

# Kapitel 5

## Kontrollexperimente

### 5.1 Zeitauflösung der Apparatur

Zur Bestimmung der Zeitauflösung der Meßapparatur wurde der Laserstrahl unter einem Winkel von  $60^\circ$  direkt auf den Schallempfänger gelenkt. Zwischen Glasküvette und Aluminiumfolie befindet sich Thiokol zur Verbesserung der akustischen Ankopplung (vgl. Abbildung A.1, Seite 158). Wird von diesem Bond und/oder der Aluminiumfolie Licht absorbiert und in Wärme umgesetzt, entsteht ein Schallsignal, das nicht durch das Laserstrahlprofil beeinflusst ist. Ein

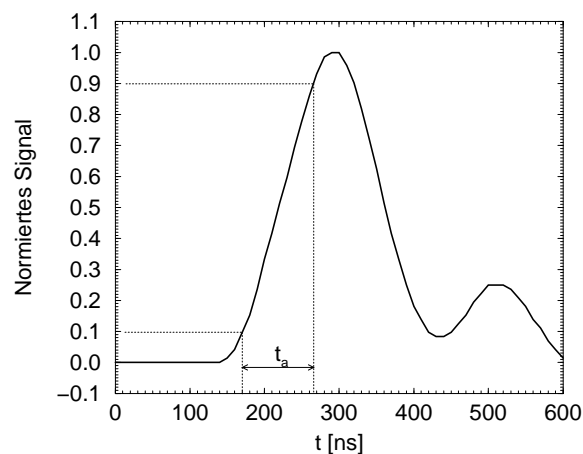


Abbildung 5.1: Zur Bestimmung der Ansprechzeit der LIOAC-Apparatur. Die Anstiegszeit beträgt  $t_a = 95$  ns.

Schallsignal, das auf diese Weise erhalten wurde, ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Als Kenngröße für die Ansprechzeit der LIOAC-Apparatur soll die Anstiegszeit  $t_a$  dienen. Sie gibt an, in welcher Zeit die Ausgangsspannung von 10 % auf 90% des Endwerts ansteigt, wenn ein Rechteckimpuls vorgegeben wird [88]. Die Anstiegszeit bestimmt sich nach Abbildung 5.1 zu etwa 100 ns ( $t_a = 95$  ns). Üblicherweise werden die photoakustischen Transienten in einem Zeitbereich von wenigen  $\mu$ s aufgezeichnet. Das heißt, die LIOAC-Apparatur kann Wärmeprozesse zeitlich auflösen, die zwischen 100 ns und einigen  $\mu$ s liegen.

## 5.2 Schallgeschwindigkeit

Bei Raumtemperatur beträgt die Schallgeschwindigkeit in Acetonitril 1300 m/s [11], und die Schallgeschwindigkeit in Wasser 1480 m/s [37]. Wird der Laserstrahl mittig durch die  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup> Küvette geführt, muß das Schallsignal 5 mm zurücklegen, bis es den Detektor erreicht (vgl. Abbildung 3.3, Seite 22). In Acetonitril entspricht das einer Zeit von 3,85  $\mu$ s und in Wasser einer Zeit von 3,38  $\mu$ s. Die Photoakustische Zelle ist auf einem Schlitten angebracht, der mit einer Mikrometerschraube senkrecht zum Laserstrahl verschoben werden kann. Dadurch kann der Abstand Schallquelle-Schallempfänger variiert werden. Bei geringem Abstand vom Anregungsvolumen (Schallquelle) zur Piezofolie erscheinen die photoakustischen Transienten einer Substanz früher als bei einem größeren Abstand Schallquelle-Schallempfänger. Durch die Variation des Abstands Schallquelle-Schallempfänger ( $\Delta s$ ) und die Messung des entsprechenden Zeitunterschiedes ( $\Delta t$ ) läßt sich die Schallgeschwindigkeit im Lösungsmittel bestimmen ( $v = \Delta s / \Delta t$ ). Auf diese Weise wurde für die Schallgeschwindigkeit in Acetonitril  $(1323 \pm 40)$  m/s und für die Schallgeschwindigkeit in Wasser  $(1495 \pm 45)$  m/s ermittelt, was mit den obigen Literaturwerten gut übereinstimmt.

## 5.3 Wellenlängenkalibrierung

Das in diesem Abschnitt vorgestellte Kontrollexperiment diente zur Überprüfung der Kalibrierung des Farbstofflasers bzw. des Absorptionsspektrometers (Perkin Elmer Lambda 9 UV-VIS Spektralphotometer). Dieses Experiment wird folgendermaßen begründet: Damit die photoakustischen Transienten von Referenz- und Untersuchungssubstanz zwecks Eichung der Messung direkt miteinander verglichen werden können, müssen die Substanzen gleich viel Lichtenergie absorbieren.

Ein direkter Vergleich ist auch möglich, wenn die auf die jeweilige absorbierte Energie normierten transienten Signale herangezogen werden. Mit dem Versuchsaufbau (Abbildung 4.1) kann die einfallende Lichtenergie  $E_0$  oder die transmittierte Lichtenergie  $E_t$  gemessen werden. Nach dem Lambert-Beer-Gesetz gilt für die Extinktion  $A = \log(I_0/I_t)$ . Die Intensität ist definiert als Leistung pro Fläche. Bei konstantem Laserstrahldurchmesser und konstanter Pulsdauer ist die Intensität somit proportional zur Laserenergie. Die Extinktionen der Lösungen lassen sich im Prinzip mit der LIOAC-Apparatur bestimmen. Es gilt:

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = \log \frac{E_0}{E_t} \quad (5.1)$$

$I_0$ : eingestrahelte Lichtintensität

$I_t$ : transmittierte Lichtintensität

$E_0$ : eingestrahelte Lichtenergie

$E_t$ : transmittierte Lichtenergie

Zusammen mit der Beziehung

$$E_0 = E_{abs} + E_t \quad (5.2)$$

läßt sich die absorbierte Lichtenergie aus der Messung von  $E_t$  oder  $E_0$  und der Extinktion  $A$  ermitteln:

$$E_{abs} = E_0(1 - 10^{-A}) = E_t(10^A - 1). \quad (5.3)$$

Dabei wird entweder  $E_0$  oder  $E_t$  beim photoakustischen Experiment gemessen und die Extinktion  $A$  einem Absorptionsspektrum, das mit einem Spektralphotometer (Lambda 9, Perkin Elmer) aufgezeichnet wurde, entnommen. Von den zu untersuchenden Substanzen (Referenz- und Untersuchungslösung) wurden im Spektralphotometer unmittelbar vor jeder photoakustischen Messung Absorptionsspektren aufgezeichnet. Als Anregungswellenlänge im photoakustischen Experiment wurde diejenige verwendet, bei der sich die Absorptionskurven von Referenz- und Untersuchungslösung kreuzen. Da die Extinktionen der beiden Systeme am Schnittpunkt gleich sind, sollte gewährleistet sein, daß beide Lösungen gleich viel Lichtenergie absorbieren. Damit diese Vorgehensweise zum Erfolg führt, müssen das Spektralphotometer und der Farbstofflaser in der Wellenlänge

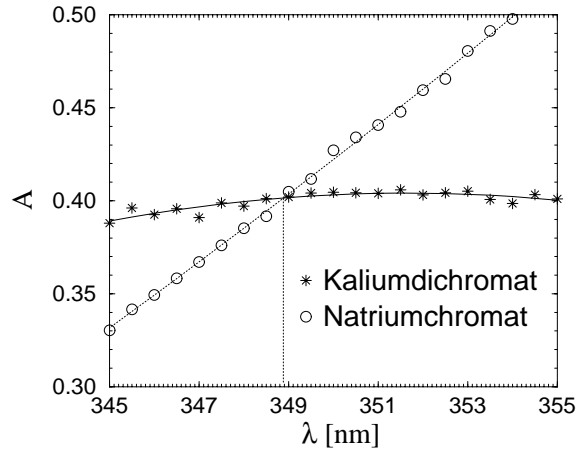


Abbildung 5.2: Absorptionsspektrum von Kaliumdichromat und Natriumchromat (wäßrige Lösung) im Wellenlängenbereich 345 nm - 355 nm, aufgezeichnet mit einem Lambda 9 UV-VIS Spektralphotometer von Perkin Elmer.

übereinstimmen. Diese Forderung kann im nachfolgend beschriebenen Experiment überprüft werden, und es kann gegebenenfalls eine Korrektur vorgenommen werden. Abbildung 5.2 zeigt ein mit dem Lambda 9 aufgezeichnetes Absorptionsspektrum von Kaliumdichromat und Natriumchromat in Wasser. Beide Substanzen sind Referenzen im Sinne der Photoakustik. Nach Gleichung 3.5 und Gleichung 5.3 gilt für die jeweilige Signalamplitude:

$$R^K = kE_{abs}^K \frac{\beta}{C_p \varrho} = kE_t^K (10^{A^K} - 1) \frac{\beta}{C_p \varrho} \quad (5.4)$$

$$R^N = kE_{abs}^N \frac{\beta}{C_p \varrho} = kE_t^N (10^{A^N} - 1) \frac{\beta}{C_p \varrho} \quad (5.5)$$

Der Index  $K$  steht für Kaliumdichromat und  $N$  für Natriumchromat. Aus Gleichung 5.4 und 5.5 wird ersichtlich, daß die Bedingung  $A^K = A^N$  identisch ist mit der Forderung  $R^K/E_t^K = R^N/E_t^N$ . Da die Extinktion der beiden Lösungen bei 348,9 nm gleich ist (etwa 0,4), sollte das auf die transmittierte Laserenergie normierte photoakustische Signal dieser Substanzen bei  $(348,9 \pm 0,1)$  nm ebenfalls gleich groß sein. Abbildung 5.3 zeigt, daß dies nicht der Fall ist; im dargestellten Spektrum gleichen sich die Signalamplituden erst bei  $\lambda = (349,6 \pm 0,1)$  nm. Daraus ergibt sich eine Korrektur von  $(-0,7 \pm 0,2)$  nm. Eine Überprüfung der Wellenlängenkalibrierung des Farbstofflasers, durch den Vergleich mit dem optogalvanischen Spektrum von Neon (Abbildung 5.4), ergibt eine Korrektur von

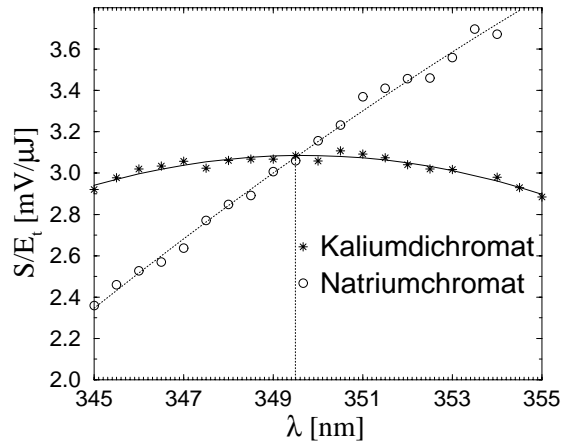


Abbildung 5.3: Auf die transmittierte Laserenergie normiertes photoakustisches Absorptionsspektrum von Kaliumdichromat und Natriumchromat (wäßrige Lösung) im Wellenlängenbereich 345 nm - 355 nm. Nach Abbildung 5.2 sollten sich die Kurven bei  $\lambda=348,9$  nm schneiden. Der Schnittpunkt liegt bei 349,6 nm, woraus sich eine Wellenlängenkorrektur von 0,7 nm ergibt.

( $-0,0405 \pm 0,0035$ ) nm in die richtige Richtung. Zur Erklärung der Befunde aus Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 reicht diese Korrektur jedoch noch nicht aus. Es muß gefolgert werden, daß die Wellenlängenkalibrierung des Perkin Elmer Spektrometers, unter den verwendeten Einstellungen (3 nm Slit, 120 nm/s), ebenfalls korrigiert werden muß. Die tatsächliche Anregungswellenlänge bei den photoakustischen Experimenten betrug 348,76 nm. Bei dieser Wellenlänge wurden je 5 Transienten (jeweils gemittelt über 100 Schüsse) von Natriumchromat und Kaliumdichromat aufgezeichnet und untereinander mit dem Programm Sound Analysis analysiert (eine Komponente  $\Phi_1$  mit  $\tau_1=1$  ps fixiert). Daraus ergibt sich ein Amplitudenverhältnis von Natriumchromat ( $\Phi^N$ ) zu Kaliumdichromat ( $\Phi^K$ ) von  $0,93 \pm 0,02$ , was sehr gut mit dem photoakustischen Absorptionsspektrum übereinstimmt. Bei 348,76 nm wurden ebenfalls Transienten von Wasser aufgezeichnet. Dadurch kann einerseits überprüft werden, ob sich noch Restkonzentrationen in der Photoakustischen Zelle befinden, und die eingestrahlte Lichtenergie kann bestimmt werden. Nach der Wellenlängenkorrektur (Verschiebung der Perkin Elmer Absorptionsspektren um 0,7 nm) stimmen die unabhängig voneinander bestimmten Extinktionen von Natriumchromat und Kaliumdichromat sehr gut überein.

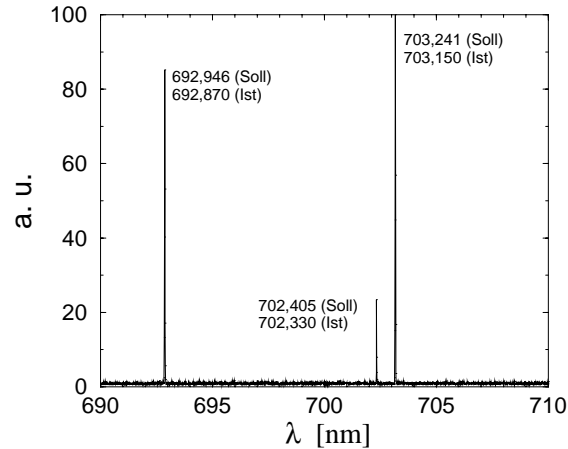


Abbildung 5.4: Optogalvanisches Absorptionsspektrum von Neon. Die Wellenlänge wurde mit dem Farbstofflaser (Integra LAS) im Bereich 690 nm - 710 nm variiert. Die charakteristischen Absorptionspeaks in diesem Bereich sollten nach den Herstellerangaben bei 692,946 nm, 702,405 nm und 703,241 nm liegen. Tatsächlich sind die Peaks im Mittel um  $(0,081 \pm 0,007)$  nm zu kleineren Wellenlängen verschoben.

Abbildung 5.3 zeigt, daß die LIOAC Apparatur ein sehr empfindlicher *Energiedetektor* ist und nach einer Kalibrierung im Prinzip zur Energiebestimmung eingesetzt werden kann. Im gezeigten Beispiel ist die Empfindlichkeit bei einer Extinktion von 0,4 und einer Wellenlänge von 350 nm etwa 3000 V/J bezogen auf die transmittierte Laserenergie. Die absorbierte Laserenergie beträgt  $E_{abs} = (10^{0,4} - 1) \cdot E_t \approx 1,5E_t$ , woraus eine Empfindlichkeit von 2000 V/J bezogen auf die absorbierte Laserenergie resultiert. Die Empfindlichkeit ist damit etwa 15 mal größer als diejenige des Meßkopfes ED 100 A von Gentec, der eine Empfindlichkeit von 133 V/J hat.

## 5.4 Fluenzabhängigkeit

Nach Gleichung 3.5 sollte das photoakustische Signal einer Referenzsubstanz linear von der absorbierten Lichtenergie abhängen. Diese Fluenzabhängigkeit muß für jede Substanz überprüft werden. Eine Abweichung von der Linearität läßt in der Regel auf Mehrphotonenprozesse schließen. Abbildung 5.5 zeigt, daß das photoakustische Signal der Referenzsubstanz Kaliumdichromat in wäßriger Lösung

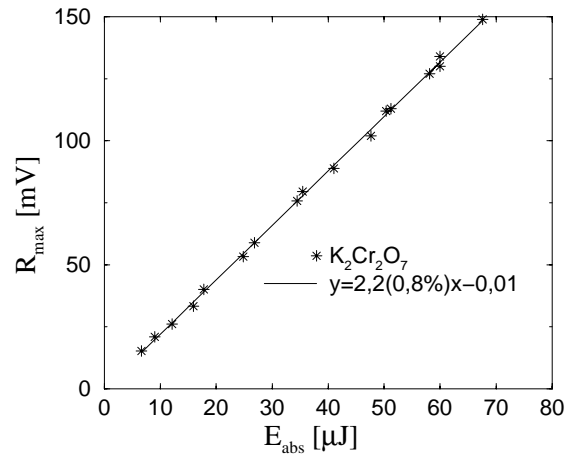


Abbildung 5.5: Photoakustische Signalamplitude  $R_{\max}$  einer wässrigen Lösung von Kaliumdichromat in Abhängigkeit von der absorbierten Laserenergie  $E_{\text{abs}}$ .  $A = 0,385$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 348$  nm.  $T = 25^\circ\text{C}$ .

proportional zur absorbierten Lichtenergie ist und sich als Ausgleichsgerade eine Ursprungsgerade ergibt. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt eine Empfindlichkeit von  $2,2 \text{ mV}/\mu\text{J}$ . Die Größe der Empfindlichkeit kann nur als Richtwert dienen; sie hängt vom apparativen Aufbau (z.B. Strahldurchmesser, Abstand Detektor-Schallquelle), den Lösungsmiteleigenschaften und der Extinktion ab. Bei einer gerade noch meßbaren Amplitude von  $5 \text{ mV}$  läßt sich mit der LIOAC-Apparatur eine Wärmeenergie von  $2,5 \mu\text{J}$  detektieren. Bei einem Anregungsvolumen von  $3,85 \mu\text{l}$  entspricht dies einer Temperaturänderung von  $155$  Mikrokkelvin (berechnet aus der Definition der spezifischen Wärmekapazität  $C_p = \Delta Q/m\Delta T$  mit  $m = \rho V^A$ ,  $C_p = 4,18 \text{ J/gK}$ ,  $\Delta Q = 2,5 \mu\text{J}$ ,  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ ,  $V^A = 3,85 \mu\text{l}$ ). In einem typischen Experiment ( $E_{\text{abs}} = 50 \mu\text{J}$ ) erwärmt sich das Anregungsvolumen um  $3,1 \text{ mK}$  pro Laserschuß. Nach Gleichung 3.5 errechnet sich die apparative Konstante zu  $k = 2,2 \cdot (C_p \rho / \beta)$ . Eine Überprüfung der Fluenzabhängigkeit der Referenzsubstanz Natriumchromat zeigte die gleiche Linearität. Kaliumdichromat und Natriumchromat eignen sich demnach im Fluenzbereich  $5 \mu\text{J} \leq E_{\text{abs}} \leq 80 \mu\text{J}$  als Referenzsubstanzen für die photoakustischen Experimente.

## 5.5 Variation von $\beta/C_p\rho$

Gleichung 3.5 besagt ebenfalls, daß das photoakustische Signal einer Referenzsubstanz linear von der Größe  $\beta/C_p\rho$  abhängt, in der  $\beta$  der thermische Expansionskoeffizient,  $C_p$  die spezifische Wärmekapazität und  $\rho$  die Dichte der Lösung sind. Die Variation der Größe  $\beta/C_p\rho$  erfolgte durch Variation der Temperatur im

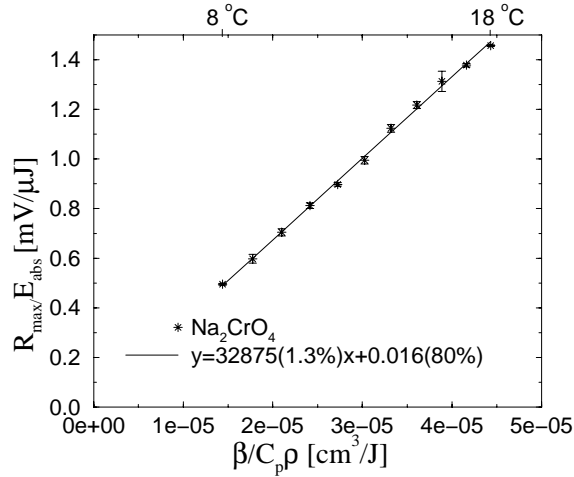


Abbildung 5.6: Auf die absorbierte Energie normierte photoakustische Signalamplitude  $R_{max}/E_{abs}$  von Natriumchromat (wäßrige Lösung) in Abhängigkeit vom effektiven thermischen Expansionskoeffizienten  $\beta/C_p\rho$  nach [93].  $A = 0,38$ ,  $\lambda_{exc} = 348,8$  nm.

Bereich  $8^\circ\text{C} \leq T \leq 18^\circ\text{C}$  in  $1^\circ\text{C}$ -Schritten. Bei der Auftragung von  $R_{max}/E_{abs}$  gegen  $\beta/C_p\rho$  (im folgenden als *effektiver thermischer Expansionskoeffizient* bezeichnet) sollte sich ebenfalls eine Ursprungsgerade ergeben, deren Steigung die apparative Konstante  $k$  liefert. Abbildung 5.6 zeigt, daß diese Linearität ebenfalls gut erfüllt ist. Der Fehler im Ordinatenachsenabschnitt beträgt etwa 80 %, so daß sich in guter Näherung eine Ursprungsgerade ergibt. Dies ist um so bemerkenswerter, da in Abbildung 5.6 reine Meßgrößen über Literaturwerten von  $\beta/C_p\rho$  aufgetragen sind [93]. Der apparative Parameter  $k$  in Gleichung 3.5 bestimmt sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden zu  $k = 33 \cdot 10^6$  V/cm<sup>3</sup>. Bei einem Detektionslimit von 5 mV beträgt die Änderung des Anregungsvolumens  $\Delta V^A = 1,5 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> =  $1,5 \cdot 10^{-7}$  μl. Wenn das Anregungsvolumen  $V^A = 3,85$  μl beträgt, ist die relative Volumenänderung  $\Delta V^A/V^A = 3,9 \cdot 10^{-8}$ .



## 5.6 Fazit

In diesem Kapitel wurden einige Kontrollexperimente gezeigt, die für die Durchführung und Auswertung der photoakustischen Experimente in Kapitel 6 wichtig sind. Die zeitliche Auflösung der Meßapparatur beträgt 100 ns. Das heißt, es können Wärmeprozesse, die langsamer sind als 100 ns, zeitlich aufgelöst werden. Mit der LIOAC-Apparatur kann die Schallgeschwindigkeit in Lösungen bestimmt werden. Es wurde gezeigt, daß die Wellenlängenkalibrierung des verwendeten Spektralphotometers korrigiert werden muß. Ohne eine Wellenlängenverschiebung um 0,7 nm und der daraus resultierenden Extinktionskorrektur wird die tatsächlich absorbierte Energie falsch ermittelt. Da sämtliche photoakustischen Signale auf die absorbierte Laserenergie normiert werden müssen, würden sich daraus erhebliche Fehler ergeben. Es wurde außerdem gezeigt, daß sich Kaliumdichromat und Natriumchromat als Referenzsubstanzen im Sinne der Photoakustik unter den gegebenen Bedingungen eignen.

