1	Einleitung	253
6.2	Das Grundprinzip der Photoakustischen Spektroskopie	254
6.3	Theorie der Photoakustischen Spektroskopie	256
6.3.1	Überblick	256
6.3.2	Photoakustisch detektierte Absorptionsspektren	259
6.3.3	Sättigungsverhalten	260
6.3.4	Tiefenprofile des PA-Spektrums	261
6.4	Experimentelle Methodik	264
6.5	Photochemisch aktive Proben	266
6.5.1	Modifikation des PA-Signals	266
6.5.2	Das Frequenzspektrum eines PA-Signals	268
6.5.3	Chloroplasten	270
6.6	Resumé und Ausblick	271
6.7	Weiterführende Literatur	272

7	Streuung, Brechung, Reflexion	273
7.1	Einleitung	273
7.2	Elastische Streuung	275
7.2.1	Herleitung der Rayleigh-Gleichung	275
7.2.2	Bestimmung der Molmasse („Molekulargewicht“)	279
7.2.3	Streuung durch größere Partikel	283
7.2.4	Fraunhofer-Streuung	288
7.2.5	Streuintensität I_s und Teilchengröße	289
7.2.6	Dynamische Streuung	293
7.3	Raman-Streuung vs. Infrarotspektroskopie	296
7.4	Reflexionsspektroskopie	300
7.4.1	Theoretische Überlegungen	300
7.4.2	Einige praktische Ergebnisse	303
7.5	Totale interne Reflexionsspektroskopie (ATR)	305
7.6	Weiterführende Literatur	307
8	Circular-Dichroismus und Optische Rotation	309
8.1	Polarisiertes Licht: Eine Verallgemeinerung	309
8.2	Optische Rotations-Dispersion (ORD)	313
8.3	Der Circular-Dichroismus (CD)	316
8.4	Theoretische Grundlagen des Cotton-Effekts	322
8.5	Das CD-Spektrometer	324
8.6	Anwendungen	325
8.7	Ellipsometrie	327
8.8	Schlußbemerkungen	328
8.9	Weiterführende Literatur	328
9	Das Nahe Infrarot (NIR)	329
9.1	Einleitung	329
9.2	Theorie der Nahen Infrarotspektroskopie	331
9.3	Das Infrarotspektrometer	333
9.4	Darstellung von NIR-Spektren	334
9.5	Algorithmen für die Analyse	334
9.6	Anwendungen	336
9.6.1	Medizin und Pharmazie	337
9.6.2	Kunststoffe	338
9.6.3	Salzgehalt von Meerwasser	340

XVIII *Inhaltsverzeichnis*

9.7	Resume	340
9.8	Weiterführende Literatur	342
10	Atomspektroskopie (AAS, ICP)	343
10.1	Atomabsorptionsspektroskopie	343
10.2	Atomemissionsspektroskopie	345
10.3	Weiterführende Literatur	351
Anhang		
A1	Umrechnungsfaktoren für Energieeinheiten	353
A2	Wichtige Naturkonstanten	354
C	Hersteller- und Vertriebsadressen	355
D	Periodensystem der Elemente	358
Personenregister		361
Sachregister		363