

Kapitel 4

Experimentelle Realisierung

4.1 Versuchsaufbau

Ein Schema des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 4.1 skizziert. Ein Nd:YAG

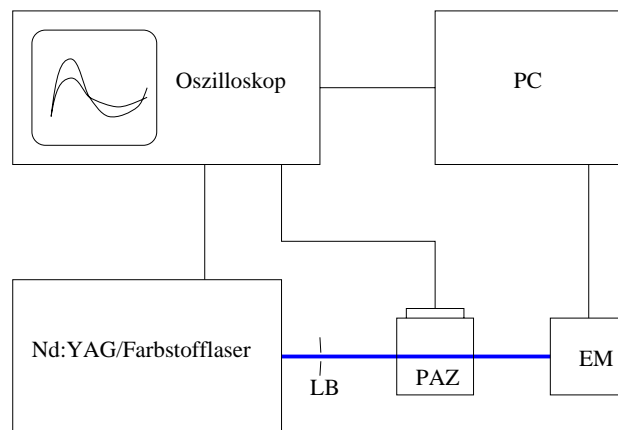


Abbildung 4.1: Schema des Versuchsaufbaus. LB: Lochblende, PAZ: Photoakustische Zelle, EM: Energimeter, PC: Personal Computer.

gepumpter Farbstofflaser (Integra, Laser Analytical Systems, Berlin-Stahnsdorf) wird benutzt, um die zu untersuchenden Substanzen in der Photoakustischen Zelle (PAZ) anzuregen. Die maximale Repetitionsrate des Lasers beträgt 10 Hz. Um den Substanzen genügend Zeit zu geben in den Ausgangszustand zu relaxieren, wurde typischerweise bei einer Repetitionsrate von 1 Hz gearbeitet. Die zeitliche Länge eines Laserpulses beträgt 6 ns. Die Grundwellenlänge des Nd:YAG Lasers (1064 nm) wird durch einen Frequenzverdopplerkristall halbiert. Außer

dieser SHG-Einheit (second harmonic generator) besteht die Möglichkeit der Frequenzverdreifung durch eine THG-Einheit (third harmonic generator). Dabei werden durch Frequenzmischung mit der Grundwellenlänge Laserpulse mit einer Wellenlänge von 355 nm erzeugt [29]. Bei den Experimenten, bei denen Benzophenon untersucht wurde, wurde mit dieser Wellenlänge (355 nm) gearbeitet. Bei den Untersuchungen der TiO₂ Kolloide wurde der Farbstofflaser eingesetzt und mit einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt. Als Farbstoff wurde Pyridin 1 (Radiant Dyes Laser & Accessories GmbH, Wermelskirchen) verwendet. Dieser Farbstoff hat ein Emissionsmaximum bei 698 nm. Die Emissionswellenlänge kann um dieses Maximum um etwa ± 20 nm variiert werden. Das vom Farbstofflaser emittierte Licht wird durch einen weiteren Frequenzverdopplerkristall geleitet. Die Grundwellenlänge des Farbstofflasers wird durch einen UG 11-Filter, dessen Transmission bei 700 nm kleiner als 1% und bei 350 nm etwa 80 % ist, gefiltert. Die Referenz- und Untersuchungssubstanzen wurden mit Laserlicht im Bereich 344 nm - 350 nm stimuliert. Durch eine Lochblende (0,7 mm - 2 mm Durchmesser) wird ein homogener Bereich des Laserstrahlquerschnitts selektiert, so daß in der Photoakustischen Zelle ein zylinderförmiges Anregungsvolumen entsteht (vgl. Abbildung 3.3). Das Anregungsvolumen V^A berechnet sich aus dem Laserstrahlradius r und der Absorptionslänge l nach Gleichung 4.1.

$$V^A = \pi r^2 l \quad (4.1)$$

V^A : Anregungsvolumen

r : Laserstrahlradius

l : Absorptionslänge ($l = 1$ cm)

In den meisten Experimenten betrug der Laserstrahlradius 0,35 mm. Daraus berechnet sich ein typisches Anregungsvolumen zu

$$V^A = 3,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 = 3,85 \mu\text{l} \quad (4.2)$$

Die Photoakustische Zelle (PAZ) besteht aus einer 1x1 cm² Standardquarzglasküvette (Hellma), an die auf einer Seite (in Abbildung 4.1 oben) der Schallempfänger (eine piezoelektrische Folie aus Polyvinylidendifluorid, 28 μm Dicke) durch eine Feder angepresst wird. An den anderen drei Seiten sind Peltierelemente zur Temperierung der Küvette angebracht. Der Stromfluß durch die Peltierelemente (1,5 A bei 3,2 V) wird durch einen Temperaturregler (LTR 3500 HEJU Juchheim

Solingen) geregelt, dessen Temperaturfühler (Pt 100) sich direkt über dem Anregungsvolumen befindet. Eine Konstruktionszeichnung der Photoakustischen Zelle ist in Abbildung A.1 im Anhang auf Seite 158 dargestellt.

Die photoakustischen Transienten werden mit einem Impedanzwandler (Abbildung A.2 Seite 159) und einem Verstärker (10 MHz, Abbildung A.3 Seite 159) 100-fach verstärkt und mit einem digitalen Speicheroszilloskop (Lecroy 9400 A, 175 MHz) aufgezeichnet. Durch Strahlteiler kann ein Teil des Lichtes ausgekoppelt und zur Energiebestimmung bzw. zur Stimulation einer Photodiode benutzt werden. Die Laserenergie (typisch 10 - 100 μJ) wird mittels eines Energiemeters (Gentec 100 A) bestimmt, dessen Ausgangssignal 10-fach verstärkt wird (Abbildung A.4 Seite 160). Die Molzahl absorbiertes Photonen ist gegeben durch

$$n = \frac{E_{abs}\lambda}{N_A V^A h c} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \quad (4.3)$$

und beträgt in einem typischen Experiment ($E_{abs} = 100 \mu\text{J}$, $\lambda = 350 \text{ nm}$, $V^A = 3,85 \mu\text{l}$)

$$n = 76 \mu\text{M}. \quad (4.4)$$

Das Oszilloskop und das Energiemeter (EM) werden durch eine Photodiode oder wahlweise durch einen TTL-Impuls des Lasers getriggert. Durch die Strahlteiler geht ein Teil (ca. 50 %) der Lichtenergie verloren. In Fällen, in denen dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis der Transienten zu klein wurde, wurde auf Strahlteiler verzichtet und das Energiemeter, wie in Abbildung 4.1, direkt hinter der Photoakustischen Zelle positioniert. Dadurch wird erreicht, daß den Proben in der Photoakustischen Zelle die volle Lichtenergie zur Verfügung steht. Das durch sie transmittierte Licht ist ausreichend zur Energiebestimmung mit dem Energiemeter. Die Signalverarbeitung erfolgt mittels einer Software (Sound Analysis 3000TM, Quantum Northwest Inc.) auf einem Personal Computer (PC).

4.2 Vorgehensweise

Für jede zu untersuchende Probe muß zuerst eine geeignete kalorimetrische Referenzsubstanz ermittelt werden. Berücksichtigt werden muß dabei der gewünschte Wellenlängenbereich und das Lösungsmittel. Einige in Frage kommende Referenzsubstanzen sind [10] entnommen und in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Damit von der Untersuchungssubstanz gleich viel Licht absorbiert wird wie von der Referenzsubstanz, muß die Optische Dichte A beider Substanzen bei der ver-

Wellenlänge [nm]	Lösungsmittel	Referenzsubstanz
300-550	organisch	Ferrocen
355	CH ₃ CN/H ₂ O	Benzophenon+KI
355	H ₂ O/Ethanol	K ₂ Cr ₂ O ₇
365	Wasser	FeCl ₃

Tabelle 4.1: Referenzsubstanzen für LIOAC nach [10].

wendeten Wellenlänge gleich sein. Dies kann dadurch realisiert werden, daß bei gegebener Wellenlänge die Konzentration der Referenzlösung derart angepaßt wird, daß ihre Extinktion gleich derjenigen der Untersuchungslösung ist. Ein einfacherer und eleganterer Weg ist es, bei der Wellenlänge anzuregen, bei der sich die Extinktionskurven der beiden Lösungen schneiden. Damit die Bedingung in Gleichung 3.9 erfüllt wird, sollte die Extinktion zwischen 0 und 1 gewählt werden.

Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern wird, über 100 - 500 Einzelmessungen gemittelt. Entscheidend ist, daß alle Transienten (sowohl die der Referenz als auch diejenigen der Untersuchungsubstanz) bei exakt den gleichen äußeren Bedingungen aufgezeichnet werden. Das heißt, während einer Meßreihe darf keiner der folgenden Parameter verändert werden: Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur, Laserstrahldurchmesser, Position des Laserstrahls, Laserstrahlprofil, Triggersignal, Photonendichte.

Zur Signalverarbeitung werden die photoakustischen Transienten auf das Maximum des Signals der Referenzsubstanz und die absorbierte Lichtenergie normiert und in ein Format überführt, das von Sound Analysis 3000TM eingelesen werden kann.

4.3 Sound Analysis 3000TM

4.3.1 Merkmale

Das Auswerteprogramm Sound Analysis 3000TM hat folgende Möglichkeiten:

- Berechnung von bis zu 4 sequentiellen oder konkurrierenden exponentiellen wärmeliefernden Prozessen.

- Simulation von bis zu 4 sequentiellen oder konkurrierenden exponentiellen wärmeliefernden Prozessen.
- Benutzerdefinierte Startvorgaben mit der Option, einzelne Fitparameter zu fixieren.
- Suche nach horizontalen (shift) und vertikalen (background) Verschiebungen der Transienten gegeneinander.

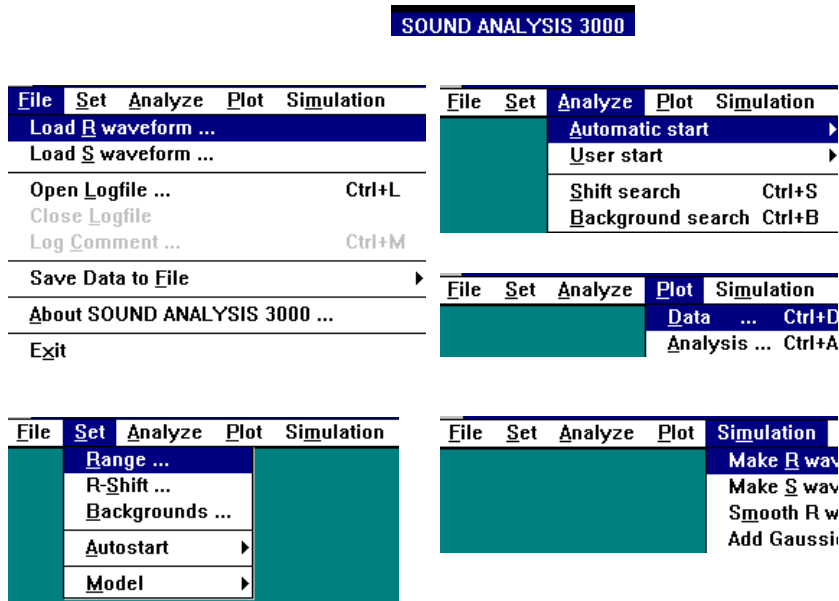


Abbildung 4.2: Das Programm Sound Analysis 3000

Verglichen wird je eine Wellenform der Referenzsubstanz mit einer Wellenform der Untersuchungssubstanz. Es können benutzerdefinierte Startvorgaben gemacht werden und wahlweise einzelne Fitparameter fest vorgegeben werden. Das Programm errechnet dann die Parameter Φ_i und τ_i (vgl. Abschnitt 3.3). Zusätzlich kann nach einer horizontalen und vertikalen Verschiebung der Transienten gegeneinander gesucht werden. Ursache für eine zeitliche Verschiebung (shift) kann ein Jitter im Triggersignal sein. Wird zur Triggerung beispielweise eine Photodiode verwendet und sind die Laserpulse in ihrer Intensität nicht alle exakt gleich, wird die Flanke des Photodiodensignals die Triggerschwelle zu verschiedenen Zeitpunkten erreichen und den Meßprozeß damit zu verschiedenen Zeiten starten. Da die *shift-Suche* Einfluß auf die Parameter τ_i hat, muß von Fall zu Fall geprüft

werden, inwieweit eine derartige zeitliche Verschiebung der Transienten gegeneinander gerechtfertigt ist. Trotz der guten Abschirmung der Detektoreinheit sind die photoakustischen Transienten teilweise von hochfrequenten Radiosignalen, die vom Ansteuern der Pockelszelle des Pumplasers stammen, überlagert. Solche Störsignale können eine vertikale Amplitudenverschiebung verursachen. Bei der Datenanalyse sind vertikale Verschiebungen leicht durch einen Offset in den Residuen- und Autokorrelationsplots zu erkennen. Eine *background-Suche* nach diesen Artefakten ist in der Regel unkritisch und meist gerechtfertigt.

4.3.2 Simulationen

In Abbildung 4.3 ist ein Beispiel für eine Signalanalyse dargestellt. Das Referenzsignal stellt eine tatsächliche Messung dar. Die Funktion *sample* wurde mit Gleichung 3.11 erzeugt, wobei in Gleichung 3.14 nur eine Komponente mit $\Phi_1 = 1$ und $\tau_1 = 100$ ns gesetzt wurde. Beiden Wellenformen wurde 1 % Rauschen überlagert.

Es ist sinnvoll, derartige simulierte Transienten zu analysieren, weil dadurch die Möglichkeiten und Grenzen des Analyseprogramms überprüft werden können. Die Güte des Analyseergebnisses kann beurteilt werden, da bei simulierten Transienten die Parameter Φ_i und τ_i bekannt sind. Das Schallanalysenprogramm bestimmt die Parameter Φ_i und τ_i so, daß die mittlere quadratische Abweichung der Residuen (MSR) möglichst klein ausfällt. In Abbildung 4.3 wird dazu die Referenzwelle um 2,76 ns horizontal und um $1,04 \cdot 10^{-3}$ vertikal verschoben. Für die Zeitkonstante τ_1 wird $\tau_1 = 97,167$ ns berechnet, und die Amplitude Φ_1 wird zu 0,9925 bestimmt. Die mittlere quadratische Abweichung der Residuen ist unter diesen Bedingungen $MSR=1,1 \cdot 10^{-4}$. Die Analyse ergibt eine sehr gute Übereinstimmung der Amplitude und der Zeitkonstanten mit den vorgegebenen Werten.

Nachfolgend werden einige Simulationen gezeigt, die die Möglichkeiten und Grenzen der Schallanalyse aufzeigen. Die Signalsimulationen und die Signalanalysen sind sehr vielfältig. Es werden deshalb lediglich einige Beispiele gezeigt, die im Hinblick auf die Ergebnisse dieser Arbeit von Bedeutung sind.

Es wird ein Schallsignal $S(t)$ mit Gleichung 3.11 erzeugt, wobei eine gemessene Funktion $R(t)$ benutzt wird. Die *input-Parameter* der Wärmefunktion $h(t)$ (Gleichung 3.14) sind Φ_i und τ_i . Den Schallsignalen $R(t)$ und $S(t)$ kann Rauschen mit einer Standardabweichung σ überlagert werden, und die Signale können horizontal (shift) und vertikal (background) gegeneinander verschoben werden. Zusam-

men mit den input-Parametern Φ_i und τ_i liefert das den *Input* [Φ_i , τ_i , σ , shift, background]. Diese simulierten Transienten werden dann mit dem Programm *Sound Analysis 3000TM* analysiert. Es soll darum gehen, Kriterien zu finden, die das Vertrauen in die Ergebnisse der Analyse bestärken, welche Variationen erlaubt sind und welche Vorgaben vom Benutzer des Programms gemacht werden dürfen. Aus dem Vergleich *Output - Input* kann außerdem eine Aussage über die Möglichkeiten und Grenzen der Signalanalyse gemacht werden.

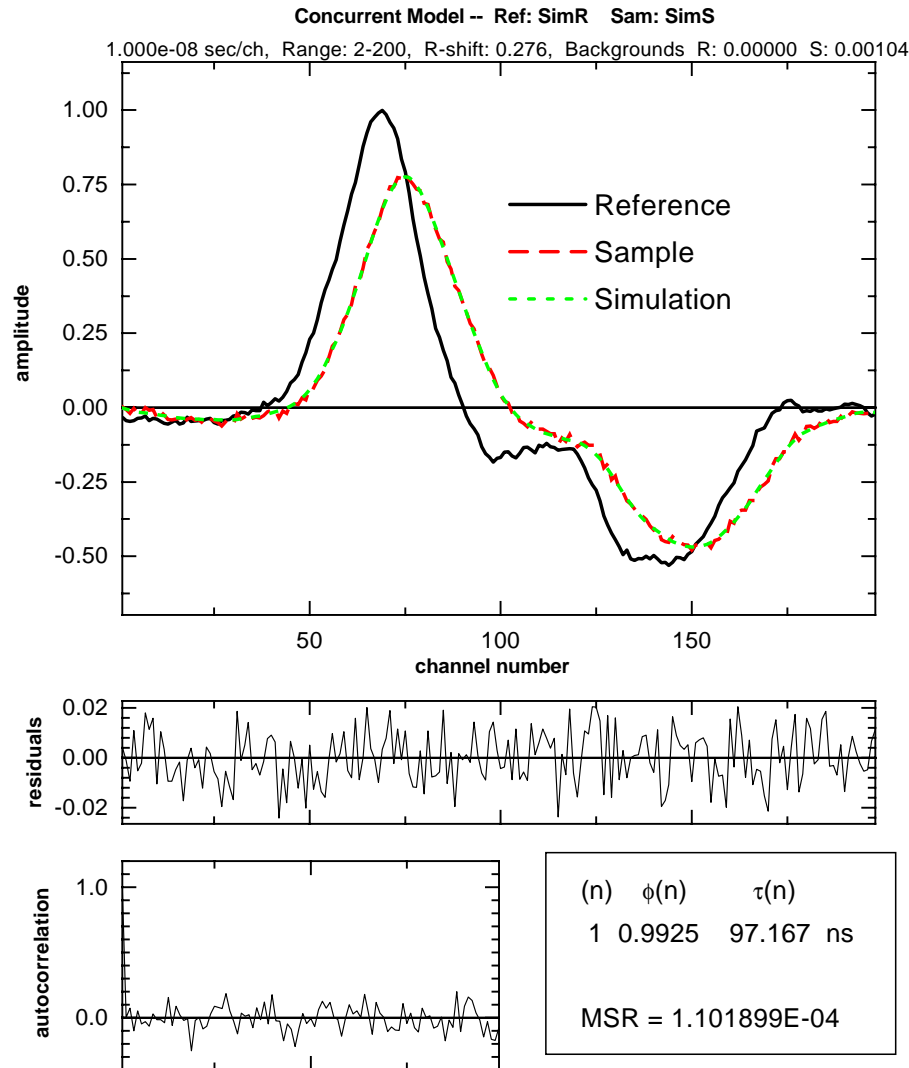


Abbildung 4.3: Grafische Ausgabe einer Signalanalyse. In der obersten Zeile steht, was für eine Art von Modell angenommen wurde. In diesem Fall ist es ein konkurrierendes Modell - bei nur einer Komponente spielt es keine Rolle, ob ein konkurrierendes oder ein sequentielles Modell benutzt wird. Daneben stehen die Namen der Transienten. In der zweiten Zeile sind die Kanalbreite (10 ns) und der Analysebereich aufgeführt (Kanal 2-200 \equiv 20-2000 ns) sowie die zeitliche Verschiebung in Kanaleinheiten (R-shift=2,76 ns) und die ermittelte vertikale Verschiebung der Transienten gegeneinander (Backgrounds). Das obere große Fenster zeigt das Referenzsignal (Reference), das zu untersuchende Signal (Sample) und die Simulation. Im mittleren Fenster sind die Residuen und im linken unteren Fenster die Autokorrelation der Residuen aufgeführt. Das Ergebnis der Analyse ist im rechten unteren Fenster dargestellt. Das Referenzsignal ist eine reale Messung. Die Funktion *sample* wurde mit Gleichung 3.11 erzeugt, wobei in Gleichung 3.14 nur eine Komponente mit $\Phi_1 = 1$ und $\tau_1 = 100$ ns gesetzt wurde. Beiden Wellenformen wurde 1 % Rauschen überlagert. Der *Input* ist also: $\Phi_1 = 1$, $\tau_1 = 100$ ns, $\sigma = 0.01$, background=0, shift=0.

4.3.2.1 1-komponentige Wärmeprozesse

Es wird ein einkomponentiges Schallsignal $S(t)$ mit Gleichung 3.11 erzeugt, wobei eine gemessene Funktion $R(t)$ benutzt wird. Das Zeitfenster beträgt $2 \mu\text{s}$ wie in Abbildung 4.3. Der Input besteht aus den input-Parametern Φ_1 , τ_1 , σ , shift und background. Die Analyse des Inputs ergibt den Output, der seinerseits aus den output-Parametern Φ_i , τ_i , MSR, shift und background besteht. Als Beispiel für eine grafische Ausgabe der Schallanalyse kann Abbildung 4.3 dienen. Die Tabelle 4.2 zeigt ein Beispiel einer Signalanalyse (Output) zusammen mit dem Input in numerischer Form.

in/out Parameter	Input	Output			
		1 Komponente		2 Komponenten	
Φ_1	1	1.0057	1.0037	1.0055	0.5335
τ_1	1 ps	6,633 ns	1 ns fix	6,44 ns	1 ns fix
Φ_2	0			-100	0,4724
τ_2	0			10 ms	9,536 ns
σ	0,01				
shift	0	-5,69 ns	-1,3 ns	-5,2 ns	-4,03 ns
background	0	-6,99E-04	-3,74E-04	-3,35E-04	-1,04E-03
MSR		1,354E-04	1,756E-04	1,354E-04	1,359E-04

Tabelle 4.2: Beispiel für eine numerische Ausgabe einer Signalanalyse (Output) im Vergleich zum Input. Der Input wurde mit Gleichung 3.11 und Gleichung 3.14 unter Verwendung der angegebenen input-Parameter generiert.

Setzt man nur eine Komponente an und macht keine benutzerdefinierten Vorgaben, so wird für die Amplitude $\Phi_1 = 1,0057$ berechnet. Die Zeitkonstante τ_1 wird zu etwa 7 ns ermittelt, jedoch wird eine zeitliche Verschiebung der Signale gegeneinander (shift) von etwa der gleichen Größe bestimmt. Zusammen mit der vertikalen Verschiebung der Transienten gegeneinander (background) resultiert eine mittlere quadratische Abweichung der Residuen von $\text{MSR} = 1,35 \cdot 10^{-4}$. Zeitkonstanten von wenigen Nanosekunden können mit der Meßapparatur nicht aufgelöst werden. Der shift von einigen Nanosekunden ist kleiner als die Kanalbreite (10 ns) und ist prinzipiell denkbar. Es kann also lediglich gefolgert werden, daß es mindestens einen Wärmeprozess gibt und daß dieser sehr schnell abläuft.

Wird die Zeitkonstante τ_1 fixiert ($\tau_1 = 1 \text{ ns fix}$), ergibt sich eine etwas größere mittlere quadratische Abweichung der Residuen (MSR), aber dafür eine kleinere zeitliche Verschiebung der Transienten gegeneinander (shift). Die vertikale Verschiebung der Transienten gegeneinander (background) ist ebenfalls kleiner, wenn die Zeitkonstante τ_1 fixiert wird. Beide Arten der einkomponentigen Analyse ergeben eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Φ_1 und Φ_1^{in} .

Bei 2-komponentigen Analysen des 1-komponentigen Wärmeprozesses ohne benutzerdefinierte Vorgaben ergeben sich für Φ_1 und τ_1 Werte, die vergleichbar mit denen einer einkomponentigen Analyse sind. Es wird eine zweite Wärmekomponente mit einer großen negativen Komponente Φ_2 im Millisekundenbereich berechnet. Das liegt weit außerhalb des $2 \mu\text{s}$ Zeitfensters. Diesem Ergebnis kann kein Vertrauen geschenkt werden.

Fixiert man die Zeitkonstante τ_1 ($\tau_1 = 1 \text{ ns fix}$), so werden die Amplituden Φ_1 und Φ_2 etwa zu gleichen Anteilen aufgesplittet und die Zeitkonstante τ_2 zu wenigen Nanosekunden berechnet. Dies liegt weit unterhalb der Auflösung der Meßapparatur. Jedoch ist die Summe von Φ_1 und Φ_2 Eins, so daß sich bei dieser Art der Analyse auch wieder das Ergebnis einer einkomponentigen Analyse ergibt.

Der Vergleich des Outputs mit dem Input zeigt, daß der Ansatz zweier Komponenten ohne benutzerdefinierte Vorgaben zu falschen Ergebnissen führen kann. Ohne Vorgaben wird eine sehr große negative Komponente ermittelt. Wird dagegen die erste Zeitkonstante τ_1 auf einen kleinen Wert fixiert, ergibt sich prinzipiell das richtige Ergebnis, nämlich daß die Summe der Komponenten Eins ist und die zugehörigen Zeitkonstanten sehr klein sind. Bei beiden Arten der 2-komponentigen Analysen ergibt sich die gleiche mittlere quadratische Abweichung der Residuen wie bei einkomponentigen Analysen. Demnach ist es nicht sinnvoll, 2 Wärmekomponenten anzunehmen. Eine einkomponentige Analyse ist völlig ausreichend.

Die Erkenntnis, daß eine Wärmekomponente zur adäquaten Beschreibung ausreicht, bietet die Möglichkeit, die benutzerdefinierte Vorgabe $\tau_1 = 1 \text{ ns fix}$ einer einkomponentigen Analyse und die Fähigkeiten des Programms durch Variation der input-Parameter zu testen. In Abbildung 4.4 links wird Φ_1^{in} zwischen 0,8 und 1,1 variiert. Die Zeitkonstante τ_1 ist variabel oder auf 1 ns fixiert. Bei einer Standardabweichung von 1% wird Φ_1^{in} gut wiedergegeben unabhängig davon, ob τ_1 variabel oder fixiert ist. Wird die Standardabweichung der Signale variiert (Abbildung 4.4 rechts), ergeben sich erst ab $\sigma > 0,015$ nennenswerte Abweichungen des Outputs vom Input. Für ein größeres Signal-Rausch-Verhältnis ($\sigma < 0,015$)

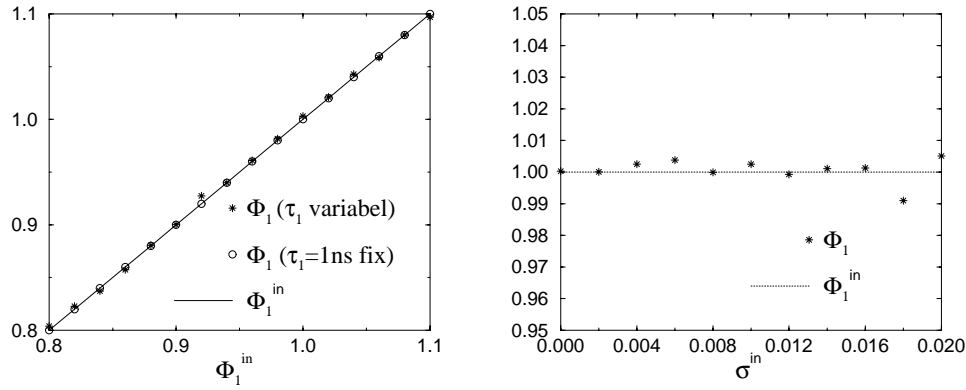


Abbildung 4.4: Einkomponentige Analysen. Links: (Input: Φ_1 , $\tau_1 = 1\text{ ps}$, $\sigma = 0,01$.) Auf der Abszisse ist der input-Parameter Φ_1^{in} und auf der Ordinate die berechneten output-Parameter Φ_1 für variables und fixiertes τ_1 aufgetragen. Einkomponentige Analysen ohne benutzerdefinierte Vorgaben (τ_1 variabel) und mit $\tau_1 = 1\text{ ns fix}$ ergeben praktisch die gleichen output-Parameter. Der Input wird mit beiden Methoden sehr gut wiedergegeben. Rechts: (Input: $\Phi_1 = 1$, $\tau_1 = 1\text{ ps}$, σ .) Einkomponentige Analyse mit $\tau_1 = 1\text{ ns fix}$ in Abhängigkeit von der Standardabweichung σ . Der zu berechnende Input ist $\Phi_1 = 1$. Φ_1 wird richtig wiedergegeben. Für $0,5\% \leq \sigma \leq 2\%$ ist $\Phi_1 = 1 \pm 0,4\%$. Erst bei größeren Standardabweichungen tritt eine maximale Abweichung von 1% auf.

liegt der maximale Fehler unter einem halben Prozent. Für $0,5\% \leq \sigma \leq 2\%$ ist $\Phi_1 = 1 \pm 0,4\%$, was sehr gut mit dem Input übereinstimmt.

4.3.2.2 2-komponentige Wärmeprozesse

Es wird ein zweikomponentiges Schallsignal $S(t)$ mit Gleichung 3.11 erzeugt, wobei eine gemessene Funktion $R(t)$ benutzt wird. Das Zeitfenster beträgt $2\ \mu\text{s}$ wie in Abbildung 4.3. Der Input besteht aus den input-Parametern Φ_1 , τ_1 , Φ_2 , τ_2 , σ , shift und background. Die Analyse des Inputs ergibt den Output, der seinerseits aus den output-Parametern Φ_i , τ_i , MSR, shift und background besteht. Die Tabelle 4.3 zeigt ein Beispiel einer Signalanalyse (Output) zusammen mit dem Input.

Wird nur eine Komponente angesetzt und werden keine benutzerdefinierten Vorgaben gemacht, so ergibt sich $\Phi_1 = 0,932$ für die Amplitude. Die Zeitkonstante τ_1 wird zu 22 ns ermittelt und es wird eine zeitliche Verschiebung der Signale gegeneinander (shift) von etwa der gleichen Größe bestimmt. Zusammen mit

in/out Parameter	Input	Output		
		1 Komponente		2 Komponenten
Φ_1	0,9	0,932	0,922	0,899
τ_1	1 ps	22 ns	1 ns fix	1 ns fix
Φ_2	0,1			0,104
τ_2	500 ns			473 ns
σ	0,005			
shift	0	-18 ns	2,6 ns	-1,6 ns
background	0	2,76E-03	2,84E-03	1,94E-04
MSR		1,37E-04	1,59E-04	3,68E-05

Tabelle 4.3: Beispiel für eine numerische Ausgabe einer Signalanalyse (Output) im Vergleich zum Input. Der Input wurde mit Gleichung 3.11 und Gleichung 3.14 unter Verwendung der angegebenen input-Parameter generiert.

der vertikalen Verschiebung der Transienten gegeneinander (background) resultiert eine mittlere quadratische Abweichung der Residuen von $MSR=1,37 \cdot 10^{-4}$. Zeitkonstanten von wenigen Nanosekunden können mit der Meßapparatur nicht aufgelöst werden. Der shift von 18 Nanosekunden ist größer als die Kanalbreite (10 ns), ist aber prinzipiell denkbar. Es kann also lediglich gefolgert werden, daß es mindestens einen Wärmeprozess gibt und daß dieser schnell abläuft. Wird die Zeitkonstante τ_1 fixiert ($\tau_1 = 1 \text{ ns fix}$), ergibt sich eine etwas größere mittlere quadratische Abweichung der Residuen (MSR), aber dafür eine kleinere zeitliche Verschiebung der Transienten gegeneinander (shift). Die vertikale Verschiebung der Transienten gegeneinander (background) ist etwas größer, wenn die Zeitkonstante τ_1 fixiert wird.

Da eine benutzerdefinierte Analyse mit $\tau_1 = 1 \text{ ns fix}$ erfolgreich die Amplitude eines schnellen einkomponentigen Prozesses berechnet (Abschnitt 4.3.2.1), ist anzunehmen, daß diese Vorgehensweise auch bei zweikomponentigen Analysen berechtigt ist, sofern es wenigstens einen sehr schnellen Prozess gibt. Auf eine Auflösung der Zeitkonstanten τ_1 wird damit verzichtet. Mit dieser Vorgabe ($\tau_1 = 1 \text{ ns fix}$) wird bei einem zweikomponentigen Ansatz $\Phi_1 = 0,899$ ermittelt und eine zweite Komponente $\Phi_2 = 0,104$ mit der zugehörigen Zeitkonstanten $\tau_2 = 473 \text{ ns}$ berechnet. Der shift ist mit 1,6 ns wesentlich kleiner als eine Kanalbreite (10 ns), und die vertikale Verschiebung (background) ist um ei-

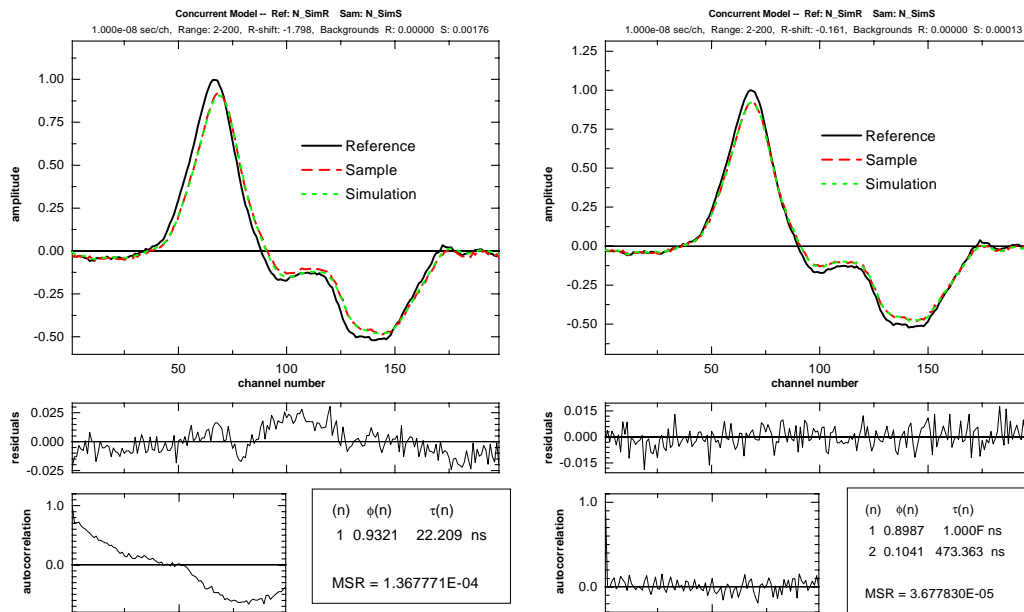


Abbildung 4.5: Vergleich einer einkomponentigen Analyse mit einer zweikomponentigen Analyse anhand des Inputs $\Phi_1 = 0,9$, $\tau_1 = 1$ ps, $\Phi_2 = 0,1$, $\tau_2 = 500$ ns, $\sigma = 0,005$. Das Kleingedruckte muß nicht entziffert werden - das Augenmerk soll auf die Residuen- und Autokorrelationsfenster gerichtet sein. Links: Einkomponentige Analyse des zweikomponentigen Prozesses. Die Residuen zeigen eine merkbare Abweichung vom Nullniveau in der Mitte des Zeitfensters. Die Autokorrelation der Residuen fällt nicht von Eins auf das Nullniveau ab. Rechts: Zweikomponentige Analyse des zweikomponentigen Prozesses. Die Residuen und die Autokorrelation der Residuen sind über das gesamte Zeitfenster statistisch um das Nullniveau verteilt. Die input- und output-Parameter stimmen gut überein.

ne Größenordnung kleiner als bei einer einkomponentigen Analyse. Die mittlere quadratische Abweichung der Residuen beträgt nur noch $MSR = 3,68 \cdot 10^{-5}$ und ist gegenüber einer einkomponentigen Analyse um einen Faktor 3,7 kleiner. Bei zweikomponentigen Analysen eines einkomponentigen Prozesses (Seite 37, Tabelle 4.2) ergibt sich praktisch keine Verbesserung der MSR, wenn mehr als eine Komponente angenommen wird. Eine Verbesserung der MSR um einen Faktor 3-4 ist dagegen ein Indiz dafür, daß eine zweikomponentige Analyse einer einkomponentigen Analyse überlegen ist. Der Vergleich der input-Parameter mit den output-Parametern zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Analyse Kriterien sind demzufolge eine möglichst kleine mittlere quadratische Abweichung der Residuen

und eine statistische Verteilung dieser im gesamten Zeitfenster (vgl. Abbildung 4.5) sowie eine Minimierung des zeitlichen shifts und der vertikalen Verschiebung (background). Die Ergebnisse der Tabelle 4.3 zeigen, daß das Analyseprogramm in der Lage ist, 2 Wärmekomponenten aufzulösen. Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens, werden nachfolgend einige input-Parameter variiert und mit den output Parametern verglichen. Es folgen nur einige Beispiele, die im Hinblick auf die Ergebnisse dieser Arbeit von Bedeutung sind. Alle nachfolgenden Simulationen haben als Input zwei Komponenten und werden mit zweikomponentigen Analysen untersucht. Der input-Parameter τ_1 ist jeweils $\tau_1^{in} = 1$ ps, und als benutzerdefinierte Vorgabe wird der output-Parameter τ_1 auf eine Nanosekunde fixiert: $\tau_1 = 1$ ns. Es soll lediglich darum gehen, die Amplituden Φ_1 und Φ_2 sowie die Zeitkonstante τ_2 zu bestimmen.

In Abbildung 4.6 werden die Amplituden Φ_1 im Bereich 0,98-0,8 variiert und die Amplituden Φ_2 im Bereich 0,02-0,2 in der Weise, daß die Summe jeweils Eins ergibt. Abbildung 4.6 links zeigt, daß der Output sehr gut mit dem Input

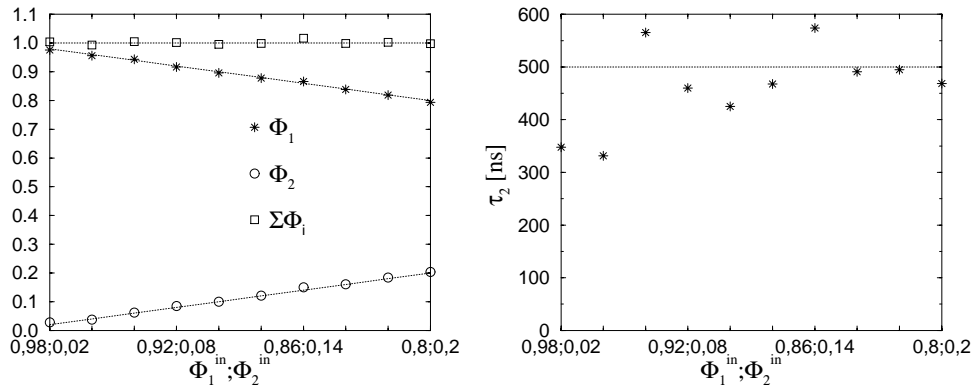


Abbildung 4.6: Zweikomponentige Analysen mit $\tau_1 = 1$ ns fix in Abhängigkeit von Φ_1^{in} und Φ_2^{in} . Input: $\Phi_1, \tau_1 = 1$ ps, $\Phi_2, \tau_2 = 500$ ns, $\sigma = 0,005$. Alle gepunkteten Geraden entsprechen dem Input. Die Amplituden Φ_i und deren Summe werden sehr gut bestimmt. Die Zeitkonstante τ_2 wird um so genauer bestimmt, je größer die zugehörige Amplitude Φ_2 ist.

übereinstimmt. Auch die Änderung der Amplituden Φ_i wird erkannt, was an der monotonen Abnahme von Φ_1 und der monotonen Zunahme von Φ_2 zu erkennen ist. Der Input für die Zeitkonstante τ_2 beträgt 500 ns. Abbildung 4.6 rechts zeigt, daß dieser input Parameter mit steigender Amplitude Φ_2 besser zu erreichen ist. Bei sehr kleinen Amplituden Φ_2 beträgt die Abweichung allerdings fast 200 ns,

was einem relativen Fehler von 40 % entspricht. Selbst bei sehr kleinen Amplituden $0,02 \leq \Phi_2 \leq 0,06$ wird jedoch die Größenordnung der Zeitkonstanten τ_2 richtig wiedergegeben.

Abbildung 4.7 zeigt die Abhängigkeit des Outputs von der Standardabweichung, also vom Signal-Rausch-Verhältnis. Eine Abhängigkeit der Amplituden von der Standardabweichung σ ist nicht zu erkennen. Bei Standardabweichungen um 2% betragen die maximalen Abweichungen der Amplituden Φ_i vom Input Φ_i^{in} ($\Delta\Phi_i^{max} = |(\Phi_i - \Phi_i^{in})/\Phi_i^{in}|$): $\Delta\Phi_1^{max} = 2,6\%$ und $\Delta\Phi_2^{max} = 36\%$. Die Zeitkonstante τ_2 wird mit zunehmender Standardabweichung schlechter bestimmt und wird vereinzelt um bis zu 50% verfehlt. Es können also vereinzelt große Fehler auftreten. Im Mittel ergibt sich aber eine gute Übereinstimmung zwischen dem Output und dem Input. Für $0,5\% \leq \sigma \leq 2\%$ ist $\Phi_1 = 0,895 \pm 1\%$, $\Phi_2 = 0,1 \pm 20\%$, $\Sigma\Phi_i = 0,995 \pm 3\%$, $\tau_2 = (480 \pm 140)$ ns.

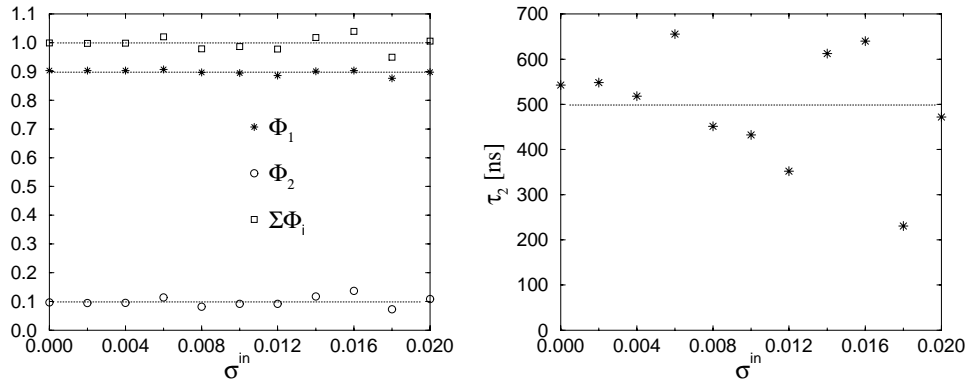


Abbildung 4.7: Zweikomponentige Analysen mit $\tau_1 = 1$ ns fix in Abhängigkeit von der Standardabweichung σ . Input: $\Phi_1 = 0,9$, $\tau_1 = 1$ ps, $\Phi_2 = 0,1$, $\tau_2 = 500$ ns, σ . Alle gepunkteten Geraden entsprechen dem Input. Die Amplituden werden unabhängig vom Signal-Rausch-Verhältnis gut bestimmt. Die Zeitkonstante τ_2 wird mit zunehmender Standardabweichung schlechter bestimmt und wird vereinzelt um bis zu 50% verfehlt. Für $0,5\% \leq \sigma \leq 2\%$ ist $\Phi_1 = 0,895 \pm 1\%$, $\Phi_2 = 0,1 \pm 20\%$, $\Sigma\Phi_i = 0,995 \pm 3\%$, $\tau_2 = (480 \pm 140)$ ns.

Abbildung 4.8 zeigt die Abhängigkeit der Amplituden Φ_i und der Zeitkonstante τ_2 vom input-Parameter τ_2^{in} . Die Amplituden zeigen keine systematische Abhängigkeit vom input-Parameter τ_2 . Die maximalen Abweichungen der Amplituden Φ_i vom Input Φ_i^{in} sind $\Delta\Phi_1^{max} = 5\%$ und $\Delta\Phi_2^{max} = 55\%$. Vereinzelt können also große Abweichungen vom Input auftreten, vor allem bei der Bestimmung der

Amplitude Φ_2 . Im Mittel ergibt sich $\Phi_1 = 0,896 \pm 0,8\%$, $\Phi_2 = 0,117 \pm 12\%$, und $\Sigma\Phi_i = 1,013 \pm 2\%$, was innerhalb der Fehler mit dem Input übereinstimmt. Die Zeitkonstante τ_2 wird mit zunehmendem τ_2^{in} schlechter bestimmt. Die Änderung des input-Parameters τ_2 wird jedoch erkannt.

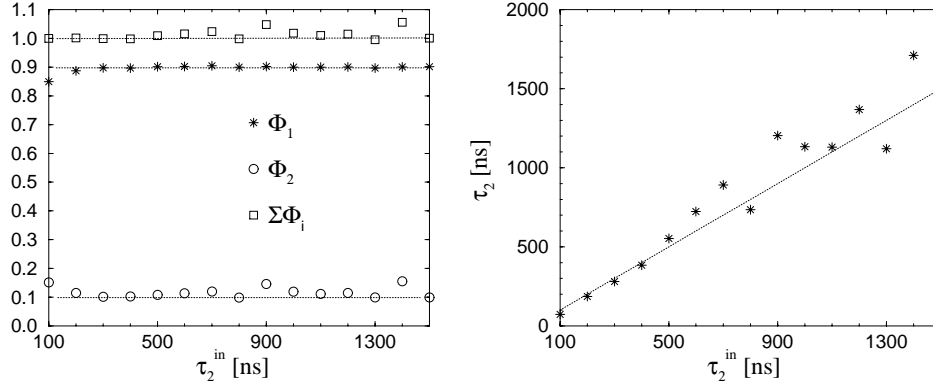


Abbildung 4.8: Zweikomponentige Analysen mit $\tau_1 = 1$ ns fix in Abhängigkeit von der Zeitkonstanten τ_2 . Input: $\Phi_1 = 0,9$, $\tau_1 = 1$ ps, $\Phi_2 = 0,1$, τ_2 , $\sigma = 0,005$. Alle gepunkteten Geraden entsprechen dem Input. Die Amplituden zeigen keine systematische Abhängigkeit vom input-Parameter τ_2 . Vereinzelt können große Abweichungen vom Input auftreten, vor allem bei der Bestimmung der Amplitude Φ_2 . Im Mittel ergibt sich $\Phi_1 = 0,896 \pm 0,8\%$, $\Phi_2 = 0,117 \pm 12\%$, $\Sigma\Phi_i = 1,013 \pm 2\%$. Die Zeitkonstante τ_2 wird mit zunehmendem τ_2^{in} schlechter bestimmt.

4.3.2.3 Entfaltungsanalysen

Nach Gleichung 3.13 sollte sich die Funktion $h(t)$ aus der inversen Fouriertransformation $IF[F(S(t))/F(R(t))]$ gewinnen lassen. Die direkte Entfaltung der Signale wurde mit Hilfe des Programms *Mathematica 3.0* untersucht. Als Referenzsignal $R(t)$ wurde eine reale Messung verwendet. Das Referenzsignal $R(t)$ ist identisch mit dem Referenzsignal *Reference* in Abbildung 4.3. Die Funktion $S(t)$ wurde mit Hilfe des Programms *Sound Analysis* erzeugt, in der als input-Parameter $\Phi_1 = 1$ und $\tau_1 = 100$ ns verwendet wurde. Beiden Signalen wurde 0,5% Rauschen überlagert. Die Transienten sind damit bis auf die kleinere Standardabweichung $\sigma = 0,5\%$ identisch mit denjenigen in Abbildung 4.3. Anschließend wurde mit dem Programm *Mathematica 3.0* mit einem exponentiellen Ansatz eine Funktion $h'(t)$ generiert, so daß $S'(t) = R(t) * h'(t)$ gut mit der Funktion

$S(t)$ übereinstimmt. Die Funktionen $R(t)$, $S(t)$, $S'(t)$ und $h'(t)$ sind in Abbildung 4.9 a) dargestellt. Abbildung 4.9 b) zeigt die inverse Fouriertransformation des Verhältnisses der Fouriertransformierten von $S(t)$ und $R(t)$ nach Gleichung 3.13 zusammen mit der Funktion $h'(t)$. Die Streuungen in der Entfaltungsanalyse sind derart groß, daß ein Signalverlauf für die zugrundeliegende Wärmefunktion $h(t)$ nicht zu ermitteln ist. Eine Anpassung des entfalteten Signals durch eine Exponentialfunktion ist nicht möglich. Die eingezeichnete Funktion $h'(t)$ stellt nur dar, wie die Wärmefunktion aussehen sollte. Das Programm Sound Analysis ermittelt mit Leichtigkeit die zugrundeliegende Wärmefunktion. Dagegen ist es praktisch unmöglich, durch direkte Entfaltungsanalysen selbst einfache einkomponentige Wärmeprozesse zu bestimmen.

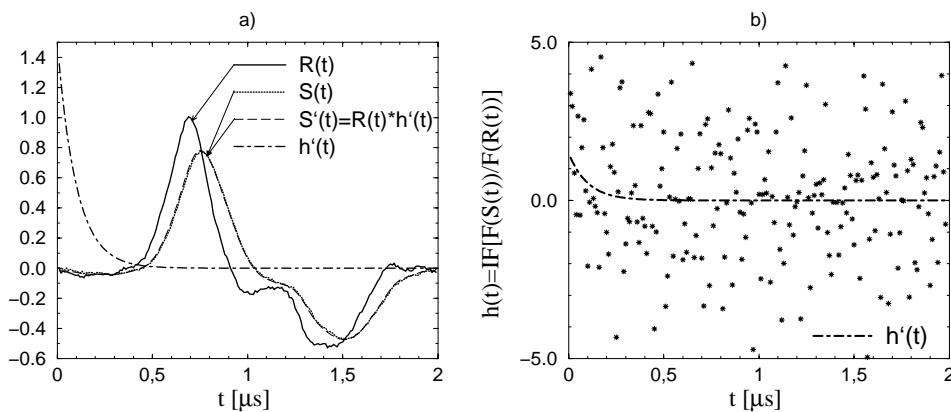


Abbildung 4.9: a): $R(t)$ ist ein Meßsignal einer Referenzsubstanz. Die Funktion $S(t)$ wurde mit dem Programm Sound Analysis unter Verwendung der input-Parameter $\Phi_1 = 1$, $\tau_1 = 100 \text{ ns}$, $\sigma = 0,005$ erzeugt. Die Funktionen $S'(t)$ und $h'(t)$ wurden mit dem Programm Mathematica so generiert, daß sich eine gute Übereinstimmung zwischen $S(t)$ und $S'(t)$ ergab. b): Nach Gleichung 3.13 sollte sich die Funktion $h(t)$ aus der inversen Fouriertransformation $IF[F(S(t))/F(R(t))]$ gewinnen lassen. Die Signalschwankungen sind jedoch so groß, daß ein eindeutiger Signalverlauf für die zugrundeliegende Wärmefunktion $h(t)$ nicht zu ermitteln ist. Die dargestellte Funktion $h'(t)$ zeigt lediglich, wie $h(t)$ etwa aussehen sollte.

Fazit

Die Simulationen zeigen, daß einkomponentige Prozesse als solche erkannt werden können. Im Bereich $0,8 \leq \Phi_1 \leq 1,1$ kann die Amplitude Φ_1 im Mittel mit einem Fehler von 0,4% angegeben werden. Der maximalen Fehler ist kleiner als

1%. Wenn der Wärmeprozess sehr schnell von statten geht, ist eine benutzerdefinierte Analyse mit $\tau_1 = 1$ ns fix zulässig. Das Analyseprogramm ist, unter Verwendung der dargestellten Analyse Kriterien, in der Lage, zweikomponentige Prozesse als solche zu erkennen und zeitlich aufzulösen, sofern diese im Zeitfenster der Messung liegen. Eine benutzerdefinierte zweikomponentige Analyse mit $\tau_1 = 1$ ns fix ist zulässig. Die Amplitude Φ_1 kann im Bereich $0,8 \leq \Phi_1 \leq 1$ mit einem Fehler von 1% angegeben werden. Im Bereich $0,02 \leq \Phi_2 \leq 0,2$ kann Φ_2 mit einem Fehler von 20% bestimmt werden. Die Zeitkonstante τ_2 kann im Bereich $0,1\mu s \leq \tau_2 \leq 1,5\mu s$ im Mittel mit einem Fehler von 30% ermittelt werden. Allen zweikomponentigen Analysen wurde ein konkurrierendes Modell zugrundegelegt. Es kann jedoch gezeigt werden, daß es gleichgültig ist, ob ein konkurrierendes oder ein sequentielles Modell verwendet wird, wenn sich die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 hinreichend gut voneinander unterscheiden [76]. Dies kann mit den obigen Simulationen bestätigt werden; auf eine Dokumentation wird hier jedoch verzichtet.¹

¹Im Anhang A.1 Seite 151 wird der Unterschied eines sequentiellen gegenüber einem konkurrierenden Modell anhand einer zweikomponentigen Wärmeproduktion gezeigt.