

Wiederholungsfragen

1.1) Worauf beruht der photoelektrische Effekt? Beschreiben Sie den experimentellen Aufbau dazu.

- Elektronen werden aus Metalloberfläche durch Photonen (Licht) herausgelöst

Licht \rightarrow Metall $\xrightarrow{\vec{e}}$ Anode
($h\nu$) (Kathode) angelegte Spannung

1.2) Beschreiben Sie die zwei grundlegenden Prinzipien für die Super-resolution Mikroskopie (Chemie-Nobelpreis 2014), um die Limitierung durch das Beugungslimit zu umgehen.

- STED (Stimulated Emission Depletion)-Mikroskopie (\rightarrow räumliche Kontrolle)
 \hookrightarrow Unterdrückung Fluoreszenz außerhalb Zentrum Fokuspunkt \Rightarrow fluoreszierender Bereich kleiner Beugungslimit
- PALM (Photo Activated Localization Microscopy) / STORM (Stochastic Optical Reconstruction Microscopy) (\rightarrow zeitl. Kontrolle)
 \hookrightarrow zufällige Aktivierung einzelner Fluorophore \Rightarrow Bestimmung der Position
 \hookrightarrow Wiederholung: Rekonstruktion Gesamtbild

1.3) Wie wandle ich ein Fluoreszenzspektrum $F(\lambda)$, das mit Scannen der Wellenlänge aufgenommen wurde, in ein Fluoreszenzspektrum $F(\nu)$ um, das von der Frequenz abhängt? Begründen Sie die Umrechnung. Wofür ist $F(\nu)$ essentiell?

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \rightarrow d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda \Rightarrow F(\lambda) d\lambda = F(\nu) d\nu$$

$$F(\nu) = F(\lambda) = \frac{d\lambda}{d\nu} = F(\lambda) \frac{\lambda^2}{c}$$

\Rightarrow Energieerhaltung / Intensitätserhaltung

$\Rightarrow F(\nu)$ zur Energiebetrachtung, vgl. Modelle von Spektren (in ν oder λ angegeben), Berechnung Strahlungsleistung / Emissionsenergieverteilung ($\sim F(\nu) d\nu$), Umrechnung zur Energieskala (eV/cm^{-1})

1.4) Welche Eigenschaften von elektromagnetischen Wellen sind vom Medium abhängig? Wie ändern sie sich (Formeln)?

| Größe | Vakuum | Medium | Änderung |
|-----------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------|
| Geschwindigkeit v | c | $v = \frac{c}{n}$ | langsamer |
| Wellenlänge λ | λ_0 | $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ | kürzer |
| Frequenz f | f_0 | $f = f_0$ | unverändert |
| Brechungsindex n | 1 | 1 | Medien-abhängig |
| Wellenzahl k | $\frac{2\pi}{\lambda_0}$ | $\frac{2\pi n}{\lambda_0}$ | größer |

1.5) Worin unterscheiden sich die optischen Strahlengänge für einen Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrometer?

| | Messung | Lichtquelle | Anzahl Monochromatoren | Detektrierungsrichtung |
|-------------------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| Absorptionsspektrometer | Abschwächung eingestrahlt | Licht kontinuierlich, breitbandig | 1 vor Probe | in Strahlrichtung |
| Fluoreszenzspektrometer | Emission Probe | stark, ggf. gepulst | 2: Anregung, Emission | 90° zu Anregungsrichtung |

1.6) Was ist der InnerFilter-Effekt? Bei welcher Spektroskopie tritt er auf und warum?

- Abschwächung / Verfälschung gemessene Fluoreszenz \Rightarrow Fluoreszenzspektroskopie
 \hookrightarrow Anregungslicht / emittiertes Licht wird innerhalb Probe absorbiert
 \rightarrow stark absorbierende Probe \rightarrow tiefere Schichten Küvette nicht erreicht
 \rightarrow emittiertes Licht kann auch von Probe absorbiert werden

1.7) Wie lautet die Resonanzbedingung für Moleküle? Warum gibt es sie?

- wann wechselwirkt EM-Strahlung mit Molekül; wann wird Energie absorbiert/emittiert
 $\hookrightarrow h\nu = \Delta E$; $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$
 \Rightarrow diskrete Energiezustände (elektr., Schwingungs-, Rotationszustände)
 \Rightarrow bei Resonanz ($h\nu = \Delta E$) ist Energieübertrag erlaubt

Aufgabe 1:

- a) Die Wellenlänge eines Photons beträgt 635 nm. Geben Sie die Frequenz ν , die Wellenzahl $\tilde{\nu}$, die Periodendauer T und die Photonenenergie (letzteres in J und in eV) an.
- b) Für Licht von 350 nm wird eine Intensität von 2 kW/m² gemessen. Geben Sie die Amplitude des elektrischen und magnetischen Feldes an. Wie viele Photonen treffen pro Sekunde auf einen Quadratmeter? Wie groß wäre die Intensität kurzfristig, wenn die gleiche Photonenanzahl, die in einer Sekunde traf, nun den Quadratmeter in 10 ns trifft?

a) $\lambda = 635 \text{ nm}$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{635 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 1,57 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$\nu = \tilde{\nu} \cdot c = 1,57 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 4,72 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$T = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{4,72 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 2,12 \cdot 10^{-15} \text{ s}$$

$$E = h\nu = 6,626 \cdot 10^{-34} \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} \cdot 4,72 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 3,13 \cdot 10^{-19} \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = 3,13 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3,13 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot (1,60 \cdot 10^{-19})^{-1} \frac{\text{eV}}{\text{J}} = 1,95 \text{ eV}$$

b) $\lambda = 350 \text{ nm} = 350 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ $I = 2 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} = 2000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ $t = 20 \text{ ns} = 20 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ $A = 1 \text{ m}^2$

$$I = \frac{E_0^2}{2\mu_0 c} \quad \mu_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \rightarrow E_0 = \sqrt{\frac{2I}{\epsilon_0 c}} = \frac{2 \cdot 2000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}}{8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}} = 1,23 \cdot 10^3 \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

$$B_0 = \frac{2\mu_0}{E_0} = \frac{2I}{E_0 \epsilon_0 c^2} = \frac{2 \cdot 2000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}}{1,23 \cdot 10^3 \frac{\text{V}}{\text{m}} \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}} \cdot (2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}})^2} = 4,09 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2}$$

$$I = \frac{P}{A} \rightarrow \dot{n} = \frac{IA}{h\nu} = \frac{IA\lambda}{hc} = \frac{2000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot 1 \text{ m}^2 \cdot 350 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{6,626 \cdot 10^{-34} \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}} = 3,52 \cdot 10^{21} \frac{1}{\text{s}}$$

$$f = \frac{1 \text{ s}}{10 \cdot 10^{-9} \text{ s}} = 10^8$$

↳ Steigerung um Faktor 10^8

$$I_{\text{neu}} = f \cdot I = 10^8 \cdot 2000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} = 2 \cdot 10^{11} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

Aufgabe 2:

Die Energiedichte u des elektromagnetischen Feldes ist proportional zur Leistung $P = u \cdot c \cdot A$ (c : Lichtgeschwindigkeit, A : Querschnittsfläche des Lichtstrahls) und hat die Dimension J/m³ (= Energie/Volumen). Der Strahlungsdruck p_{St} (= Kraft/Fläche) hat die gleiche Einheit N/m² = Nm/m³ = J/m³ und ist auch zahlenmäßig identisch ($p_{\text{St}} = u$). Berechnen Sie

- a) für einen Laserstrahl mit $P = 25 \text{ mW}$ und einer Querschnittsfläche von 1 mm^2 die durch den Strahl übertragene Kraft F und den Strahlungsdruck p_{St} .
- b) Welche Kraft wirkt durch das Sonnenlicht auf die Erde wenn man eine mittlere Lichtleistungsdichte von $1,5 \text{ kW/m}^2$ annimmt?
- c) Die Energiedichte lässt sich auch über Photonendichte n_{ph} und Photonenenergie E_{ph} ausdrücken: $u = n_{\text{ph}} \cdot E_{\text{ph}} = n_{\text{ph}} \cdot h\nu$. Leiten Sie daraus die De Broglie Beziehung ab.

a) $P = 25 \text{ mW} = 2,5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ $A = 1 \text{ mm}^2 = 10^{-6} \text{ m}^2$

$$P = u c A \rightarrow u = \frac{P}{c A} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}}{2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 10^{-6} \text{ m}^2} = 8,34 \cdot 10^{-5} \frac{\text{W}}{\text{m}^2} = p_{\text{St}}$$

$$u = \frac{F}{A} \rightarrow F = u \cdot A = 8,34 \cdot 10^{-5} \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 = 8,34 \cdot 10^{-11} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

b) $I = 1,5 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} = 1,5 \cdot 10^3 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ Annahme: Erde als perfekte Kugel, zur Hälfte von Sonne bestrahlt
 $r = 6,371 \cdot 10^6 \text{ m}$

$$A = \pi r^2 = \pi \cdot (6,371 \cdot 10^6 \text{ m})^2 = 1,275 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$$

$$F = u A, \quad u = \frac{P}{c A} \rightarrow F = \frac{P A}{c A}, \quad I = \frac{P}{A} \rightarrow P = I A \rightarrow F = \frac{I A}{c} = \frac{1,5 \cdot 10^3 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot 1,275 \cdot 10^{14} \text{ m}^2}{2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}} = 6,38 \cdot 10^8 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

c) $u = n_{\text{ph}} \cdot E_{\text{ph}} = n_{\text{ph}} \cdot h\nu$

$$n_{\text{ph}} = \frac{N_{\text{ph}}}{V} \rightarrow u = \frac{N_{\text{ph}} h\nu}{V} = \frac{F}{A} \rightarrow \frac{F}{A} = \frac{N_{\text{ph}} h\nu}{V} \rightarrow F = \frac{N_{\text{ph}} h\nu}{x} = \frac{P}{f}$$

$$f = \frac{c}{\lambda} \rightarrow \frac{P}{\lambda} = \frac{N_{\text{ph}} h\nu}{x} = p c = N_{\text{ph}} h\nu, \quad c = \lambda \cdot \nu \rightarrow p \lambda \nu = N_{\text{ph}} h\nu \rightarrow p \lambda = N_{\text{ph}} h$$

$$p = N_{\text{ph}} \cdot p_{\text{ph}} \rightarrow N_{\text{ph}} \cdot p_{\text{ph}} \cdot \lambda = N_{\text{ph}} h = p_{\text{ph}} \lambda = h \rightarrow p_{\text{ph}} = \frac{h}{\lambda}$$

Aufgabe 3

Wir betrachten die Maxwell-Boltzmann-Verteilung für Argon bei 298 K. Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$p(v) = \left(\frac{M}{2RT\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

Mit der Molmasse der Teilchen: $M = 0,04 \frac{kg}{mol}$

a) In welcher Einheit wird die Wahrscheinlichkeitsdichte hier angegeben?

b) Zeichnen Sie die Maxwell-Boltzmann-Verteilung für diese Bedingungen (Verwendung von Software wie Origin, Mathcad, etc. ist ausdrücklich erwünscht.)

c) Berechnen Sie die mittlere (1. Moment der Verteilung), quadratisch gemittelte (Wurzel des 2. Moments der Verteilung) und wahrscheinlichste Geschwindigkeit sowie den Median der Verteilung. Markieren Sie diese Werte in der Zeichnung. Berechnen Sie außerdem Varianz (2. zentrales Moment), Streuung (Wurzel des 2. zentralen Moments) und Schiefe (3. standardisiertes Moment) der Verteilung. Welche Bedeutung haben die beiden letzten Parameter?

a)

$$p(v) = \left(\frac{\left[\frac{kg}{mol} \right]}{\left[\frac{s^2 \cdot mol \cdot K}{kg} \right]} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left[\frac{m}{s} \right]^2 = \left[\frac{s^2}{m^2} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot \left[\frac{m^2}{s^2} \right] = \left[\frac{s^3}{m^3} \cdot \frac{m^2}{s^2} \right] = \left[\frac{s}{m} \right] \quad b)$$

c)

mittlere Geschw. $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298K}{\pi \cdot 0,04 \frac{kg}{mol}}} = 337,16 \frac{m}{s}$

quadr. gem. Geschw. $v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298K}{0,04 \frac{kg}{mol}}} = 431,08 \frac{m}{s}$

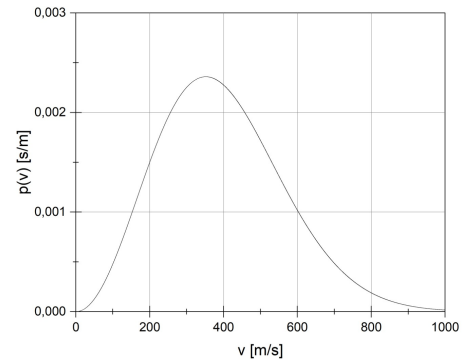
wahrsch. Geschw. $v^* = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298K}{0,04 \frac{kg}{mol}}} = 351,97 \frac{m}{s}$

Median $\bar{v} = \int_0^{\infty} v \cdot p(v) dv = \int_0^{\infty} \left(\frac{M}{2RT\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^3 \cdot e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} dv = 337,16 \frac{m}{s}$

Streuung $s = \int_0^{\infty} [(\bar{v}-v)^2 \cdot p(v)]^{\frac{1}{2}} dv = \int_0^{\infty} [(\bar{v}-v)^2 \cdot \left(\frac{M}{2RT\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}]^{\frac{1}{2}} dv = 20,838$
↳ Abweichung Werte vom Mittelwert

Varianz $S = s^2 = (20,838)^2 = 434,22$

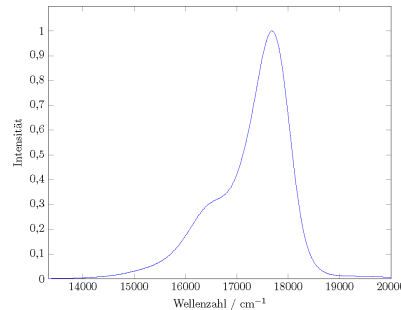
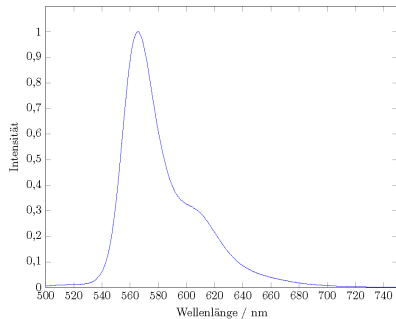
Schiefe $\beta_1 = \frac{2 \cdot \sqrt{2} \cdot (16-5\pi)}{(3\pi-8)^{\frac{3}{2}}} = 0,486 \rightarrow \text{rechtsschief}$
↳ Art & Stärke Asymmetrie, konstant für Maxwell-Boltzmann-Verteilung



Aufgabe 4

Transformieren Sie das Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs Cyanin 3 (Cy3) von der Wellenlängenskala (Einheit: nm) auf die Wellenzahlenskala (Einheit: cm^{-1}). Entnehmen Sie Wertepaare der Intensität und Wellenlänge der Excel Datei „A4“ vom Ilias Server. Stellen Sie beide Spektren graphisch dar.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$



Aufgabe 5

Spektroskopische Methoden mit elektromagnetischer Strahlung decken einen weiten Wellenlängenbereich ab. Schätzen Sie ab, welche Konsequenz die jeweilige typische Wellenlänge für die maximale zeitliche Auflösung der folgenden Verfahren hat:

| Methode | Wellenlänge |
|-------------|-------------|
| NMR | 1 m |
| EPR | 10 cm |
| Mikrowellen | 1 mm |
| IR | 10 μm |
| UV-Vis | 100 nm |
| X-Ray | 1 nm |

$$\Delta t_{max} \sim T = \frac{\lambda}{c}$$

| Methode | λ [m] |
|-------------|---------------|
| NMR | 1 |
| EPR | 0,1 |
| Mikrowellen | 10^{-3} |
| IR | 10^{-5} |
| UV-Vis | 10^{-7} |
| X-Ray | 10^{-9} |

$$T [s]$$

$$\frac{1m}{2,998 \cdot 10^8 \frac{m}{s}} = 3,3 \cdot 10^{-9} s \approx 3 ns$$

$$\frac{0,1m}{2,998 \cdot 10^8 \frac{m}{s}} = 3,3 \cdot 10^{-10} s \approx 0,3 ns$$

$$\frac{10^{-3}m}{2,998 \cdot 10^8 \frac{m}{s}} = 3,3 \cdot 10^{-12} s \approx 3 ps$$

$$\frac{10^{-5}m}{2,998 \cdot 10^8 \frac{m}{s}} = 3,3 \cdot 10^{-14} s \approx 30 fs$$

$$\frac{10^{-7}m}{2,998 \cdot 10^8 \frac{m}{s}} = 3,3 \cdot 10^{-16} s \approx 0,3 fs$$

$$\frac{10^{-9}m}{2,998 \cdot 10^8 \frac{m}{s}} = 3,3 \cdot 10^{-18} s \approx 3 as$$