

Kapitel 3

Photoakustische Kalorimetrie

Die Erkenntnis, daß Moleküle nach der Absorption von Licht Schall produzieren, geht auf Alexander Graham Bell zurück. Im Jahr 1880 fokussierte er Sonnenlicht, das durch einen mechanischen Unterbrecher geleitet wurde, auf eine Probe in einer Meßzelle. Durch ein Rohr, dessen Ende mit der Meßzelle verbunden war, hörte er Schallsignale, die der Frequenz des Choppers entsprachen. Dieses Phänomen wird photoakustischer oder auch optoakustischer Effekt genannt [20].

Bei photothermischen und photoakustischen Methoden werden Wärmeänderungen bzw. Volumenänderungen detektiert. Im weiteren Sinne können darunter auch akustische Wellen oder andere thermoelastische Effekte verstanden werden, die in einem Medium durch Wechselwirkung mit Strahlung jeglicher Frequenz auftreten. Es gibt einige zur photoakustischen Kalorimetrie verwandte Methoden, die im Wesentlichen auf eine Brechungsindexänderung zurückzuführen sind. Einige Übersichtsartikel behandeln das Prinzip und die Anwendung der unterschiedlichen Methoden [10, 11, 70, 87].

Der photoakustische Effekt kann genutzt werden, um die Dynamik von lichtinduzierten Enthalpie- und Volumenveränderungen zu untersuchen. Im Gegensatz zur Fluoreszenzspektroskopie oder Absorptionsspektroskopie wird bei der photoakustischen Kalorimetrie die *komplementäre* Wärmeproduktion bei der strahlungslosen Relaxation eines optisch angeregten Zustandes in den Grundzustand zur Informationsgewinnung genutzt. Die photoakustische Kalorimetrie eignet sich daher besonders zur Untersuchung von Systemen, die mit optischen Methoden nur schwer zugänglich sind wie beispielsweise nicht fluoreszierende Substanzen oder trübe Lösungen. Bei der zeitaufgelösten optoakustischen Kalorimetrie wird zur Anregung der Systeme ein kurzer Lichtpuls verwendet. Meist wird ein Laser

mit einer Pulsdauer von wenigen Nanosekunden benutzt. Daraus leitet sich die Bezeichnung LIOAC (**l**aser **i**nduced **o**pto **a**coustic **c**alorimetry) für diese Untersuchungsmethode ab [10].

3.1 Signalentstehung

Nach der Absorption von Licht können verschiedene Phänomene beobachtet werden (Abbildung 3.1). Die von einem System absorbierte Lichtenergie E_a kann

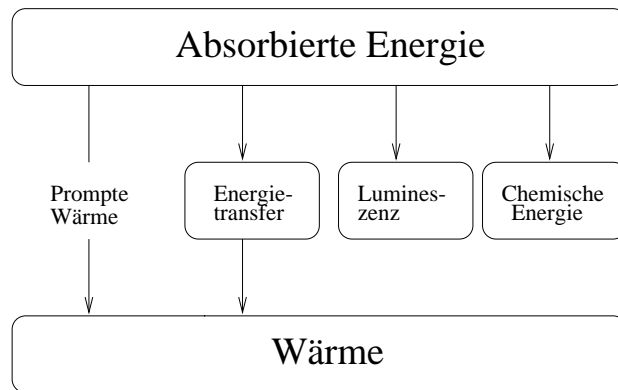


Abbildung 3.1: Mögliche Deaktivierungswege nach der Lichtabsorption. Die absorbierte Lichtenergie kann z.B. in chemischen Produkten gespeichert (Chemische Energie) oder in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz abgegeben werden. Möglich ist auch die Energieübertragung an andere Reaktionspartner. Oft wird ein Teil der absorbierten Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben. Die Wärmeproduktion kann schnell (prompte Wärme) beispielsweise durch *innere Konversion* oder auch verzögert als Nebenprodukt der anderen Prozesse entstehen.

zum Beispiel in Form chemischer Energie in Produkten einer Photoreaktion gespeichert werden. Sie kann auch an andere Reaktionspartner übertragen oder in Form von Fluoreszenz wieder nach außen abgegeben werden. Meist wird auch direkt oder über Zwischenprozesse Wärme an die Umgebung abgegeben. Nach dem Energieerhaltungssatz muß gelten, daß die Summe dieser Energien gleich der absorbierten Energie ist [8, 10]:

$$E_a = \varphi_s E_s + \varphi_f E_f + \varphi_t E_t + \alpha E_a \quad (3.1)$$

E_a : absorbierte molare Energie: $E_a = N_A h \nu_e$ (N_A : Avogadrozahl, h : Planckkonstante, ν_e : Anregungsfrequenz).

φ_s : Quantenausbeute für Energiespeicherung

E_s : gespeicherte molare Energie

φ_f : Fluoreszenzquantenausbeute

E_f : Molare Energie des fluoreszierenden Zustandes

φ_t : Quantenausbeute für Energietransfer

E_t : übertragene molare Energie

α : Teil der Energie, der im Zeitintervall der Messung in Wärme umgesetzt wird.

Zur Entstehung einer lichtinduzierten Schallwelle in einem absorbierenden Medium tragen sowohl eine **thermische Expansion** ΔV_{th} (beispielweise als Folge des letzten Terms (αE_a) in Gleichung 3.1) als auch eine **Änderung der molekularen Struktur** des Systems ΔV_{con} bei [72]. Wird eine chemische Reaktion in Lösung durch die Absorption von Licht ausgelöst, übertragen die Moleküle bei der Reaktion ihre überschüssige innere Energie auf das Lösungsmittel. Dieser plötzliche Zuwachs an innerer Energie für das Lösungsmittel führt zu einer Volumenvergrößerung und damit zu einer Schallwelle, die sich durch das Medium fortpflanzt. Die Amplitude der Schallwelle ist der freigesetzten Wärmeenergie direkt proportional. Die Zu- oder Abnahme des partiellen Molvolumens der an der Reaktion beteiligten Edukte und Produkte führt ebenfalls zu Schallwellen. Eine derartige Volumenänderung kann als Folge der Spaltung einer kovalenten Bindung (Volumenzunahme) oder der Bildung von geladenen Teilchen, die eine Elektrokontraktion des umgebenden Lösungsmittels verursachen (Volumenabnahme), auftreten. Die Gesamtamplitude S der Schallwelle ist proportional zu der Summe der Volumenbeiträge [72]:

$$S = k \cdot (\Delta V_{th} + \Delta V_{con}) \quad (3.2)$$

Die Konstante k in Gleichung 3.2 wird durch die Empfindlichkeit der Meßanordnung bestimmt. Der Beitrag ΔV_{con} einer molekularen Volumenänderung kann in

molaren Größen ausgedrückt werden [16]:

$$\Delta V_{con} = \frac{N_{abs}}{N_A} \varphi_c \Delta V_c = n \varphi_c \Delta V_c \quad (3.3)$$

N_{abs} : Anzahl absorbierter Photonen

φ_c : Quantenausbeute für die Reaktion, die zu einer Volumenänderung führt

ΔV_c : molare Volumenänderung

n : Molzahl absorbierter Photonen.

Der thermische Volumenbeitrag ΔV_{th} berechnet sich nach Gleichung 3.4 [10].

$$\Delta V_{th} = \frac{\alpha E_{abs} \beta}{C_p \varrho} = \frac{\alpha n E_a \beta}{C_p \varrho} \quad (3.4)$$

E_{abs} : absorbierte Energie

β : thermischer Expansionskoeffizient

C_p : Wärmekapazität

ϱ : Dichte.

In wäßrigen Lösungen ist der thermische Expansionskoeffizient β temperaturabhängig und nähert sich für Wasser nahe 4 °C dem Wert Null (Abbildung 3.2)[93]. Dagegen ist ΔV_{con} in einem begrenzten Bereich temperaturunabhängig, so daß sich die beiden Volumenbeiträge separieren lassen [72]. Die Trennung der beiden Volumenbeiträge erfordert eine Referenzsubstanz, die folgende Eigenschaften besitzen muß: Die Referenzsubstanz soll alle absorbierte Energie (bzw. einen genau bekannten Anteil) sofort, das heißt innerhalb der Integrationszeit der Messung, in Wärme umsetzen. Für eine derartige Substanz soll in den Gleichungen 3.1 und 3.2 also gelten: $\varphi_s = \varphi_f = \varphi_t = 0$ und $\alpha = 1, \Delta V_{con} = 0$. Die Signalamplitude R der Referenzsubstanz ist dann gegeben durch

$$R = k \frac{E_{abs} \beta}{C_p \varrho} = k \frac{n E_a \beta}{C_p \varrho}. \quad (3.5)$$

Für eine Substanz, bei der sowohl thermische als auch nicht-thermische Volumenänderungen auftreten, ergibt sich aus Gleichung 3.2, 3.3 und 3.5

$$S = k \left(\frac{n E_a \alpha \beta}{C_p \varrho} + n \varphi_c \Delta V_c \right). \quad (3.6)$$

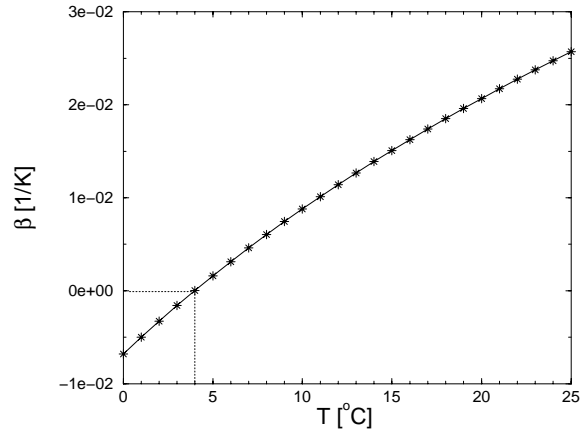


Abbildung 3.2: Thermischer Expansionskoeffizient β von Wasser im Temperaturbereich 0°C bis 25°C nach [93]. Die Temperaturabhängigkeit von β kann genutzt werden, um die Größe $C_p \varrho / \beta$ in Gleichung 3.7 zu variieren.

Aus Gleichung 3.5 und 3.6 folgt

$$\frac{S/n^S}{R/n^R} = \alpha + \frac{\varphi_c \Delta V_c}{E_a} \cdot \frac{C_p \varrho}{\beta} \quad (3.7)$$

n^S : Molzahl absorbiertes Photonen der Untersuchungssubstanz

n^R : Molzahl absorbiertes Photonen der Referenzsubstanz,

so daß bei einer Auftragung von $(S/n^S)/(R/n^R)$ gegen $C_p \varrho / \beta$ aus dem Ordinatenachsenabschnitt α erhalten werden kann und aus der Steigung der Geraden ΔV_c berechnet werden kann, sofern die Quantenausbeute φ_c für den Prozeß bekannt ist. Eine positive Geradensteigung zeigt eine Volumenzunahme und eine negative Steigung eine Volumenabnahme der lichtinduzierten Reaktion an. Wird α in Gleichung 3.7 durch Umformen von Gleichung 3.1 ersetzt, ergibt sich

$$\frac{S/n^S}{R/n^R} - \frac{\varphi_c \Delta V_c}{E_a} \cdot \frac{C_p \varrho}{\beta} = 1 - \sum_i \varphi_i \frac{E_i}{E_a}, \quad (3.8)$$

wobei φ_i die Quantenausbeuten und E_i die molaren Energien der beteiligten Prozesse darstellen. In Gleichung 3.8 kommt der komplementäre Charakter von LIOAC im Vergleich zu optischen Untersuchungsmethoden deutlich zum Ausdruck. Die linke Seite von Gleichung 3.8 wird im photoakustischen Experiment gemessen und läßt Rückschlüsse auf Größen zu (rechte Seite von Gleichung 3.8), die üblicherweise mit optischen Meßmethoden bestimmt werden.

3.2 Signalaufzeichnung

Bei der zeitaufgelösten photoakustischen Kalorimetrie wird zur Stimulation der Systeme ein kurzer Lichtpuls (meist ein Laserpuls mit einer Halbwertsbreite von wenigen Nanosekunden) verwendet und das transiente photoakustische Signal in der Zeitdomäne registriert und analysiert. Als Detektoren zur Aufnahme der photoakustischen Transienten werden piezoelektrische Meßwertwandler, sogenannte Transducer, verwendet. Diese bestehen aus piezoelektrischen Kristallen wie Bleizirkonat/Bleititanat (PZT) oder piezoelektrischen Folien aus Polyvinylidendifluorid (PVF₂). Die Wandler erzeugen eine elektrische Spannung S . Die Spannungssignale werden verstärkt und mit einem Oszilloskop zur Signalverarbeitung gespeichert. Die Geometrie des Experiments ist in der Regel eine 90°-Anordnung wie in Abbildung 3.3. Eine akustische Zylinderwelle bildet sich nur aus, wenn die

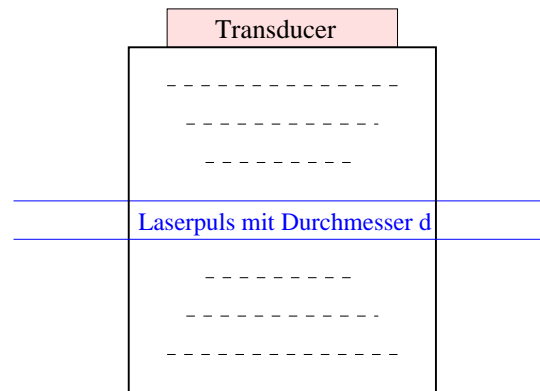


Abbildung 3.3: Schema zur Entstehung einer akustischen Zylinderwelle nach der Absorption eines Laserpulses in einer 90°-Anordnung bei schwacher Absorption.

Optische Dichte A klein ist, d.h. es muß gelten

$$A = \epsilon cl \ll 1 \quad (3.9)$$

ϵ : Extinktionskoeffizient

c : Konzentration der Lösung

l : Schichtdicke.

Die breitbandigen PVF₂-Filme können nicht nur die Amplitude der Schallwelle sondern auch deren zeitlichen Verlauf aufnehmen. Aus der Amplitude kann auf

die Energetik und eventuelle nichtthermische Volumenänderungen und aus dem zeitlichen Verlauf des Schallsignals kann auf die Kinetik der photochemischen Reaktion bzw. der strahlungslosen Rekombination geschlossen werden.

3.3 Signalverarbeitung

Das zeitabhängige photoakustische Signal $S(t)$ ist die Faltung des tatsächlichen Schallsignals $h(t)$ mit der Detektorfunktion $T(t)$ [21], die sich aus dem Laserstrahlprofil und der Ansprechzeit des Detektors sowie der Elektronik zusammensetzt:

$$S(t) = \int_0^t T(t')h(t-t') dt' = T(t) * h(t) \quad (3.10)$$

$S(t)$: Gemessenes Schallsignal

$T(t)$: Detektorfunktion

$h(t)$: Tatsächliches Schallsignal

*: Symbol für Faltung

Das Schallsignal $h(t)$ ist proportional zur Wärmeproduktionsrate und wird hier kurz als *Wärmefunktion* oder tatsächliches Schallsignal bezeichnet (vgl. Gleichung 3.14).¹ Die Detektorfunktion $T(t)$ läßt sich erhalten, indem das photoakustische Signal einer Referenzsubstanz $R(t)$ registriert wird. Die Referenzsubstanz muß die Eigenschaft besitzen, alle absorbierte Energie innerhalb sehr kurzer Zeit in Form von Wärme abzugeben (vgl. Abschnitt 3.1). Das tatsächliche Schallsignal $h(t)$ der Referenzsubstanz soll also einer Diracschen Deltafunktion gleichen. In diesem Fall gilt $T(t) = R(t)$ und es folgt:

$$S(t) = R(t) * h(t) \quad (3.11)$$

Der naheliegende Weg, die gesuchte Funktion $h(t)$ zu erhalten, wäre eine Entfaltungsspeziedur mittels des Entfaltungssatzes

$$F(S(t)) = F(R(t) * h(t)) = F(R(t)) \cdot F(h(t)), \quad (3.12)$$

¹Im Anhang A.1 (Seite 151) wird der Zusammenhang zwischen der Wärmeproduktionsrate und dem meßbaren Schallsignal $S(t)$ näher erläutert.

wobei die Funktion F für die Fouriertransformation steht [73]. Die Funktion $h(t)$ ließe sich dann aus der inversen Fouriertransformation IF gewinnen:

$$h(t) = IF \left(\frac{F(S(t))}{F(R(t))} \right) \quad (3.13)$$

Es hat sich jedoch gezeigt, daß die zugrundeliegende Wärmefunktion $h(t)$ auf diese Weise nicht zu ermitteln ist. Eine Entfaltungsanalyse nach Gleichung 3.13 ist in Abbildung 4.9 auf Seite 45 dargestellt. Eine erfolgreichere Analyseverfahren besteht darin, für $h(t)$ eine Annahme zu machen, damit das Faltungsprodukt $R(t) * h(t)$ zu berechnen und mit der experimentellen Kurve $S(t)$ zu vergleichen [76, 77]. Die Annahme besteht darin, von Wärmeproduktionsraten 1. Ordnung auszugehen und $h(t)$ als Summe von Exponentialfunktionen wie in Gleichung 3.14 anzusetzen.

$$h(t) = \sum_i \frac{\Phi_i}{\tau_i} \exp \left(-\frac{t}{\tau_i} \right) \quad (3.14)$$

Φ_i/τ_i : Amplitudenbeitrag der i-ten Komponente zur Zeit $t = 0$

τ_i : Relaxationszeit des i-ten Wärmebeitrags

Durch einen Algorithmus, der auf einer Methode der kleinsten Quadrate (*iterative non-linear least-squares*) basiert, werden die Parameter Φ_i und τ_i so bestimmt, daß eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen der Messung $S(t)$ und der Simulation $R(t) * h(t)$ besteht [75]. Das verwendete Computerprogramm (Sound Analysis 3000 TM, Quantum Northwest Inc.) gestattet es, bis zu 4 sequentielle oder konkurrierende Wärmeprozesse zu analysieren. Die Güte der Anpassung wird anhand der Residuen und der Autokorrelation dieser Residuen überprüft. Die Residuen r_k sollen möglichst klein sein und im Meßfenster lediglich statistische Schwankungen aufweisen. Die Anforderung, die an die Autokorrelationsfunktion gestellt wird, wird aus deren numerischer Bildung in Gleichung 3.15 ersichtlich.

$$autocorr(r, r)_j = \frac{1}{N-1} \sum_{k=0}^{N-1} \frac{r_{j+k} r_k}{r_k r_k} \quad (3.15)$$

k : Laufindex

j : Index für Kanalnummer auf der Zeitachse

N : Gesamtzahl der Kanäle.

Für $j = 0$ (\equiv Zeit $t = 0$) ist die Autokorrelation der Residuen Eins. Für $j \neq 0$ (\equiv Zeit $t \neq 0$) sollte sich in der Summe annähernd Null ergeben, sofern die Residuen r_k statistisch um Null verteilt sind. Die Autokorrelation der Residuen soll schnell von dem Wert Eins abfallen und für $t > 0$ statistisch um Null schwanken. Ein Beispiel für die beschriebenen Analyse Kriterien zeigt Abbildung 4.5 auf Seite 41.

3.4 Interpretation der Analyseergebnisse

Die Parameter Φ_i und τ_i haben im Abschnitt 3.3 lediglich eine mathematische Bedeutung erhalten. Welche physikalischen oder chemischen Prozesse ihnen zugrunde liegen, muß anhand von bereits vorliegenden Erkenntnissen zum jeweiligen System erschlossen werden. Der Parameter τ kann beispielweise für die mittlere Lebensdauer eines Triplettzustands stehen oder für die Relaxationszeit, in der ein angeregter Schwingungszustand in den Grundzustand übergeht. Der zugehörige Φ -Wert wäre ein Maß für die Wärmeabgabe bei der Inneren Umwandlung. Ist dagegen eine chemische Reaktion die Ursache des photoakustischen Signals, würde man eher von der Geschwindigkeitskonstanten $k = 1/\tau$ sprechen, mit der die Reaktion abläuft und Φ wäre ein Maß für die Reaktionsenthalpie. Falls das Schallsignal $h(t)$ rein thermischer Natur ist (kein Volumenbeitrag aufgrund der Änderung der molekularen Struktur des Systems), können die Fitparameter Φ_i als Wärmeamplituden betrachtet werden. Die Summe der einzelnen Wärmebeiträge ergibt dann den Teil α der absorbierten Energie, der im Zeitintervall der Messung in Form von Wärme entsteht.

$$\int_0^{\infty} h(t) dt = \int_0^{\infty} \sum_i \frac{\Phi_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) dt = \sum_i \Phi_i \equiv \alpha. \quad (3.16)$$

Falls $\sum_i \Phi_i = 1 \equiv \alpha$ gilt, kann eine wichtige Schlußfolgerung gezogen werden. In diesem Fall wird nach der Lichtabsorption keine Energie gespeichert. Ebenso ist es nicht möglich, daß Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder ein Energietransfer auftritt, da diese Beiträge mit positivem Vorzeichen in den Energieerhaltungssatz 3.1 eingehen.

3.5 Wärmeentwicklung an Halbleiterkolloiden

Die photoakustische Kalorimetrie wurde bislang hauptsächlich auf Moleküle in Lösung angewendet. Die Theorien, die zu dieser Untersuchungsmethode entwickelt wurden, lassen sich auf Halbleiterkolloide übertragen. Auch an Halbleiterkolloiden entsteht nach der Lichtabsorption Wärme (Abbildung 3.4). Die

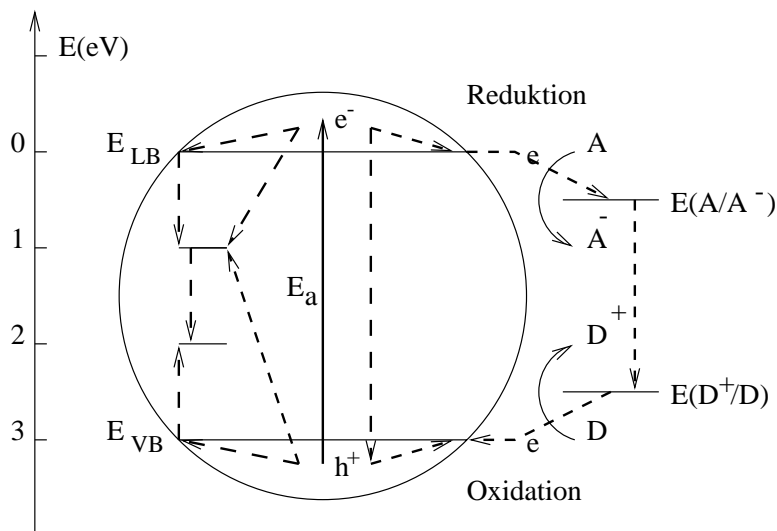


Abbildung 3.4: Mögliche Deaktivierungswege an TiO_2 Halbleiterkolloiden, die zu Wärme führen. Die durch Lichtabsorption gebildeten Elektron-Loch-Paare können rekombinieren. Die dadurch freiwerdende Energie wird in Form von Wärme an das Lösungsmittel abgegeben. Das gleiche gilt bei der Rekombination über Haftstellen. Auch bei Redoxreaktionen kann Wärme entstehen. Alle gestrichelt eingezeichneten Wege können zur Wärmeproduktion und damit zu einem Schallsignal beitragen.

gebildeten Elektron-Loch-Paare können direkt oder auch über Zwischenbandzustände rekombinieren. Die dadurch freiwerdende Energie wird in Form von Wärme an das umliegende Lösungsmittel abgegeben². Auch bei lichtinduzierten Redoxreaktionen kann Wärme entstehen. In Abbildung 3.4 können alle gestrichelt eingezeichneten Wege zur Wärmeproduktion beitragen. Diese entsprechen

²Zur Frage, wie schnell die entstandene Wärme an das Lösungsmittel abgegeben wird und ob ein Teil im Kolloid verbleibt und zu dessen Ausdehnung führt, werden im Anhang A.2 (Seite 156) Abschätzungen gezeigt, die für eine vollständige und schnelle Wärmeabgabe an das Lösungsmittel sprechen.

dem Term αE_a im Energieerhaltungssatz 3.1. Anhand eines Modells wie in Abbildung 3.4 müßten dann die gemessenen Wärmeprozesse zugeordnet werden. Die Zeit für die Schwingungsrelaxation und die Innere Umwandlung bei molekularen Systemen beträgt etwa 10^{-12} s [6, 34, 46, 90]. Die Zeiten für die Primärprozesse an TiO_2 -Kolloiden, die in den Gleichungen 2.12-2.18 angegeben sind, sind größer. Die Primärprozesse an TiO_2 -Kolloiden sollten sich also durch den Vergleich mit einer Referenzsubstanz bestimmen lassen, sofern es die zeitliche Auflösung der Meßapparatur zuläßt.

3.6 Fazit

Die zeitaufgelöste photoakustische Kalorimetrie (LIOAC) ist eine Untersuchungsmethode, die sich speziell für Systeme eignet, die mit konventionellen optischen Meßmethoden nur schwer zugänglich sind. Mit LIOAC werden Volumenänderungen thermischer und nicht-thermischer Natur detektiert. Sie läßt Rückschlüsse auf die Kinetik und Energetik photophysikalischer und photochemischer Prozesse zu. Entscheidend für die erfolgreiche Analyse eines transienten photoakustischen Signals ist der Vergleich mit einer Referenzsubstanz und die Interpretation anhand eines Modells, das die Ursache der Wärmeproduktion beschreibt. Für den Fall, daß sich bei der Analyse $\sum_i \Phi_i = 1$ ergibt, kann die Aussage getroffen werden, daß die optische Anregungsenergie innerhalb des Beobachtungszeitraums (wenige μs) vollständig in Wärme umgewandelt wird. Da an Halbleiterkolloiden nach der Lichtabsorption Wärmeentwicklung zu erwarten ist, sollte sich LIOAC zur Untersuchung dieser Systeme eignen.

