

# 3. Zeitaufgelöste optoakustische Kalorimetrie

## 3.1. Einführung

“Warum wurden Moleküle immer nur beobachtet und nie belauscht?”  
K. S. PETERS [138]

Diese Frage beschreibt eine methodische Lücke, die 90 Jahre in der physikalisch-chemischen Grundlagenforschung bestand. Schallwellen, die von reagierenden Molekülen ausgehen, enthalten Informationen über die Dynamik und die Größe von Enthalpieänderungen sowie über die Dynamik von Änderungen des Molekülvolumens bei einer chemischen Reaktion. Dieses Erkenntnis geht bereits auf ALEXANDER GRAHAM BELL zurück [19], der um das Jahr 1880 Versuche zur drahtlosen Telefonie durchführte [18]. Er baute ein Photophon, in dem Licht als Signalüberträger diente. Das Licht wurde durch Selen in Schall derselben Modulationsfrequenz umgewandelt (optoakustischer Effekt<sup>1</sup>). Erst knapp 50 Jahre später, mit der Erfindung des Mikrofons, konnte der optoakustische Effekt auch in der naturwissenschaftlichen Grundlagenforschung ausgenutzt werden [147]. Die ersten Arbeiten zur Untersuchung der Dynamik von Enthalpie- und Volumenänderungen mit Hilfe des optoakustischen Effekts<sup>2</sup> stammen von CALLIS, PARSON und GOUTERMAN aus dem Jahr 1972 [39]. Diese Autoren beschäftigten sich mit den Chromatophoren eines phototrophen Schwefelbakteriums. Danach erfolgte eine rasante Entwicklung der auf dem optoakustischen Effekt basierenden LIOAC<sup>3</sup>. Seither sind viele bedeutende Ergebnisse erzielt worden, wie z. B. die Ermittlung der Quantenausbeute und Lebenszeiten von Übergangszuständen in Bakteriorhodopsin [110, 146], Triplettenergien von relaxierten Alkenen [128] und von Buckminsterfulleren [174], Fluoreszenzquantenausbeuten von Proteinsonden [163], sowie Reaktionsenthalpien von hoch-reaktiven Spezies wie organischen Radikalen und Carbenen [138]. Dagegen sind wäßrige anorganische Systeme bisher hauptsächlich in Hinsicht auf Reaktionsvolumenänderungen untersucht worden [6, 45].

Untersuchungen zur Anwendbarkeit der LIOAC auf lichtinduzierte Prozesse in Suspensionen kolloidaler Halbleiter (TiO<sub>2</sub>) erfolgten bisher lediglich in der Arbeitsgruppe von Prof. DOHRMANN an der Freien Universität Berlin [168, 169].

---

<sup>1</sup>synonym mit photoakustischer Effekt

<sup>2</sup>siehe [138]

<sup>3</sup>LIOAC: Laserpulsinduzierte optoakustische Kalorimetrie (engl.: Laserpulse-Induced Optoacoustic Calorimetry)

## 3.2. Grundlagen

### 3.2.1. Das optoakustische Signal

Die LIOAC basiert auf dem optoakustischen Effekt, der die Umwandlung optischer Anregungsenergie in einen meßbaren Druckpuls beschreibt. Der optoakustische Effekt ist theoretisch sehr gut verstanden und in verschiedenen Übersichten ausführlich erläutert worden [31, 136, 138, 173].

Betrachten wir den Fall einer optisch dünnen Lösung<sup>4</sup>, die mit einem zeitlich GAUSS-förmigen Laserpuls der Dauer  $\tau_\lambda$  in einem zylinderförmigen Volumen mit der Länge  $l_a$  und dem Radius  $r_a$  angeregt wird (Abb. 3.1). Spezies, die innerhalb dieses Volumens durch Photonenabsorption an-

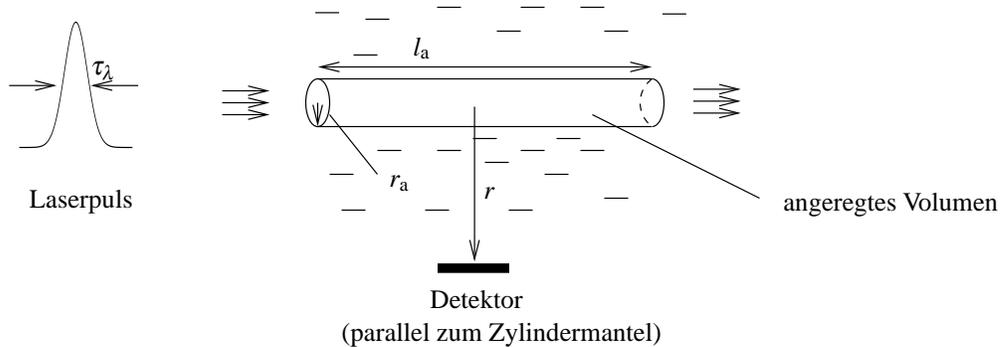


Abbildung 3.1.: Geometrische Größen zur Beschreibung eines optoakustischen Signals mit seitlicher Detektion. Ein optisch dünnes, absorbierendes Medium erzeugt bei der optischen Anregung mit einem zylinderförmigen Lichtpuls einen Schallpuls gleicher räumlicher Symmetrie. Zur Bezeichnung der Größen siehe Text.

geregt werden, erzeugen in der Lösung einen Schallpuls, indem sie die Anregungsenergie durch “prompte”<sup>5</sup> Wärmeabgabe (Gl. 3.1) und chemische Reaktionen (Gl. 3.2) in Volumenänderungen umsetzen [44].

$$\Delta V_{\text{th}} = \alpha n_{\text{abs}} E_a \cdot \frac{\beta}{C_p \rho} \quad (3.1)$$

$$\Delta V_{\text{con}} = n_{\text{abs}} \Phi_c \Delta V_c \quad (3.2)$$

Hierin sind

<sup>4</sup>Alle Voraussetzungen, die für die Grundgleichungen dieses Kapitels gelten, wurden bei der experimentellen Realisierung berücksichtigt. Siehe folgende Kapitel.

<sup>5</sup>bezüglich der Bedeutung des Wortes “prompt” siehe Abschn. 3.2.2

- $\Delta V_{\text{th}}$  die thermisch erzeugte Volumenänderung,  
 $\alpha$  der Anteil der absorbierten Photonenenergie, der “prompt” in Wärme umgewandelt wird,  
 $\Delta V_{\text{con}}$  die konfigurable Volumenänderung durch Änderung der molekularen Struktur,  
 $\beta$  der thermische Ausdehnungskoeffizient der Lösung bzw. Suspension,  
 $C_p$  ihre spezifische Wärmekapazität,  
 $\rho$  ihre Dichte,  
 $n_{\text{abs}}$  die absorbierte Molzahl Photonen,  
 $E_a$  die molare Photonenenergie,  
 $\Delta V_c$  das molare Reaktionsvolumen der Photoreaktionen und  
 $\Phi_c$  die Quantenausbeute der Photoreaktionen.

Die gesamte photoinduzierte Volumenänderung  $\Delta V = \Delta V_{\text{th}} + \Delta V_{\text{con}}$  erzeugt mit der isothermen Kompressibilität  $\kappa_T = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  und dem beleuchteten Zylindervolumen  $V_0 = \pi r_a^2 l_a$  den Schalldruck

$$\Delta p_0 = -\frac{1}{\kappa_T} \left( \frac{\Delta V}{V_0} \right)_T \quad (3.3)$$

an der Oberfläche des beleuchteten Zylinders. Gl. 3.3 gilt unter der Voraussetzung, daß die Zylinderdimensionen groß sind im Vergleich zu dem Weg, den die Schallwellen schon während der Anregungsdauer zurücklegen:  $l_a \gg r_a \gg v_{\text{ak}} \tau_\lambda$  ( $v_{\text{ak}}$ : Schallgeschwindigkeit in der Lösung). In den betrachteten optisch dünnen Lösungen sind diese Relationen erfüllt, und die Schallwelle erhält wegen  $l_a \gg r_a$  die Zylindersymmetrie des anregenden Laserpulses. Außerdem können Schallpulse, die an verschiedenen Punkten des Zylinders erzeugt werden, sich nicht kohärent addieren, da die akustische Transitzeit

$$\tau_{\text{ak}} = \frac{r_a}{v_{\text{ak}}}, \quad (3.4)$$

die sie benötigen, um aus dem Inneren des beleuchteten Zylindervolumens an dessen Mantelfläche zu gelangen, wesentlich größer ist als die Dauer des Laserpulses  $\tau_\lambda$ . Zum einen bedeutet die Relation  $\tau_{\text{ak}} \gg \tau_\lambda$ , daß zwei verschiedene Schallsignale nur dann getrennt detektiert werden können, wenn ihr zeitlicher Abstand  $\geq \tau_{\text{ak}}$  ist, zum anderen hat damit das beleuchtete Volumen keine Zeit, sich unmittelbar nach dem Laserpuls isobar auszudehnen [173]. Im speziellen Fall wäßriger Lösungen ist aber die isotherme Kompressibilität fast identisch mit der adiabatischen Kompressibilität  $\kappa_T \approx \kappa_Q = 1/\rho v_{\text{ak}}^2$  [28], so daß aus den Gln. 3.1, 3.2 und 3.3 folgt

$$\Delta p_0 = -\frac{\rho v_{\text{ak}}^2}{V_0} \left( \alpha n_{\text{abs}} E_a \cdot \frac{\beta}{C_p \rho} + n_{\text{abs}} \Phi_c \Delta V_c \right). \quad (3.5)$$

Am Drucksensor, der sich im Abstand  $r$  vom beleuchteten Volumen befindet, trifft ein um den Faktor  $r^{-1/2}$  gedämpfter Druckpuls auf [173]. Der Sensor wandelt in Abhängigkeit von seinen elektrischen Parametern diesen Druckpuls in ein elektrisches Signal um, dessen Amplitude  $S$  daher linear mit  $\Delta p_0$  skaliert, so daß sich unter Verwendung eines apparativen Faktors  $k_A$  schreiben

läßt:

$$S = k_A \cdot \rho v_{\text{ak}}^2 \left( \alpha n_{\text{abs,S}} E_a \cdot \frac{\beta}{C_p \rho} + n_{\text{abs,S}} \Phi_c \Delta V_c \right). \quad (3.6)$$

Der apparative Faktor in Gl. 3.6 bestimmt die Meßempfindlichkeit des Versuchsaufbaus. Er läßt sich nicht ohne weiteres angeben, da er neben seiner Abhängigkeit von den bereits erwähnten Skalaren  $r$ ,  $V_0$  und den elektrischen Parametern des Drucksensors auch die Geometrie des Versuchsaufbaus enthält. Um ihn aus Gl. 3.6 zu eliminieren, benutzt man eine kalorimetrische Referenz wie  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [31, 144], die die absorbierte Photonenenergie prompt und vollständig in Wärme umwandelt ( $\alpha = 1$ ) und das Reaktionsvolumen von null besitzt ( $\Delta V_c = 0$ ) [30, 136]. Die Grundgleichung für die Amplitude  $R$  des Referenzsignals in demselben Meßaufbau lautet daher

$$R = k_A \cdot \rho v_{\text{ak}}^2 \cdot n_{\text{abs,R}} E_a \cdot \frac{\beta}{C_p \rho}. \quad (3.7)$$

Der Quotient  $S/R$  enthält kein  $k_A$  mehr und wird dazu benutzt, die Informationen in Gl. 3.6 über Lösungsparameter ( $\rho$ ,  $\beta$ ,  $C_p$ ,  $v_{\text{ak}}$ ), Photoreaktionsvolumina ( $\Delta V_c$ ), Reaktionsenthalpien (in  $\alpha$ ), sowie über die Quantenausbeute der Photoreaktionen ( $\Phi_c$  und in  $\alpha$ ) zu extrahieren.

### 3.2.2. Die zeitliche Entwicklung des optoakustischen Signals

Betrachten wir zunächst den zeitlichen Verlauf der strahlungslosen Relaxation des angeregten Zustandes der Referenzsubstanz R via



Das ist eine unimolekulare Reaktion mit der Rate

$$\frac{dn_{\text{R}^*}(t')}{dt'} = -\frac{1}{\tau_{\text{R}^*}} n_{\text{R}^*}. \quad (3.9)$$

$n_{\text{R}^*}(t')$  Molzahl optisch angeregter Referenzmoleküle zum Zeitpunkt  $t'$   
 $\tau_{\text{R}^*}$  Relaxationszeit der angeregten Referenzmoleküle

Integration von Gl. 3.9 mit der Anfangsbedingung  $n_{\text{abs,R}} = n_{\text{R}^*}(t = 0)$  liefert

$$n_{\text{R}^*}(t) = n_{\text{abs,R}} \cdot \frac{1}{\tau_{\text{R}^*}} e^{-\frac{t}{\tau_{\text{R}^*}}}. \quad (3.10)$$

Das exponentielle Abklingen

$$w(t) \equiv \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.11)$$

wird die Impulsantwortfunktion genannt [150, 152, 153]. Im Abschn. 3.2.1 haben wir gesehen, daß die Signalamplitude aufgrund der Energieerhaltung proportional ist zur Zahl der relaxierenden Moleküle (Gl. 3.7). Damit sind auch ihre Änderungsgeschwindigkeiten proportional.

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{R}{n_{\text{abs,R}}} \frac{dn_{\text{R}^*}}{dt} \quad (3.12)$$

Unter Beachtung der Gln. 3.9, 3.10 und 3.11 folgt daraus der zeitliche Verlauf des Referenzsignals.<sup>6</sup>

$$R(t) = R \cdot w_R(t) \quad (3.13)$$

Das optoakustisch generierte Signal wird elektrisch gemessen und ist daher eine Faltung der Funktion der tatsächlichen Schallwelle  $R(t)$  mit der Transferfunktion  $Tf(t)$  der Meßapparatur [51].  $Tf(t)$  setzt sich zusammen aus den zeitabhängigen Funktionen für die Laserpulsform, für die Umwandlung der Schallwelle in ein elektrisches Signal, sowie für die angeschlossene Elektronik (Impedanzwandlung, Verstärkung, Aufzeichnung). Das aufgezeichnete elektrische Signal der Referenz  $Sig_R(t)$  folgt damit der Funktion

$$Sig_R(t) = \int_0^t Tf(t') \cdot R(t-t') dt' \equiv Tf(t) \star R(t). \quad (3.14)$$

Mit Gl. 3.13 wird daraus

$$Sig_R(t) = R \cdot Tf(t) \star w(t), \quad (3.15)$$

da sich die Faltung (symbolisiert durch  $\star$ ) nur über die zeitabhängigen Funktionen erstreckt. Die Referenz hat die Eigenschaft, die absorbierte Photonenenergie prompt und vollständig in Wärme umzuwandeln. "Prompt" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Lebenszeit  $\tau_R$  ihres angeregten Zustandes wesentlich kleiner ist als die Ansprechzeit  $\tau_{Tf}$  der Meßapparatur.<sup>7</sup> Mathematisch wirkt  $w(t)$  also als  $\delta$ -Funktion, so daß  $Tf(t) \star w(t)$  ununterscheidbar von  $Tf(t)$  ist

$$Tf(t) \star w(t) = Tf(t) \quad \text{für} \quad \tau_R \ll \tau_{Tf} \quad (3.16)$$

und Gl. 3.15 für die Referenz als einfaches Produkt geschrieben werden kann

$$Sig_R(t) = R \cdot Tf(t). \quad (3.17)$$

Diese Gl. besagt, daß das Signal der Referenzsubstanz (mit den beschriebenen Eigenschaften  $\alpha = 1$ ,  $\Delta V_c = 0$ ) die Transferfunktion der Meßapparatur bis auf einen Faktor wiedergibt. Sie bietet die Möglichkeit, neben den thermochemischen auch kinetische Parameter aus dem optoakustischen Signal einer Untersuchungssubstanz zu gewinnen.

Für die zu untersuchende Substanz  $S$  gelten die Gln. 3.11, 3.13 und 3.15 analog; es sind jedoch zwei wesentliche Unterschiede zu beachten:

- Der angeregte Zustand  $S^*$  könnte auf mehreren unterschiedlichen Wegen unter Bildung verschiedener Reaktionsprodukte relaxieren, wobei parallel und sequentiell ablaufende Reaktionen möglich sind (Abb. 3.2).
- Die zugehörigen Relaxationszeiten können größer sein als die Ansprechzeit der Meßapparatur ( $\tau_{S_i} > \tau_{Tf}$ ). Mit anderen Worten, die Reaktionsprodukte müssen nicht notwendig stabil sein im untersuchten Zeitfenster.

<sup>6</sup>Gl. 3.13 enthält eigentlich  $w_{R^*}(t)$ , da die Impulsantwortfunktion sich auf die Relaxation des angeregten Zustandes (mit  $\tau_{R^*}$ ) bezieht. Im folgenden spielt nur der Relaxationsprozeß eine Rolle, nicht jedoch die Unterscheidung der einzelnen Zustände, so daß aus Gründen der Vereinfachung der Index  $R$  benutzt wird.

<sup>7</sup>Das ist die eigentliche Bedeutung des Wortes "prompt", wie es in Abschn. 3.2.1 eingeführt wurde.

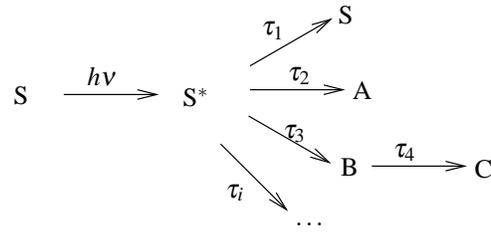


Abbildung 3.2.: Mögliche Zerfallskanäle des optisch angeregten Zustands  $S^*$  einer Substanz  $S$ . Im Beispiel dargestellt sind die Relaxation in den Grundzustand (1) konkurrierend mit den Photoreaktionen zu den Produkten A (2) bzw. B (3) und der Folgereaktion zu C (4) (sequentiell). Alle Kanäle können unterschiedliche Reaktionszeiten aufweisen ( $\tau_i$ ) und damit gemäß Gl. 3.20 die Form des gemessenen elektrischen Signals beeinflussen.

Im Prinzip sollte die Wärmefunktion, welche die Relaxation des angeregten Zustandes beschreibt, mit Hilfe des Entfaltungssatzes über die FOURIER-Transformierten von  $Sig_S(t)$  und  $Sig_R(t)$  ermittelt werden können. Das ist *a priori* jedoch nicht möglich [150, 168], was hauptsächlich auf die begrenzte Bandbreite der heute zur Verfügung stehenden Detektoren zurückzuführen ist. Die Wärmefunktion muß daher auf der Basis eines Modells gewählt werden. Für parallel verlaufende Reaktionen aus einem einzigen angeregten Zustand heraus wird der Ansatz

$$S(t) = \sum_i S_i \cdot w_i(t) \quad (3.18)$$

verwendet. ROTHBERG et al. [150] haben in einer ausführlichen Diskussion gezeigt, daß für die  $w_i(t)$  in Gl. 3.18 die Definition via Gl. 3.11 weiterhin anwendbar bleibt, obwohl sie streng nur für punktförmige Schallquellen und -detektoren gilt.

Aus den angeführten Gründen folgt aus der sinngemäßen Anwendung von Gl. 3.15 für die Untersuchungssubstanz

$$Sig_S(t) = Tf(t) \star \sum_i S_i \cdot w_i(t). \quad (3.19)$$

Mit den Gln. 3.17 und 3.11 wird daraus die Grundgleichung zur Analyse optoakustischer Signale:

$$Sig_S(t) = Sig_R(t) \star \sum_i \frac{S_i}{R} \cdot \frac{1}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (3.20)$$

Gl. 3.20 beschreibt die Entwicklung der Signale in Abhängigkeit von thermochemischen und kinetischen Daten parallel ablaufender photochemischer Reaktionen. In Verbindung mit Gl. 3.6 lassen sich die Parameter der Reaktionen durch Anwendung einer kombinierten Simulations-Fit-Analyse auf gemessene optoakustische Signale ermitteln [153]. Voraussetzung hierfür ist die Aufnahme des Signals einer Referenzsubstanz, um Einflüsse von Parametern der Meßapparatur ( $Tf(t)$ , Gl. 3.14 bzw.  $k_A$ , Gl. 3.6) auf die Signalform implizit zu eliminieren.

### 3.3. Analyse optoakustischer Signale

#### 3.3.1. Computergestützte Signalverarbeitung

Ziel der Datenanalyse ist zunächst, die Amplitudenverhältnisse  $S_i/R$  und die zugehörigen Relaxationszeiten  $\tau_i$  zu ermitteln. Diesem Zweck dient das Computerprogramm SOUNDANALYSIS 3000 (V1.12) der Firma Quantum Northwest Inc. Dieses Programm benutzt einen iterativen MARQUART-Algorithmus, basierend auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate<sup>8</sup> [153], um diejenigen  $S_i/R$  und  $\tau_i$  zu finden, die Gl. 3.20 für gemessene  $Sig_S(t)$  und  $Sig_R(t)$  am besten erfüllen. Den Verlauf der Analyse zeigt das Flußdiagramm Abb. 3.3.

SOUNDANALYSIS 3000 kann bis zu vier Relaxationsprozesse gleichzeitig und den Einfluß von Rauschen mit GAUSS-Verteilung berücksichtigen. Des Weiteren ist es dem Benutzer möglich, Verschiebungen der Referenz- und Proben-signale gegeneinander herauszufiltern. Zeitliche Verschiebungen können beispielsweise durch Triggerjitter hervorgerufen werden, Verschiebungen im Amplitudenbereich durch Hintergrundsignale.

Das Programm kommt insbesondere immer dann zum Einsatz, wenn - wie in der vorliegenden Arbeit - eine unbekannt Anzahl schallerzeugender Relaxationsprozesse untersucht werden soll. Aber selbst im Fall des Auftretens lediglich eines Relaxationsprozesses wird durch das Programm wegen der Berücksichtigung des gesamten Signalverlaufs ein zuverlässigerer Wert für  $S_i/R$  ermittelt, als es durch manuelle Auswertung der jeweiligen Amplituden möglich wäre.

#### 3.3.2. Ermittlung thermoelastischer Koeffizienten

Den Hauptanteil an einem Schallsignal, das durch den optoakustischen Effekt erzeugt wird, rufen thermische Volumenänderungen hervor (Gl. 3.1). Darauf beruhen neben der LIOAC viele (oft zeitaufgelöst durchgeführte) Untersuchungstechniken [31, 32], wie Photothermal Beam Deflection and Optical Detection [156], Thermal Lensing [148], Photothermal Transient Emission Radiometry [92] und Transient Grating [81]. Alle diese Techniken setzen voraus, daß die thermoelastischen Eigenschaften der Lösungen durch das Lösungsmittel festgelegt werden, während die optischen Eigenschaften die des zu untersuchenden gelösten Stoffes sein müssen. Daher ist für die quantitative Auswertung optoakustischer Signale die genaue Kenntnis des thermoelastischen Koeffizienten,  $C_p\rho/\beta$ , unabdingbare Voraussetzung. Für stark verdünnte wäßrige Lösungen kann der thermoelastische Koeffizient aus tabellierten Werten für  $C_p$ ,  $\rho$  und  $\beta$  von reinem Wasser [193] berechnet werden. Für wäßrige Lösungen mit  $\text{pH} = 1$  gelten diese Werte jedoch nicht mehr [96] und müssen daher in separaten Experimenten ermittelt werden [39]. Zu diesem Zweck werden Voruntersuchungen mit Hilfe der LIOAC für die kalorimetrische Referenz  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in den verschiedenen Lösungsmitteln (tridestilliertes Wasser bzw. eine wäßrige Lösung von  $\text{HClO}_4$  mit  $\text{pH} = 1$ ) durchgeführt. Die Amplituden der aufgenommenen Schallsignale gehorchen Gl. 3.7. Das Verhältnis der Amplituden enthält keinen apparativen Faktor mehr, wenn

---

<sup>8</sup>LSIR: Least Squares Iterative Reconvolution

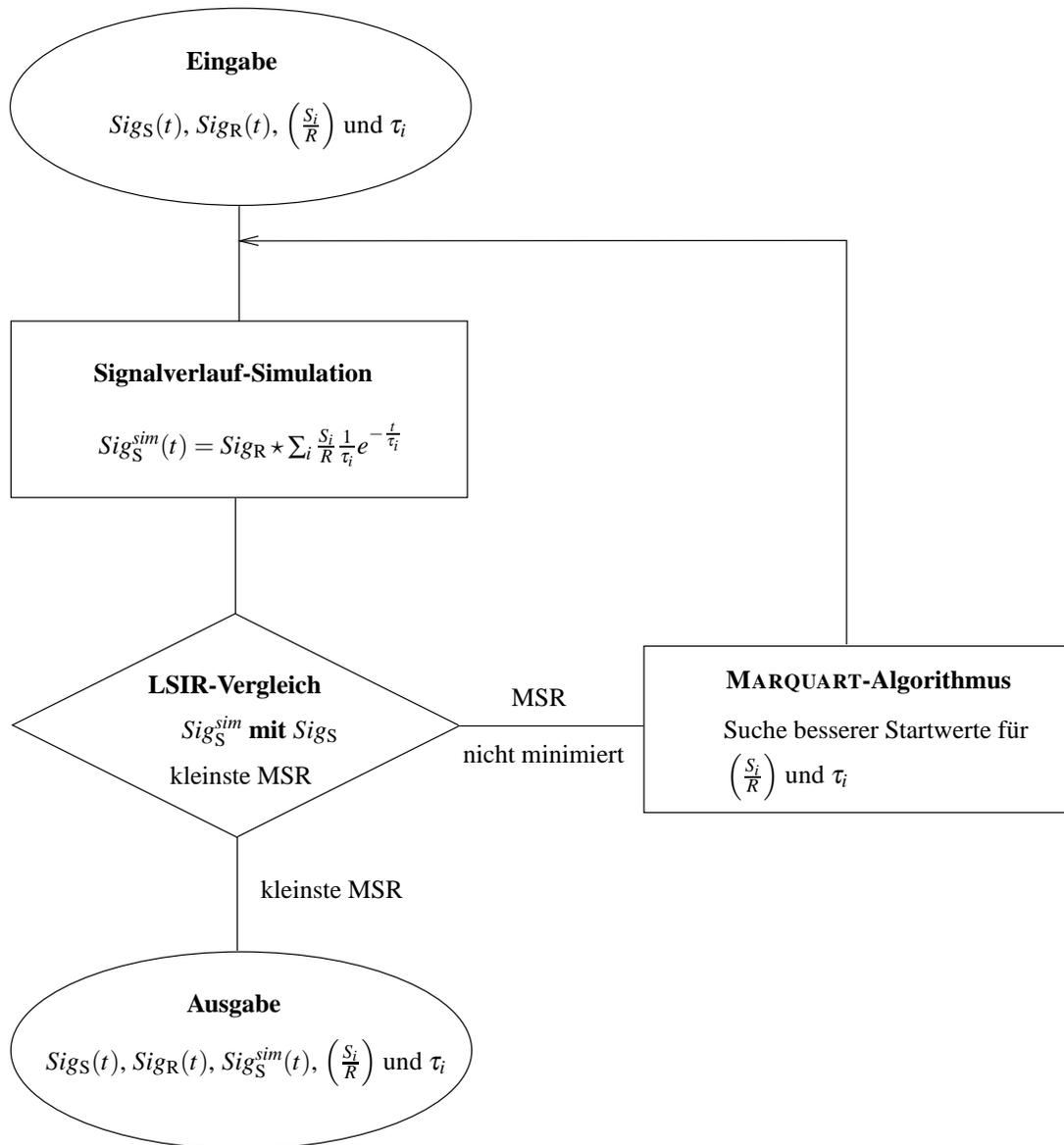


Abbildung 3.3.: Verlauf der Analyse der gemessenen Schallsignale zur Bestimmung von  $S_i/R$  und  $\tau_i$ .

LSIR: Least Squares Iterative Reconvolution (Entfaltungsanalyse).

MSR: Mean Squares Residuals (kleinste Fehlerquadrate).

Die Entscheidung, ob die kleinsten MSR und die beste Anpassung von  $Sig_S^{sim}$  an  $Sig_S$  erreicht wurden, muß manuell getroffen werden.

die Untersuchungen in derselben Apparatur durchgeführt werden.

$$\frac{R_{\text{pH}=1}}{R_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\left(\rho v_{\text{ak}}^2 \cdot n_{\text{abs}} E_a \cdot \frac{\beta}{C_p \rho}\right)_{\text{pH}=1}}{\left(\rho v_{\text{ak}}^2 \cdot n_{\text{abs}} E_a \cdot \frac{\beta}{C_p \rho}\right)_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.21)$$

Die Dichten von wäßrigen Lösungen mit  $\text{pH} = 1$  und reinem Wasser unterscheiden sich nur sehr wenig ( $<1\%$ , [53, 192]), was auch auf die Schallgeschwindigkeiten in den Lösungen zutrifft.<sup>9</sup> In Gl. 3.21 läßt sich also  $(\rho v_{\text{ak}}^2)_{\text{H}_2\text{O}} = (\rho v_{\text{ak}}^2)_{\text{pH}=1}$  setzen

$$\left(\frac{C_p \rho}{\beta}\right)_{\text{pH}=1} = \frac{\left(\frac{R}{n_{\text{abs}} E_a}\right)_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(\frac{R}{n_{\text{abs}} E_a}\right)_{\text{pH}=1}} \cdot \left(\frac{C_p \rho}{\beta}\right)_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3.22)$$

womit wir eine Bestimmungsgleichung für den thermoelastischen Koeffizienten angesäuerter Lösungen erhalten haben [96].

### 3.3.3. Ermittlung der Quantenausbeute

Als kalorimetrische Methode erlaubt die LIOAC die Ermittlung von Quantenausbeuten photochemischer Reaktionen unter Berücksichtigung der Wärmebilanz des untersuchten Systems. Einer optisch angeregten wäßrigen  $\text{TiO}_2$ -Suspension stehen lediglich zwei Relaxationswege offen<sup>10</sup>: die Umwandlung der optischen Anregungsenergie in Wärme und die Speicherung von Energie in Zuständen photoinduzierter Prozesse.<sup>11</sup> Ein Mol absorbiertes Photonen der Energie  $E_a$  erzeugt eine Wärmemenge  $\alpha E_a$  und eine Gesamtenthalpieänderung der Suspension, die sich aus den Enthalpieänderungen  $\Delta H_i^\circ$  von insgesamt  $i_{\text{max}}$  Photoreaktionen zusammensetzt, die wiederum jeweils mit der Quantenausbeute  $\Phi_i$  ablaufen.

$$E_a = \alpha E_a + \sum_i^{i_{\text{max}}} \Phi_i \Delta H_i^\circ \quad (3.23)$$

Zur Interpretation von Gl. 3.23 betrachten wir folgende drei Beispiele.

1. Es wird lediglich eine Photoreaktion initiiert ( $i_{\text{max}} = 1$ ). Dann läßt sich unmittelbar durch Umstellen der stark vereinfachten Gl. 3.23 auf die Quantenausbeute der Reaktion schließen, wenn durch LIOAC der Wert von  $\alpha$  unter Bezug auf das Referenzsignal ermittelt

<sup>9</sup>s. Kap. 5.1.2

<sup>10</sup>Lumineszenz tritt in wäßrigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen nicht auf.

<sup>11</sup>Der Terminus "photoinduzierter Prozeß" wird im folgenden synonym mit "Photoreaktion" verwendet. Er beinhaltet im System der  $\text{TiO}_2$ -Suspension alle Vorgänge, die mit Wärmefreisetzung oder -verbrauch verbunden sind, wie z. B. chemische Photoreaktionen durch Ladungstransfer an der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$ -Partikel/Wasser und Substrat, Relaxation angeregter Schwingungs-, Rotations- oder elektronischer Zustände, De- und Adsorption sowie den Aufbau von elektrischen Doppelschichten.

wird und ihre Reaktionsenthalpie bekannt ist:

$$\Phi_1 = (1 - \alpha) \frac{E_a}{\Delta H_1^\circ} \quad (3.24)$$

Die Photoreaktion kann endotherm, aber auch exotherm sein. Im endothermen Fall ist  $\Delta H_1^\circ > 0$ , und es liegt eine energiespeichernde, photosynthetische Reaktion vor, für die  $\alpha < 1$  gemessen wird. Im Fall  $\Delta H_1^\circ < 0$  läuft eine exotherme, photokatalytische Reaktion ab, für die  $\alpha > 1$  gemessen wird. Der Anteil der absorbierten Photonenenergie, der prompt in Wärme umgewandelt wird, kann also größer sein als die durch Photonenabsorption im System deponierte Energie!

Zur Ermittlung von  $\alpha$  werden die LIOAC-Signale der Probenlösung und einer Referenzlösung mit demselben thermoelastischen Koeffizienten in derselben Apparatur aufgenommen. Durch Beziehen von Gl. 3.6 auf Gl. 3.7 folgt mit der Definition

$$\Gamma \equiv \frac{S/n_{\text{abs,S}}}{R/n_{\text{abs,R}}} \quad (3.25)$$

für das Verhältnis der auf die jeweilige absorbierte Photonenzahl normierten Signalamplituden von Proben- zu Referenzlösung

$$\Gamma = \alpha + \frac{\Phi_c \Delta V_c}{E_a} \cdot \frac{C_p \rho}{\beta}, \quad (3.26)$$

so daß bei einer Auftragung von  $\Gamma$  über den thermoelastischen Koeffizienten der Wert von  $\alpha$  durch lineare Extrapolation auf  $\left(\frac{C_p \rho}{\beta}\right) = 0$  ermittelt werden kann. In wäßrigen Lösungen läßt sich der thermoelastische Koeffizient leicht durch eine Temperaturänderung variieren, da  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$  stark von der Temperatur abhängt (s. Kap. 5.1.2).

Zusätzlich ist die Berechnung von  $\Delta V_c$  aus der Steigung der Geraden möglich.

2. Es laufen mehrere Photoreaktionen ab, deren Produkte innerhalb des Zeitfensters der LIOAC stabil sind. Zur Berechnung der Quantenausbeute einer Photoreaktion aus dem zu messenden  $\alpha$  müssen die Quantenausbeuten aller anderen Photoreaktionen und alle Enthalpien bekannt sein.

$$\Phi_j = \left( 1 - \alpha - \sum_{i \neq j}^{i_{\text{max}}} \Phi_i \frac{\Delta H_i^\circ}{E_a} \right) \frac{E_a}{\Delta H_j^\circ} \quad (3.27)$$

Die Ermittlung von  $\alpha$  kann wie unter Punkt 1, Gl. 3.26 beschrieben erfolgen. Soll zusätzlich  $\Delta V_j$  berechnet werden, müssen wegen  $\Delta V_c = \sum_i^{i_{\text{max}}} \Delta V_i$  außerdem alle  $\Delta V_{i \neq j}$  bekannt sein.

3. Es laufen mehrere Photoreaktionen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab. Dies ist der allgemeine Fall, der bereits bei der Herleitung der Gl. 3.20 betrachtet wurde, die die zeitliche Entwicklung des optoakustischen Signals einer Substanz beschreibt. Obwohl dieser Fall eine höhere Komplexität besitzt als der unter Punkt 2 beschriebene, lassen sich

mit der Software SOUNDANALYSIS die  $\Gamma_i \equiv \frac{S_i}{R}$  und  $\tau_i$  aus Gl. 3.20 von bis zu vier verschiedenen Photoreaktionen numerisch ermitteln. In Verbindung mit der unter Punkt 1 beschriebenen Auswertung folgen daraus die  $\alpha_i$  und schließlich die Quantenausbeuten der Photoreaktionen. Näheres in Abschn. 4.4.2.