

Horst Kisch

Licht

De Gruyter Studium

## Weitere empfehlenswerte Titel



### *Optik*

Eugene Hecht, 2018

ISBN 978-3-11-052664-6, e-ISBN 978-3-11-052665-3



### *Optik*

#### *Lichtstrahlen – Wellen – Photonen*

Wolfgang Zinth und Ursula Zinth, 2018

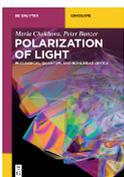
ISBN 978-3-11-049501-0, e-ISBN 978-3-11-049503-4



### *Optik, Strahlung*

Wolfgang Pfeiler, 2021

ISBN 978-3-11-067563-4, e-ISBN 978-3-11-067589-4

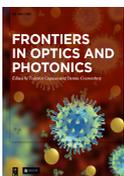


### *Polarization of Light*

#### *In Classical, Quantum, and Nonlinear Optics*

Maria Chekhova und Peter Banzer, 2021

ISBN 978-3-11-066801-8, e-ISBN 978-3-11-066802-5



### *Frontiers in Optics and Photonics*

Federico Capasso und Dennis Couwenberg (Hrsg.), 2021

ISBN 978-3-11-070973-5, e-ISBN 978-3-11-071068-7

Horst Kisch

# Licht

---

Eine Einführung für Chemiker, Physiker  
und Lebenswissenschaftler

**DE GRUYTER**  
OLDENBOURG

**Autor**

Prof. Dr. Horst Kisch  
Genglerstr. 18  
91054 Erlangen  
horstkisch@gmail.com

ISBN 978-3-11-072819-4  
e-ISBN (PDF) 978-3-11-072820-0  
e-ISBN (EPUB) 978-3-11-072819-4

**Library of Congress Control Number: 2021938908**

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

© 2021 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston  
Umschlaggestaltung: Gettyimages / Dilok Klaisataporn  
Satz: le-tex publishing services GmbH, Leipzig  
Druck und Bindung: CPI books GmbH, Leck

[www.degruyter.com](http://www.degruyter.com)

---

Für Hille, Heidrun und Hedda



## Prolog

Das Licht der Sonne ist die Grundlage allen Lebens auf der Erde. Denn ohne es gäbe es keine Photosynthese und damit keinen Sauerstoff zum Atmen und keine Nahrung zum Essen. Daher wurde in fast allen Religionen die Sonne als Gottheit verehrt. Im alten Ägypten hat Pharao Echnaton um 1350 v. Chr. die Vielgötterei abgeschafft und die Sonne zum alleinigen Gott (Aton) bestimmt. Licht gilt in der Religion als Metapher für Erleuchtung, Erlösung und Reinheit, in der Philosophie für Wissen und Wahrheit. Es hat daher in Kunst und Wissenschaft die Geschichte der Menschheit stark beeinflusst. In der Natur liefert es die für die Photosynthese der grünen Pflanzen nötige Energie. Dabei entstehen aus Kohlendioxid und Wasser Sauerstoff und Kohlenhydrate, ohne die tierisches und menschliches Leben nicht möglich wären. Bedenkt man, dass in der Luft nur 0,04 Volumenprozent Kohlendioxid, aber 21 % des viel reaktionsfreudigeren Sauerstoffs vorhanden sind, tritt die beeindruckende Selektivität dieses bewundernswerten chemischen Prozesses schön zu Tage. Und das Licht der Sonne ermöglicht aber nicht nur unser Sehen, sondern steuert über die Augen auch den Hormonhaushalt und damit Lebensrhythmus und Wohlbefinden. Die Farben von Pflanzen und Tieren sind in Tarnung und Kommunikation umgemünzte Photonen, wie die kleinsten Lichtteilchen genannt werden.

Neben der Sonne gibt es in der Natur auch noch andere, aber viel schwächere Lichtquellen, die für uns meist nur in der Dunkelheit beobachtbar sind. Denn in vielen tierischen Lebewesen laufen chemische Reaktionen ab, welche Energie in Form von Licht abgeben. Das resultierende Leuchten der Organismen wird als Biolumineszenz bezeichnet. Es ist die Grundlage des Lebens in der Tiefsee. Der ab 1000 Meter beginnende Bereich der Weltmeere bildet den größten irdischen Lebensraum. Erst durch dieses Licht kann der Partner gelockt oder der Feind vertrieben werden. Aufgrund dieser Tatsachen wird Licht zu dem am häufigsten verwendeten Informationsträger. – Auch Goethe ist dem Faszinosum Sonnenlicht erlegen, wie in der ersten Strophe des Prologs im Himmel im Faust zu lesen ist:

Die Sonne tönt, nach alter Weise,  
In Brudersphären Wettgesang,  
Und ihre vorgeschriebne Reise  
Vollendet sie mit Donnergang.  
Ihr Anblick gibt den Engeln Stärke,  
Wenn keiner sie ergründen mag,  
Die unbegreiflich hohen Werke  
Sind herrlich wie am ersten Tag.

Im Zusammenhang mit Klimawandel und Endlichkeit der Energieträger Kohle, Öl und Gas wird seit etwa fünfundvierzig Jahren in Technik und Wissenschaft intensiv nach

Möglichkeiten zur Nutzung von Sonnenenergie gesucht. Neben der Gewinnung elektrischer Energie durch Windräder, solarthermische und photovoltaische Verfahren bietet sich vor allem eine Umwandlung in chemische Energie an. Ein ideales Verfahren wäre, Wasser mit Sonnenlicht in Sauerstoff und Wasserstoff zu spalten, wie es Jules Verne bereits 1874 in seinem Buch „Die geheimnisvolle Insel“ vorhergesagt hat: „Wenn die Kohlevorräte erschöpft sein werden, werden wir Wasser in seine Bestandteile zerlegen und uns damit wärmen.“ Da Wasserstoff beim Verbrennen wieder Wasser zurückbildet, wird er, solange die Sonne existiert, zu einem unerschöpflichen Brennstoff. In der Grundlagenforschung gibt es dazu schon beeindruckende Ergebnisse und in der Technik beginnen gerade Pilotprojekte zur elektrolytischen Wasserspaltung mittels Solarstrom. Auch die Idee einer „künstlichen Photosynthese“, aus den Luftbestandteilen Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff Kohlenhydrate und andere lebenswichtige Stoffe zu produzieren, begeistert viele Wissenschaftler. – Neben dieser elementaren Bedeutung des Sonnenlichts, spielt auch das künstliche Licht in unserem täglichen Leben eine wichtige Rolle. Es dient zur Beleuchtung und Übertragung von Information (Glasfaserkabel), es speichert Bücher und Musik in winzigen Strukturelementen und vielleicht wird es noch zur Weltsprache. Zusätzlich fungiert es auch als „Werkzeug“ in Chemie, Physik, Medizin und Technik. Aufgrund dieser fundamentalen Bedeutung hat die UN-Generalversammlung das Jahr 2015 als „Internationales Jahr des Lichts und der lichtbasierten Technologien“ ausgerufen. Wegen des großen Erfolgs dieser Aktion beschloss die UNESCO den 16. Mai als jährlich stattfindenden *Internationalen Tag des Lichts* einzuführen. Damit soll der Bevölkerung besser bewusstgemacht werden, welche zentrale Rolle das Licht in unserem Leben spielt. Auch in der Wissenschaft wird es immer wichtiger, wie durch das 2004 gegründete Max-Planck-Institut für *Physik des Lichts* dokumentiert wird. – An den Universitäten gibt es in den naturwissenschaftlichen Studiengängen zwar einige wenige Spezialvorlesungen, aber es fehlt eine interdisziplinäre Einführung in die Eigenschaften und Wirkungen von Licht. Um diese Lücke zu füllen, werden in diesem Buch in den ersten drei Kapiteln die physikalischen, chemischen und biologischen Konsequenzen der Wechselwirkung von Licht mit unbelebter und belebter Materie zusammengefasst. Das abschließende, vierte Kapitel behandelt kurz allgemeine kulturelle Aspekte, von Religion und Philosophie bis zur Malerei und Architektur.

# Inhalt

## Prolog — VII

### 1 Physikalisch-chemische Grundlagen — 1

- 1.1 Energien, Farben, Absorptions- und Emissionsspektren — 1
- 1.2 Wechselwirkung Licht – Materie — 7
  - 1.2.1 Elektronische Übergänge, Konfigurationen und Zustände — 7
  - 1.2.2 Photophysikalische Primärprozesse — 9
  - 1.2.3 Quantenausbeute — 17
  - 1.2.4 Löschung angeregter Zustände — 19
  - 1.2.5 Photosensibilisierung — 26
  - 1.2.6 Klassifizierung elektronischer Übergänge — 27
  - 1.2.7 Halbleiter — 37
  - 1.2.8 Aufgaben — 53

### 2 Photochemie — 55

- 2.1 Stöchiometrische Reaktionen — 57
- 2.2 Photokatalyse – homogen — 67
- 2.3 Photokatalyse – heterogen — 72
  - 2.3.1 Halbleiterphotokatalyse Typ A — 74
  - 2.3.2 Halbleiterphotokatalyse Typ B C-N-Kupplung — 83
  - 2.3.3 Plasmonische Photokatalyse — 86
  - 2.3.4 Verschiedenes — 87
  - 2.3.5 Aufgaben — 90

### 3 Biologie — 93

- 3.1 Photosynthese — 93
- 3.2 Photodynamische Therapie (PDT) – Energieübertragung — 97
- 3.3 Sehprozess – Isomerisierung — 99
  - 3.3.1 Sehen — 100
  - 3.3.2 Innere Uhr — 101
  - 3.3.3 Keimen und Wachsen — 102
- 3.4 Vitamin-D – Biosynthese — 103
- 3.5 Kommunikation – Biolumineszenz — 104
  - 3.5.1 Biolumineszenz bei Tieren — 104
  - 3.5.2 Biolumineszenz von Pflanzen — 109
  - 3.5.3 Licht, Magnetismus, Photoakustik — 110
- 3.6 Aufgaben — 111

### 4 Religion, Kunst, Philosophie — 113

**X — Inhalt**

**Epilog — 121**

**Literatur und Bildnachweis — 123**

**Stichwortverzeichnis — 131**

# 1 Physikalisch-chemische Grundlagen

## 1.1 Energien, Farben, Absorptions- und Emissionsspektren

Licht ist ein Kind der Sonne, die etwa 150 Millionen Kilometer von der Erde entfernt ist. Es wird bei etwa 5500 °C geboren und beginnt auf der Stelle mit einer blitzschnellen Reise zur Erde. Beim Erreichen der Erdatmosphäre verliert es den Großteil seiner Energie an die Gase Stickstoff und Sauerstoff, die beide einen Teil davon in Form des Polarlichts wieder abgeben. Nach etwa achteinhalb Minuten trifft es auf die Erdoberfläche und beendet sein kurzes Leben, um uns mit Wärme und mittels der Photosynthese<sup>1</sup> mit Nahrung zum Essen und Luft zum Atmen zu versorgen.

Licht ist eine Mischung elektromagnetischer Strahlung verschiedener Wellenlängen. Eine adäquate Beschreibung ist auch, dass es aus einem Strahl kleinster Teilchen, den Photonen, besteht. Es entsteht als Flamme bei der Verbrennung von Materie, durch indirekte und direkte Umwandlung von elektrischer Energie (Glühlampe und Leuchtdiode) und durch Umwandlungen von Atomkernen (Sterne). In der Sonne verschmelzen Protonen zu Heliumkernen unter der Aussendung von Positronen und Neutrinos (Gl. 1.1). Dabei entsteht pro Mol Helium die riesige Energiemenge von 26,72 Megaelektronenvolt, die als Wärme und Teilchenstrahlung in das Weltall abgegeben wird.<sup>2</sup>



Bei diesem Vorgang wird Wärmeenergie ( $\Delta H$ ) in Licht umgewandelt, wie beim Brennen einer Kerze oder Erhitzen von einem Stück Eisen. Letzteres glüht beim Erreichen von 700 °C dunkelrot, bei 1200 °C leuchtet es hellorange und über 1300 °C beginnt die Weißglut. Führt man Metallatomen Wärmeenergie zu, werden sie in einen *angeregten Zustand* versetzt, wobei sie Licht aussenden. Die Farbe und damit auch die Energie dieses emittierten Lichts ist eine charakteristische Stoffeigenschaft und kann zur Identifizierung von Atomen verwendet werden, wie z. B. in der Astrophysik für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Sternen (Spektralanalyse).

Die meisten elektromagnetischen Wellen, wie Infrarotstrahlung oder Radiowellen, sind für unser Auge nicht wahrnehmbar, spielen aber im täglichen Leben eine nicht unerhebliche Rolle. Barcodescanner, DVD-Spieler, Fernbedienungen und Lasergeräte zur Materialbehandlung und für medizinische Zwecke wären ohne sie nicht möglich. Und das Gebiet der Photonik nutzt optische Verfahren für die Informationsverarbeitung und öffnet eine neue Welt zu bisher unvorstellbaren Möglichkeiten in Wissenschaft und Technik. Rundfunkwellen können mehrere Hundert Meter lang sein, während das für uns sichtbare Licht Wellenlängen im Bereich von 400 nm bis

---

<sup>1</sup> Hier und im Folgenden bedeutet „Photosynthese“ die Photosynthese der grünen Pflanzen.

<sup>2</sup> Dies sind 2580 Millionen Kilojoule (kJ), da 1 Mol eV etwa 23 kcal entspricht.

**Tab. 1.1:** Wellenlängen, Wellenzahlen und Energien von Photonen im Vergleich zu einigen charakteristischen Bindungsdissoziationsenergien (BDE).<sup>a)3</sup>

	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	E (eV)	E <sup>a)</sup>	BDE <sup>a)</sup>
UV	200	50	6.2	143	
	300	33	4.1	94	█ C-H
	400	25	3.1	71	█ C-C, C-O █ C-Cl
Vis	500	20	2.5	57	
	600	17	2.1	48	
	700	14	1.8	41	
	800	12	1.5	34	
NIR	5000	2	0.2	5	

a)  $\text{kcal mol}^{-1}$ 

700 nm besitzt ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Diese Photonen erzeugen in unseren Augen unterschiedliche Farbwahrnehmungen.

$$E = h\nu = h(c/\lambda) = h(c\bar{\nu}) \quad (1.2)$$

Die Energie eines einzelnen Photons ergibt sich aus dem Produkt von Planck'schem Wirkungsquantum  $h$  ( $1,58 \times 10^{-37} \text{ kcal s}$ ) und der Frequenz ( $\nu$ ) der Lichtwelle ( $\text{s}^{-1} = 1 \text{ Hz}$ ) (Gl. 1.2). Für die Lichtgeschwindigkeit  $c$  ist dabei der Wert  $3,00 \times 10^{17} \text{ nm s}^{-1}$  einzusetzen. Um die Energie von einem Mol Photonen zu erhalten, muss noch mit der Loschmidt-Zahl  $N_0 = 6,02 \times 10^{23}$  multipliziert werden. Die Wellenzahl  $\bar{\nu}$  ist gleich  $1/\lambda$  und sie gibt an, wie viele Wellenlängen die Distanz von einem Zentimeter ergeben. In Tabelle 1.1 sind die quantitativen Zusammenhänge zwischen Wellenlänge, Wellenzahl und Energie wiedergegeben.

Das auf der Erde auftreffende Sonnenlicht besteht zu etwa 3 % aus ultraviolettem (UV), 47 % aus sichtbarem (Vis) und 50 % aus infrarotem (IR) Licht. In Abbildung 1.1 ist diese Verteilung der relativen Lichtintensität, d. h. die Zahl der Photonen pro Sekunde, schematisch dargestellt. Die darin auch eingezeichneten Positionen der Primärfarben Blau, Grün und Rot entsprechen Wellenlängen von etwa 450 nm, 510 nm

**3** Umrechnungsfaktoren:  $1 \text{ kcal mol}^{-1} = 350 \text{ cm}^{-1} = 0,0434 \text{ eV} = 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind aufgerundete Werte angegeben. BDE steht für eine homolytische Bindungsspaltung. In den 60er- und 70er-Jahren wurde für die Wellenzahl die Einheit Kilokalor (kK =  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) verwendet. Die leicht memorierbare Relation  $8 \text{ kK} \sim 1 \text{ eV} \sim 23 \text{ kcal mol}^{-1}$  gestattet eine schnelle Abschätzung der Energieinhalte von Photonen.

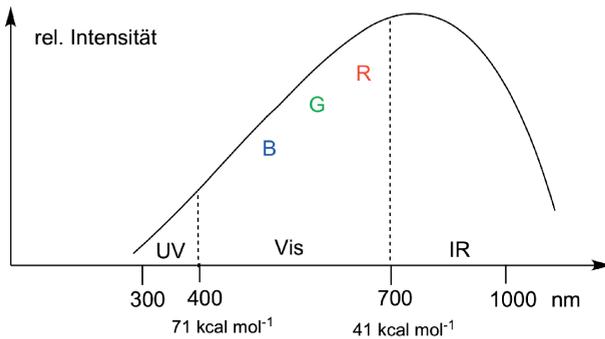


Abb. 1.1: Ungefähre Intensitätsverteilung des auf die Erdoberfläche auftreffenden Sonnenlichts.

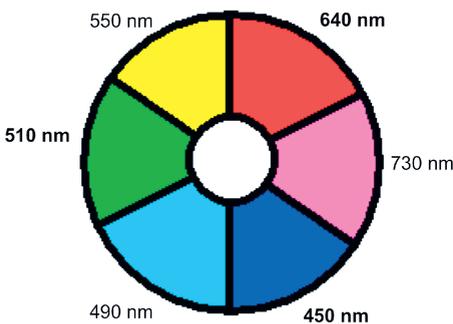
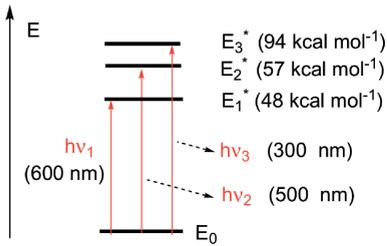


Abb. 1.2: Farbzirkel.

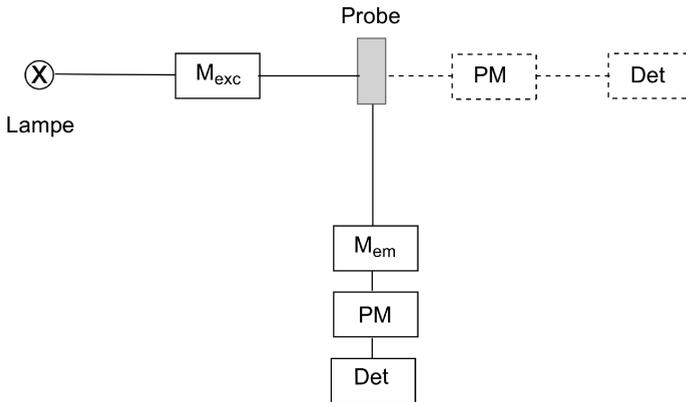
und 640 nm.<sup>4</sup> Die korrespondierenden Komplementärfarben liegen bei etwa 550 nm (Gelb), 730 nm (Purpur) und 490 nm (Blaugrün). Ein Stoff besitzt stets diejenige Farbe, deren komplementäre absorbiert wird (Abbildung 1.2). Ist dies der blaue, grüne oder rote Lichtanteil, hat der Stoff eine gelbe, purpurne bzw. blaugrüne Farbe. Die Absorption von Licht ist mit einer Energieaufnahme durch die negative Elektronenhülle des Atomkerns verbunden. Es entsteht ein *elektronisch angeregter Zustand*. Je weiter die Elektronen vom positiven Kern entfernt sind, umso kleiner wird die für ihre Anregung benötigte Energie. Diese ändert sich nicht kontinuierlich, sondern diskontinuierlich: Nach der Quantentheorie kann sie nur bestimmte Werte annehmen, sie ist gequantelt. In Abbildung 1.3 ist dies schematisch für ein Molekül **G** mit drei angeregten Zuständen dargestellt. Daraus folgt, dass nur Licht der Wellenlängen kleiner als 600 nm absorbiert werden kann.

Welches Licht von einer Substanz absorbiert wird, lässt sich experimentell leicht feststellen, indem seine homogene Lösung in einem Spektrometer vermessen wird. In Abbildung 1.4 ist der Messvorgang vereinfachend dargestellt. Aus dem von einer Lampe kommenden polychromatischen Licht werden im Anregungsmonochromator

<sup>4</sup> Alle anderen Farben können aus den Primärfarben zusammengesetzt werden.



**Abb. 1.3:** Energetische Konsequenz der Lichtabsorption durch ein Molekül G. Die angeführten Energien beziehen sich auf ein Mol Photonen.



**Abb. 1.4:** Schema eines Spektrometers zur Messung von Absorptions- und Emissionsspektren eines gelösten Stoffes.

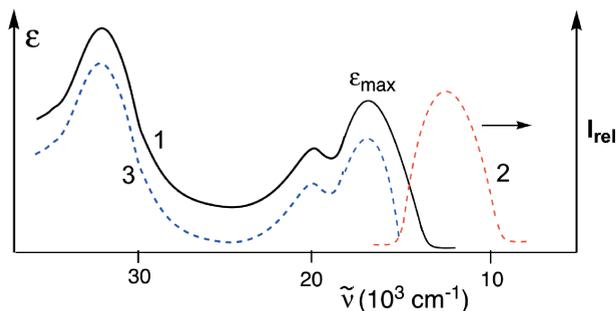
( $M_{exc}$ )<sup>5</sup> die Photonen gemäß ihren Wellenlängen sukzessive variiert. Sie erreichen als monochromatische Wellen die mit dem Lösungsmittel gefüllte Probenküvette und werden im Photomultiplier (PM) in ein elektrisches Signal umgewandelt. Dieses wird im Detektor (Det) als Intensität<sup>6</sup>  $I_0$  aufgezeichnet. Die gelöste Substanz wird anschließend ebenso vermessen und aus der Differenz  $I_0 - I_t$  erhält man den Verlauf der Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge.<sup>7</sup> Nach dem Gesetz von Lambert-Beer ist für ideal verdünnte Lösungen die differentielle Schwächung des Lichtstrahls proportional zu seiner Intensität ( $I_0$ ), zur durchlaufenen Schichtdicke ( $d$ ) und zur Konzentration des gelösten Stoffes ( $c$ ) sowie zu einer Stoffeigenschaft  $\kappa$ , dem natürlichen Extinktionskoeffizienten (Gleichung 1.3). Daraus folgt Gleichung 1.4, in welcher  $\epsilon$  ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) der molare dekadische Extinktionskoeffizient ist,<sup>8</sup>  $d$  (cm)

<sup>5</sup> Ein Monochromator ist ein optisches Gerät zur spektralen Abtrennung einer bestimmten Wellenlänge aus einem polychromatischen Photonenstrahl. Dazu wird ein Prisma aus Glas verwendet, da das Ausmaß der Lichtbrechung mit steigender Wellenlänge abnimmt: Blaues Licht wird stärker gebeugt als rotes.

<sup>6</sup> Zahl der Photonen die pro Sekunde auf einen Quadratcentimeter auftreffen.

<sup>7</sup> Der Index t steht für *transmitted*.

<sup>8</sup> Entspricht  $0,43 \times \kappa$ .



**Abb. 1.5:** Elektronisches (1) Absorptions-, (2) Emissions- ( $\lambda_{exc} = 600 \text{ nm}$ ) und (3) Anregungsspektrum ( $\lambda_{em} = 750 \text{ nm}$ ) des Moleküls **G**.

der Durchmesser der Küvette und  $A$  die Absorbanz.<sup>9</sup> Gleichung 1.4 erlaubt es, die optimale Konzentration für ein photochemisches Experiment auszuwählen. Es ergibt sich, dass z. B. für eine gelöste Substanz der Konzentration  $0,1 \text{ M}$  und des Extinktionskoeffizienten von  $2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bereits innerhalb einer Schichtdicke von  $0,1 \text{ mm}$  99 % des Lichts absorbiert werden. Dies bedeutet, dass die Konzentration erniedrigt werden muss, um auch im Inneren der Küvette eine chemische Reaktion auszulösen.

$$I_t = I_0(\exp)(-\kappa \times c \times d) \quad (1.3)$$

$$\log(I_0/I_t)_\lambda = \epsilon_\lambda \times c \times d = A(\lambda) \quad (1.4)$$

Für das fiktive Molekül **G** erhält man durch eine derartige Messung ein elektronisches Absorptionsspektrum mit drei Maxima, entsprechend der Existenz von drei angeregten Zuständen (Abbildung 1.5). In vielen Fällen können deren Lage und Intensität wichtige Hinweise auf die elektronische Struktur von **G** liefern. Innerhalb eines größeren Moleküls sind die energetisch niedrigsten Absorptionsbanden auf Lichtabsorption durch *chromophore Gruppen*<sup>10</sup> wie  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{N}=\text{N}$  oder ringförmige Strukturen wie Benzol, Porphyrine etc. zurückzuführen.

### Emissions- und Anregungsspektren

Bei manchen Verbindungen führt die Absorption von Photonen zu einer *spontanen* Ausstrahlung (*Emission*) von Licht. Dieses wird im Spektrometer senkrecht zur Einfallrichtung registriert (Abbildung 1.4). Um seine spektrale Verteilung zu erhalten, wird  $M_{exc}$  auf eine Absorptionswellenlänge fixiert, z. B.  $\lambda_{max}$  ( $600 \text{ nm}$ ), und der Emissionsmonochromator  $M_{em}$  sukzessive von etwa  $500 \text{ nm}$  bis  $800 \text{ nm}$  (im Fall von

<sup>9</sup> Die früher gebräuchlichen Bezeichnungen *Extinktion* und *optische Dichte* (meistens als  $E$  abgekürzt) sollten nicht mehr gebraucht werden.

<sup>10</sup> Strukturelemente eines Moleküls, in denen die Lichtabsorption überwiegend lokalisiert ist.