

Photo-Akustik-Spektroskopie an festen Stoffen

Heinz-Helmut Perkampus

Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl I der Universität, D-4000 Düsseldorf

A short historic introduction into the subject and the basics of the generation of a photoacoustic signal with the emphasis upon the particularities of solid samples are given. The set-up of a two-beam photoacoustic spectrometer is described. For a better understanding of the investigations of solid samples the basic theory is presented. Specially treated subjects are: the saturation effect and how to overcome it; depth profiles of thin layers as a non-destructive method used in the investigation of a green leaf and a sheet of color reversal paper; the investigation of solid solutions in a polymer matrix with the determination of the thermic data of the matrix itself, and the fluorescence quantum yield of organic dyes solved therein. Finally a summary of numerous other applications of the PAS is given.

Obwohl die Photo-Akustik-Spektroskopie (PAS) sich erst in den letzten 10 Jahren zu einer neuen und interessanten spektroskopischen Methode entwickelt hat, sind die ersten grundlegenden Experimente bereits im vorigen Jahrhundert durchgeführt worden. Im Jahre 1880 berichtete Alexander Graham Bell in Verbindung mit seinen Untersuchungen zur drahtlosen Telephonie und zur Entwicklung des Photo-Phons auch kurz über die Entdeckung des photoakustischen Effektes [1]. In einer Arbeit aus dem Jahre 1881 beschrieb Bell dann weitere Experimente zu diesem Phänomen [2], wobei er einen Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und photoakustischem Effekt bei Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen aufzeigen konnte.

Obwohl auch Tyndall [3] und Roentgen [4] über photoakustische Experimente an Gasen berichteten, blieb dieser Effekt fast 50 Jahre unbeachtet. Mitte der 30er und 40er Jahre wurde dieser Effekt speziell im IR-Spektralbereich angewandt und diente zur Gas-Analyse, konnte sich aber dennoch nicht durch-

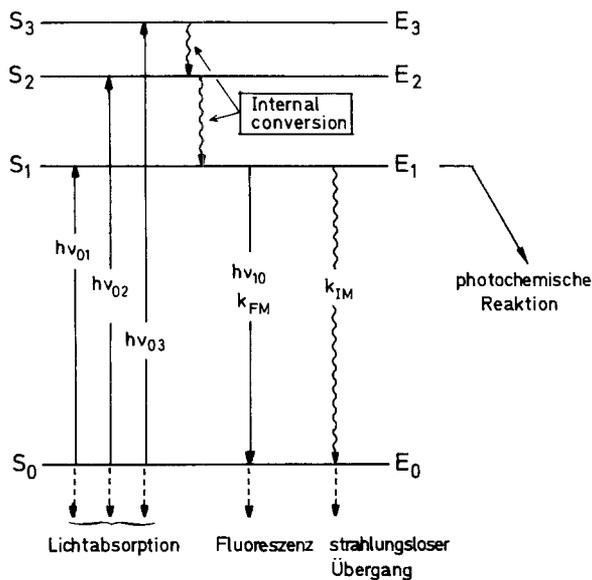
setzen. Erst mit der Entwicklung der modernen Verstärkertechnik, intensiver Lichtquellen (Xenon-Hochdruck-Lampen, Laser) und hochempfindlicher Mikrophone konnte die PAS sich in den letzten Jahren zu einer interessanten, die üblichen spektroskopischen Methoden im UV-VIS und IR ergänzenden Meßmethode entwickeln. Einen ausgezeichneten Überblick über die theoretischen Grundlagen und die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten geben zwei kürzlich erschienene Monographien [5, 6].

Wie entsteht ein photo-akustisches Signal

Den kurzen historischen Bemerkungen ist zu entnehmen, daß der PA-Effekt unmittelbar mit den Absorptionsspektren der Gase, Lösungen und Festkörper zusammenhängt. Als akustischer Effekt, der durch die primäre Lichtabsorption des Mediums hervorgerufen wird, ergibt sich somit die Frage: Wie wird die Schallwelle erzeugt, die diesem Phänomen zugrunde liegt und die offensichtlich das entscheidende Meßsignal darstellt?

Hierzu betrachten wir in Fig. 1 das vereinfachte Singulett-Termschema eines Moleküls, in welchem wir eine Reihe von Prozessen unterscheiden können:

1. die *Lichtabsorption* ($S_0 \rightarrow S_1; S_0 \rightarrow S_2 \dots$);
2. die *strahlungslose* Desaktivierung der Zustände S_3 und S_2 innerhalb von $10^{-12} - 10^{-11}$ s auf den Zustand S_1 (internal conversion);
3. vom Zustand S_1 , der eine mittlere Lebensdauer von $10^{-9} - 10^{-8}$ s (1–10 ns) besitzt, können folgende Desaktivierungsschritte erfolgen:
 - a) eine strahlende Desaktivierung von $S_1 \rightarrow S_0$, die wir als *Fluoreszenz* kennen,
 - b) aus dem ersten angeregten Zustand heraus eine *photochemische Reaktion* als Konkurrenzprozeß zur Fluoreszenz,
 - c) die *strahlungslose* Desaktivierung des ersten angeregten Zustandes durch Zusammenstöße mit



k_{FM} Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz, $[s^{-1}]$
 k_{IM} Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Desaktivierung, $[s^{-1}]$

Fig. 1. Vereinfachtes Singulett-Termschema, Erläuterung s. Text

anderen Molekülen, wobei bei Gasen eine Umwandlung der Anregungsenergie in Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie resultiert, ein Vorgang, den wir bereits oben als *internal conversion* bezeichnet hatten. Die *anderen* Moleküle können sowohl nicht angeregte Moleküle der gleichen Species oder Fremdmoleküle sein.

Die internal conversion ist für die PAS entscheidend. Erhöht sich z.B. die Translationsenergie in einem Gas durch die strahlungslose Desaktivierung, so nimmt bei diesem adiabatischen Vorgang die innere Energie zu, d.h. das Gas erwärmt sich. Wird das Volumen konstant gehalten, so erhöht sich infolgedessen der Druck. Wenn daher das Anregungslicht mit einer bestimmten Frequenz $\omega = 2\pi\nu$ moduliert wird, wird mit derselben Frequenz eine Druckschwankung erzeugt, die eine Schallwelle zur Folge hat, die mit einem empfindlichen Mikrophon empfangen werden kann.

Ausgehend vom ersten angeregten Singulettzustand S_1 stehen strahlende und strahlungslose Desaktivierungsvorgänge in Konkurrenz. Wenn von einer photochemischen Reaktion abgesehen werden soll, muß die Summe der Quantenausbeuten Φ der verbleibenden Prozesse gleich Eins sein:

$$\Phi_{\text{strahlungslos}} + \Phi_{\text{strahlend}} = 1. \quad (1)$$

Die Quantenausbeute des strahlungslosen Prozesses und damit das PA-Signal ist dann um so größer, je kleiner die Quantenausbeute des strahlenden Prozesses, d.h. der Fluoreszenz ist:

$$\Phi_{\text{strahlungslos}} = 1 - \Phi_{\text{Fluoreszenz}}. \quad (2)$$

Wenn ein Körper nicht fluoresziert, sollte man daher ein maximales PA-Signal erwarten.

Neben dem strahlungslosen Prozeß $S_1 \rightarrow S_0$ tragen auch die übrigen Prozesse $S_3 \rightarrow S_2, S_2 \rightarrow S_1$ (s. Fig. 1) zum PA-Signal bei. Da der Extinktionskoeffizient in einem Absorptionsspektrum die Stärke der Absorption angibt, d.h. wie viele Moleküle durch Licht einer bestimmten Frequenz, also der entsprechenden Energie $h\nu$, in den zugehörigen Anregungszustand angehoben sind, sollte zwischen der Größe des PA-Signals und dem Extinktionskoeffizienten ein Zusammenhang bestehen, d.h. es ergibt sich eine einfache qualitative Deutung für das sog. PA-Spektrum.

Die Besonderheit dieses Effektes bringt es jedoch mit sich, daß in die quantitative Behandlung eine Reihe von Parametern eingehen, die in der optischen Spektroskopie nicht bekannt sind. Da primär *Wärme* produziert wird, sind die thermischen Eigenschaften der zu untersuchenden Proben zu berücksichtigen. Da der Vorgang adiabatisch abläuft, ist bei Gasen das Verhältnis C_p/C_v als thermische Größe zu berücksichtigen.

Bei einer kondensierten Phase, Lösung oder Festkörper, sind die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Um eine Schallwelle im an die Phasengrenze angekoppelten Gas zu erzeugen, muß die im Inneren des Festkörpers periodisch entstehende Wärme erst an die Oberfläche des Festkörpers diffundieren, um an die angrenzende Gasphase übertragen zu werden. Dies hat zur Folge, daß bei einem Festkörper oder einer Lösung nicht nur die Wärmekapazität der Probe und des Gases, sondern auch das Wärmeleitvermögen und somit die thermische Diffusion bei der quantitativen Behandlung dieses Effektes eine entscheidende Bedeutung erlangen.

Um die Verhältnisse überschauen zu können, ist in Fig. 2 ein vereinfachter Schnitt durch eine PA-Festkörperzelle dargestellt: Von links fällt moduliertes Licht einer bestimmten Wellenlänge auf die Festkörperprobe in der PA-Meßzelle. Die im Inneren der Probe auf Grund der strahlungslosen Desaktivierung entstehende Wärme gelangt durch thermische Diffusion an die Oberfläche und überträgt sich gemäß der Modulationsfrequenz auf die Gasschicht. Die derart erzeugte Schallwelle wird dann durch das Mikrophon, das direkt an das Gasvolumen angekoppelt ist, aufgenommen.

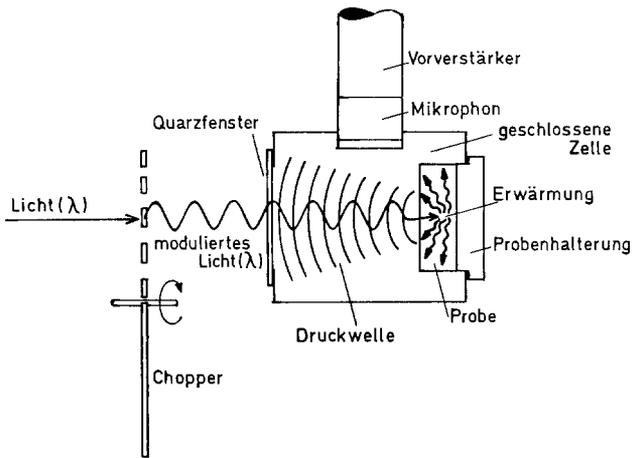


Fig. 2. Schnitt durch eine PA-Festkörper-Meßzelle, Erläuterung s. Text

Aufbau eines Photo-Akustik-Spektralphotometers

In Fig. 3 ist in einem Blockdiagramm ein Zweistrahl-PA-Spektralphotometer dargestellt. Im Unterschied zu einem UV-VIS-Spektralphotometer sind an Stelle der photoelektrischen Empfänger hochempfindliche Kondensatormikrophone an Meß- und Referenzzelle angeschlossen. Als Strahlenteiler dient ein rotierender 5-Sektorenspiegel, der gleichzeitig die Funktion des Choppers übernimmt, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist.

Die PA-Signale aus Referenz- und Meßzelle werden in zwei Lock-in-Verstärker gegeben, an deren Ausgänge ein Ratiometer angeschlossen ist, dessen Ausgang mit dem Y-Eingang eines X-Y-Schreibers verbunden ist. Die X-Achse wird durch den Wellenlängen-

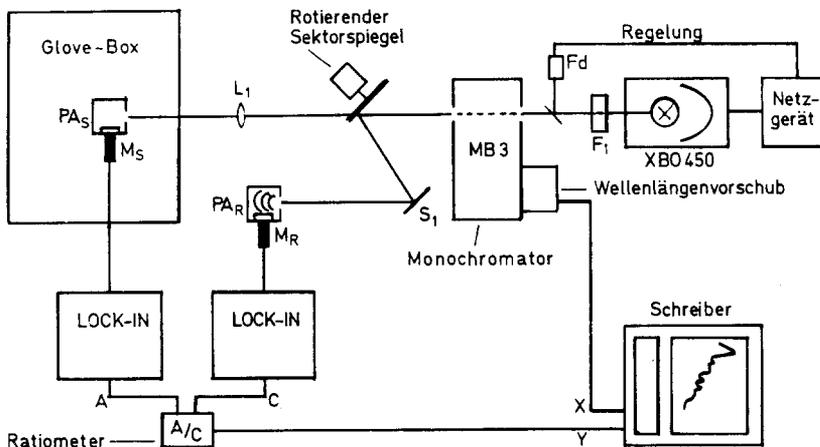
genvorschub des Monochromators gesteuert. Als Referenzzelle dient ein Kohlestandard (s. S.166). In der Literatur wurden sehr häufig Einstrahlgeräte beschrieben [7–12]. Ein Zweistrahlgerät beschreiben Adams und Mitarb. [13] sowie Tilgner und Lüscher [31]. Der Einfluß des Füllgases auf das PA-Signal in der PA-Meßzelle wurde ebenfalls untersucht, wobei sich Helium als günstigstes Füllgas erwies [7, 14]. Auch der Konstruktion der Meßzellen kommt große Bedeutung zu, da die Zellen den jeweiligen Meßproblemen angepaßt sein müssen [7, 15–20]. Statt des Kohlestandards in der Referenzzelle wurde ein Bolometer vorgeschlagen, das den Vorteil einer absoluten Kalibrierung der Referenzzelle bietet [9]. Dieses Verfahren hat sich jedoch nicht durchgesetzt.

PAS an kondensierten Phasen; Festkörpern

Um einige Ergebnisse der PAS bei der Untersuchung an kondensierten Phasen darzustellen, ist es unumgänglich, zumindest qualitativ auf die wichtigsten theoretischen Grundlagen hinzuweisen.

Rosencwaig-Gersho-Theorie für kondensierte Phasen

In den Jahren 1975–1976 entwickelten Rosencwaig und Gersho eine Theorie (R-G-Theorie) zur Beschreibung des PA-Effektes an kondensierten Phasen, die sich bis heute besonders für Festkörper gut bewährt hat [21, 22].



- | | |
|---------------------------------|--|
| PA _S : Probenzelle | M _S , M _R : Mikrofone mit Vorverstärkern |
| PA _R : Referenzzelle | F ₁ : Wärmeschutzfilter |
| L ₁ : Quarzlinse | S ₁ : Umlenkspiegel |
| | Fd : Fotodiode |

Fig. 3. Blockdiagramm eines Zweistrahl-PA-Spektralphotometers

Analog zu Fig. 2 geht das Modell davon aus, daß auf einer Unterlage der Dicke l_u , dies kann z.B. eine Metallplatte, Quarz- oder Glasplatte sein, die Probe mit der Schichtdicke l_s aufgetragen ist und sich hieran die Gasschicht mit der Länge l_g anschließt. Die mathematische Behandlung dieses Problems führt zu den Differentialgleichungen der Wärmediffusion und Temperaturverteilung in Unterlage, Probe und Gasraum, die durch Randbedingungen miteinander gekoppelt sind. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, daß diese theoretische Behandlung einem *eindimensionalen* Modell entspricht. In die theoretische Behandlung gehen eine Reihe von Parametern ein, die die Eigenschaften des Systems beschreiben. Jeweils mit den Indices u, s und g für Unterlage, Probe und Gas gekennzeichnet, sind dies:

$\kappa_u; \kappa_s; \kappa_g$	Wärmeleitvermögen [$\text{J cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$]
$\rho_u; \rho_s; \rho_g$	Dichte [g cm^{-3}]
$c_u; c_s; c_g$	Spezifische Wärme [$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$]
$\alpha_u; \alpha_s; \alpha_g$	Thermisches Diffusionsvermögen [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
$a_u; a_s; a_g$	Thermischer Diffusionskoeffizient [cm^{-1}]
$\mu_u; \mu_s; \mu_g$	Thermische Diffusionslänge [cm]

Ferner gelten folgende Zusammenhänge:

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho \cdot c}; \quad a = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}; \quad \mu = \frac{1}{a} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}. \quad (3-5)$$

Als optischer Parameter wird der Absorptionskoeffizient β eingeführt:

$$\beta = \frac{A}{d} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad \text{mit der Extinktion } A = \lg(I_0/I) \quad \text{und der Schichtdicke } d \text{ [cm] sowie} \quad (6)$$

$$l_\beta = \frac{1}{\beta} \quad [\text{cm}] \quad \text{als optische Weglänge bzw. Eindringtiefe des Lichtes.}$$

Da eine geschlossene mathematische Behandlung mit Hilfe der allgemeinen Lösung schwierig ist, beschränkt man sich auf Spezialfälle der R-G-Theorie, die den Vorteil haben, daß sie die wichtigsten Anwendungen der PAS einschließen. Grundsätzlich muß zwischen *optisch durchlässigen* und *optisch undurchlässigen* und von der thermischen Betrachtungsweise her gesehen außerdem zwischen *thermisch dünnen* und *thermisch dicken* Festkörpern unterschieden werden.

1. Für den *optisch durchlässigen Festkörper* gilt $l_\beta > l_s$, d.h. das einfallende Licht wird zwar über die ganze Länge des Festkörpers entsprechend dem Bouguer-Lambertschen Gesetz

$$I = I_0 e^{-\beta l_s} \quad (7)$$

absorbiert, aber auf der Rückseite der Probe tritt noch Licht aus.

Für den *thermisch dünnen* Festkörper gilt $\mu > l_s$, d.h. die thermische Diffusionslänge μ liegt außerhalb der Probe und erstreckt sich in die Unterlage. Dies bedeutet aber, daß die thermischen Eigenschaften der Unterlage das PA-Signal bestimmen.

In diesem *Fall 1a* liefert die Theorie den Ausdruck:

$$S_{PA} \approx \frac{\beta \cdot l_s}{2a_g} \cdot \left(\frac{\mu_u}{\kappa_u}\right) \cdot K \cdot I_0. \quad (8)$$

Das Signal ist dem Produkt aus Absorptionskoeffizient β und Dicke des Festkörpers und der eingestrahlten Intensität proportional. Die Konstante K enthält einige äußere Parameter, z.B. den Außendruck p_0 , die Umgebungstemperatur T_0 , das Verhältnis C_p/C_v des Gases und die Länge der Gasschicht

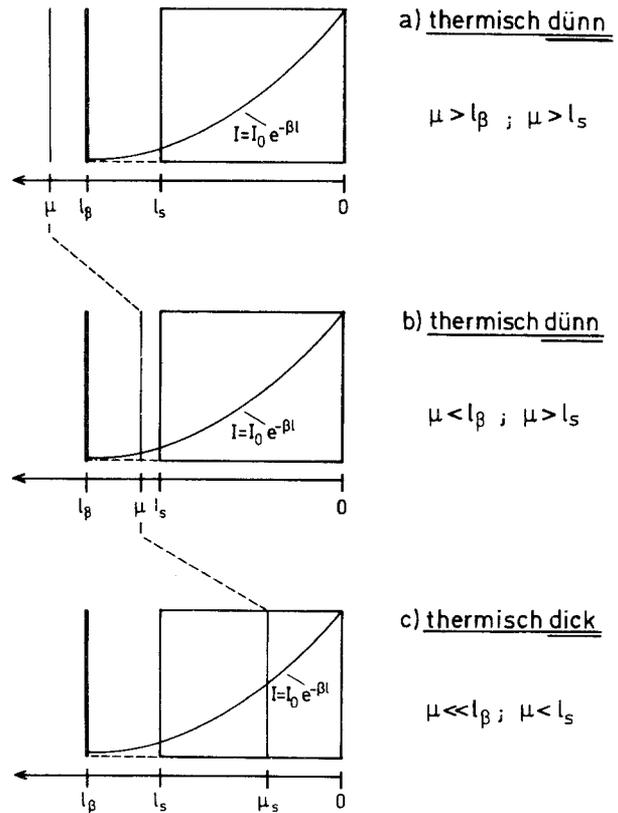


Fig. 4. Optisch durchlässiger Festkörper, $l_\beta > l_s$

über der Probe l_g . Die Größen sind durch die äußeren Arbeitsbedingungen und die Abmessungen der PA-Meßzelle festgelegt.

Fall 1b unterscheidet sich vom Fall 1a nur dadurch, daß $\mu < l_\beta$, während wie im Fall 1a gilt $\mu > l_s$; Gl. (8) gilt auch für diesen Fall.

Im *Fall 1c* ist $\mu \ll l_\beta$ und $\mu < l_s$. Dies ist der Fall des *thermisch dicken* Festkörpers. Die Lösung liefert für das PA-Signal den Ausdruck:

$$S_{PA} \approx \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \cdot \left(\frac{\mu_s}{\kappa_s}\right) \cdot K \cdot I_0. \quad (9)$$

Das PA-Signal wird in diesem Fall durch die thermischen Eigenschaften der Probe bestimmt und hängt vom Produkt $\beta \cdot \mu_s$ ab. Im Gegensatz zu den Fällen 1a und 1b bedeutet dies, daß nur das in der obersten Schicht, die in ihrer Dicke der thermischen Diffusionslänge entspricht, absorbierte Licht zum PA-Signal beiträgt, obwohl das Licht über die gesamte Länge des Festkörpers absorbiert wird. Die hier diskutierten Verhältnisse sind in Fig. 4 anschaulich zusammengestellt.

2. Für den *optisch undurchlässigen Festkörper* gilt $l_\beta < l_s$. *Fall 2a* entspricht dem *thermisch dünnen* Fall $\mu > l_s$, jedoch gilt nun auch $\mu \gg l_\beta$. Das PA-Signal ergibt sich zu:

$$S_{PA} \approx \frac{1}{2a_g} \cdot \left(\frac{\mu_u}{\kappa_u}\right) \cdot K \cdot I_0. \quad (10)$$

Das Signal ist *unabhängig* von den thermischen Eigenschaften der Probe und vom Absorptionskoeffizienten und hängt nur von der Intensität $I_0(\lambda)$ der Lichtquelle ab.

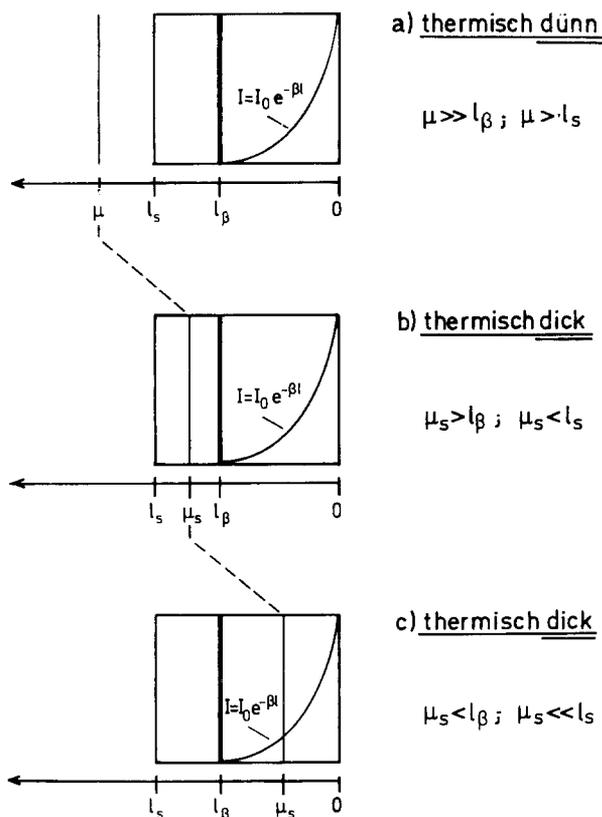


Fig. 5. Optisch undurchlässiger Festkörper, $l_\beta < l_s$

Fall 2b beschreibt den *thermisch dicken* Festkörper mit den Randbedingungen $\mu < l_s$ und $\mu > l_\beta$. Es ergibt sich:

$$S_{PA} \approx \frac{1}{2a_g} \cdot \left(\frac{\mu_s}{\kappa_s} \right) \cdot K \cdot I_0. \quad (11)$$

Auch hier ist das Signal von β unabhängig, jedoch im Vergleich zu Gl. (8) sind jetzt die thermischen Eigenschaften der Probe bestimmend sowie wieder $I_0(\lambda)$.

Fall 2c behandelt den *thermisch dicken* Festkörper mit den Randbedingungen: $\mu \ll l_s$; $\mu < l_\beta$. Wir erhalten hierfür:

$$S_{PA} \approx \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \cdot \left(\frac{\mu_s}{\kappa_s} \right) K \cdot I_0. \quad (12)$$

Obwohl dieser Körper optisch undurchlässig ist, hängt dennoch das Signal über das Produkt $\beta \cdot \mu_s$ vom Absorptionskoeffizienten β ab. Wie im Fall 1c trägt nur das in der thermischen Diffusionslänge μ_s unterhalb der Oberfläche absorbierte Licht zum PA-Signal bei. Figur 5 faßt die Fälle 2a–c zusammen.

Aus diesen Betrachtungen kann man die für die PAS wichtigsten Faktoren ersehen:

1. In allen Fällen hängt das PA-Signal von der eingestrahelten Lichtintensität $I_0(\lambda)$ ab. Daher werden i.a. Lampen mit sehr großer Beleuchtungsstärke, z.B. Xenon-Höchstdruck-Lampen mit einer Lei-

stung von 350–1000 W, eingesetzt. Für bestimmte Zwecke kann man auch Laser als Lichtquellen verwenden.

2. Die Fälle 1a und 1b repräsentieren für die thermisch dünnen Proben die normale Messung eines PA-Spektrums, das von $\beta \cdot l_s$ abhängt.
3. Da nach Gl. (5) die thermische Diffusionslänge μ der Wurzel aus der Chopperfrequenz umgekehrt proportional ist, kann an ein und derselben Probe die thermische Diffusionslänge μ in weiten Grenzen durch Änderung der Chopperfrequenz variiert werden. Wie später dargestellt, eröffnet diese Abhängigkeit eine der interessantesten Anwendungen der PAS, nämlich der zerstörungsfreien Ermittlung von *Tiefenprofilen*.

4. Die Fälle 2a und 2b sind für Systeme mit großen Absorptionskoeffizienten β von besonderer Bedeutung. Für viele organische und anorganische Verbindungen liegt β in der Größenordnung von 10^4 – 10^5 cm^{-1} , die optische Eindringtiefe l_β damit zwischen 10^{-5} und 10^{-4} cm. Für thermisch dünne ($\mu > l_s$) und thermisch dicke Festkörper ($\mu < l_s$, aber $\mu > l_\beta$) ist daher das PA-Signal trotz vollständiger Lichtabsorption in einer Schichtdicke von 0,1 bis 1 μm unter der Probenoberfläche vom Absorptionskoeffizienten der Probe unabhängig. Dies führt zu dem sog. *Sättigungseffekt*, der eine Einschränkung der PAS bedeutet [23].

5. Ein vollständig schwarzer Körper, z.B. Ruß auf einer Metall-, Quarz- oder Glasplatte, würde den Fällen 2a und 2b entsprechen. Das PA-Spektrum dieses Körpers würde dann nur durch die spektrale Energieverteilung der Lichtquelle bestimmt. Diesen Effekt kann man ausnutzen, um auf einfache Weise ein Referenzsignal zu erhalten (s. S. 164).

6. Da in die Ausdrücke für die PA-Signale (Gl. 8–12) die thermischen Eigenschaften der Proben eingehen, eröffnet sich die Möglichkeit, diese Daten zu ermitteln.

7. Die Quantenausbeuten des strahlenden und des strahlungslosen Prozesses sind nach Gl. (2) durch eine einfache Beziehung miteinander verknüpft. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der absoluten Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten mit Hilfe der PAS.

Von McDonald [24] sowie Quimby und Yen [25] wurde die R-G-Theorie auf einen dreidimensionalen Wärmefluß erweitert, wobei sich zeigte, daß bei Festkörpern die eindimensionale Beschreibung ausreichend ist. Bei Flüssigkeiten sind wegen der im Inneren der Probe entstehende Wärme innere Schwingungen zu berücksichtigen, die sich der Schallwelle im Gas überlagern [26].

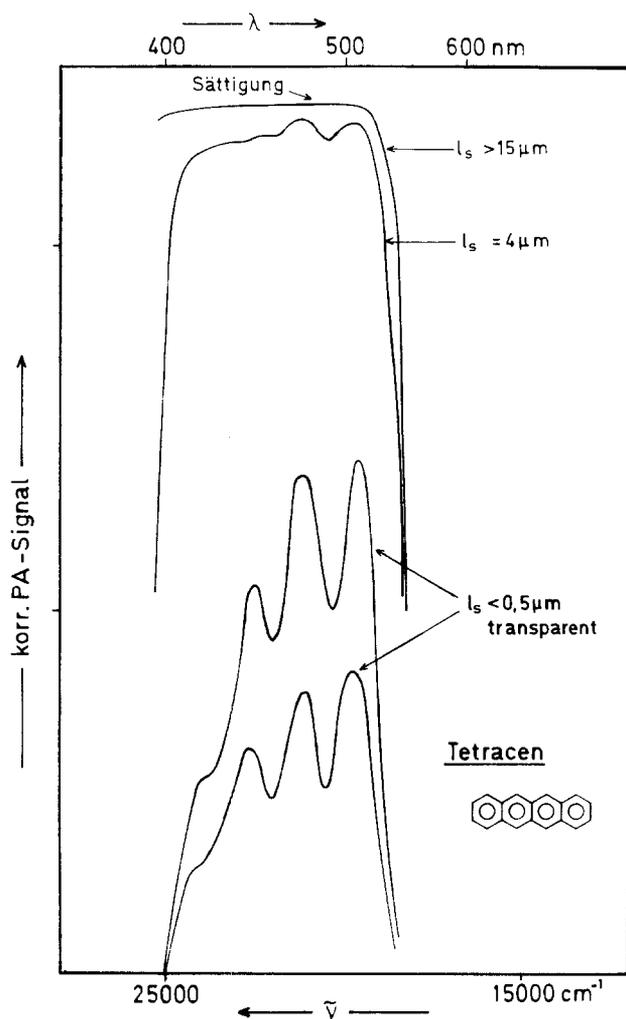


Fig. 6. PA-Spektren von Tetracen-Filmen unterschiedlicher Schichtdicke

Der Sättigungseffekt

Viele organische Verbindungen, z.B. Farbstoffe, besitzen sehr große Extinktionskoeffizienten im Bereich von $10000 - 100000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Derartige Systeme haben somit optische Weglängen l_β kleiner als $1 \mu\text{m}$, so daß die PA-Spektren für $l_s > 1 \mu\text{m}$ vollständig gesättigt sind (s. S.166).

Ein Beispiel für diesen Sättigungseffekt ist in Fig. 6 für einen Tetracen-Film dargestellt [27]. Bei großer Schichtdicke $l_s \approx 15 \mu\text{m}$ ist das PA-Spektrum vollständig gesättigt. Auch bei $4 \mu\text{m}$ ist dies noch annähernd der Fall. Erst bei $l_s < 0,5 \mu\text{m}$ ist die für die langwellige Bande typische Schwingungsstruktur des Tetracens in Übereinstimmung mit dem UV-VIS-Spektrum im festen Zustand deutlich zu erkennen [28]. Die optische Dichte β eines derartigen Tetracen-Filmes liegt bei $5 \cdot 10^4$ im Maximum und bei

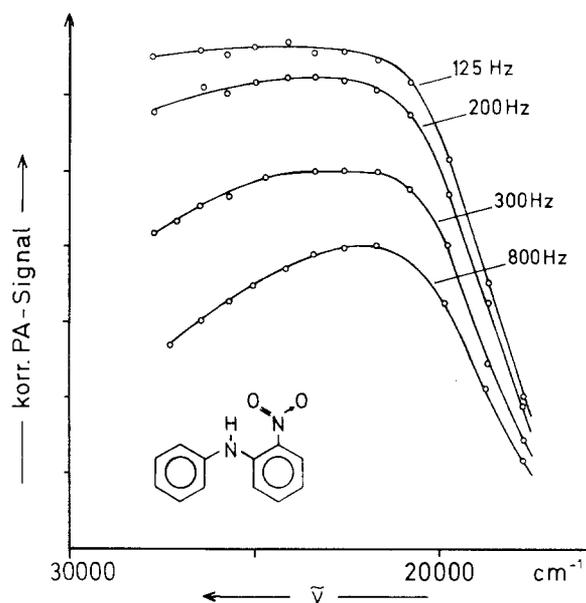


Fig. 7. PA-Spektren von festem 2-Nitrodiphenylamin bei verschiedenen Chopperfrequenzen zur Eliminierung des Sättigungseffektes

$2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ im Minimum; dem entspricht eine optische Eindringtiefe von $0,2 \leq l_\beta \leq 0,5 \mu\text{m}$ in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der PA-Spektren. Ähnliche Untersuchungen wurden am Tetraphenylporphyrin durchgeführt [29].

Eine weitere Möglichkeit, den Sättigungseffekt zu eliminieren, basiert auf Gl. (5). Mit Erhöhung der Chopperfrequenz kann der Fall 2c, d.h. die Bedingung $\mu_s < l_\beta$ eingestellt werden. Dies ist in Fig. 7 für die PA-Spektren von festem pulverförmigem 2-Nitrodiphenylamin dargestellt. Bei einer Chopperfrequenz von 125 s^{-1} ist das PA-Spektrum vollständig gesättigt. Bei Erhöhung der Chopperfrequenz tritt die breite, strukturlose langwellige Bande immer deutlicher hervor [27].

Eine dritte Möglichkeit besteht darin, einen stark absorbierenden Festkörper mit einem Weißstandard zu verdünnen [29]. Diese Technik entspricht dann der Reflexionsspektroskopie [30].

Figur 8 gibt als Beispiel das PA-Spektrum des festen Oktaäthylporphyrins, verdünnt mit MgO , wieder. Im Vergleich zur Reflexionsspektroskopie bietet die PAS an Pulvern keine Vorteile [31]. Nach neueren Untersuchungen [32] führen jedoch Verdünnungstechnik und Frequenzvariation zu Ergebnissen, die zeigen, daß die PAS der Reflexionsspektroskopie überlegen ist. Als Beispiel sind in Fig. 9 die PA-Spektren eines reinen organischen Pigmentfarbstoffes, die mit variabler Frequenz erhalten wurden, im Vergleich zu den Remissionsspektren wiedergegeben.

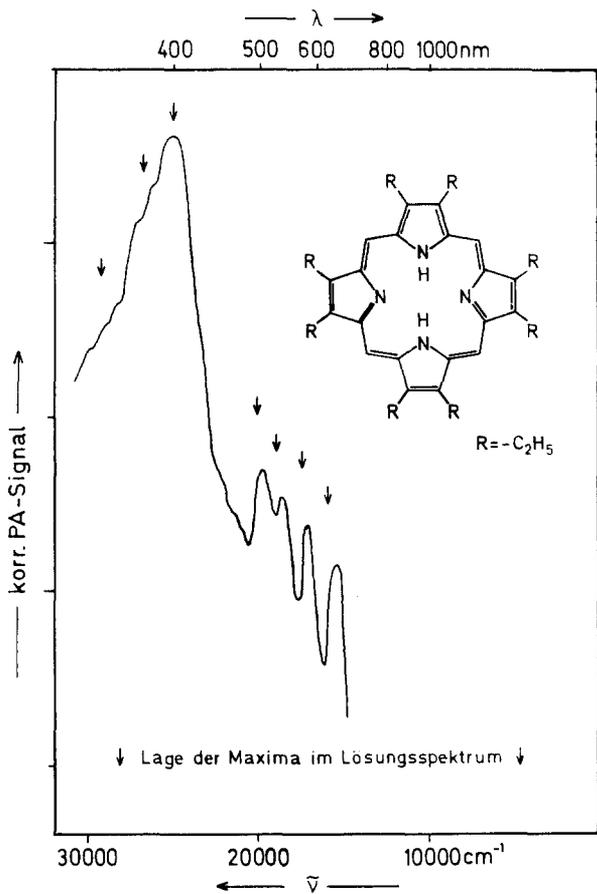


Fig. 8. PA-Spektrum des Oktaäthylporphyrins, verdünnt mit MgO

Während im Remissionsspektrum beim reinen Pigment keine Auflösung der Banden zu beobachten ist, wird bei 11000s^{-1} ein PA-Spektrum erhalten, das dem Remissionsspektrum einer mit TiO_2 verdünnten Probe entspricht.

Zu einer ähnlich positiven Beurteilung kommen Burggraf und Leyden [33], die die R-G-Theorie mit den Ansätzen der Kubelka-Theorie [30] für die Lichtstreuung kombinierten und damit eine Möglichkeit der quantitativen Anwendung der PAS aufzeigen.

Ermittlung von Tiefenprofilen

Eine wesentliche Bedeutung der PA-Meßtechnik liegt darin, daß zerstörungsfrei Mehrfachfarbstoffschichten vermessen werden können. Als Beispiel an biologischem Material gibt Rosenwaig [34] die PA-Spektren der Schale eines Apfels bei zwei Chopperfrequenzen. In Fig. 10 ist das PA-Spektrum eines grünen Blattes eines Zierstrauches (Kirsch-Lorbeer) bei Chopperfrequenzen von 25s^{-1} und von 2200s^{-1} wiedergegeben. Bei der niedrigen Chopperfrequenz ist im Sichtbaren das bekannte Spektrum des Chlorophylls deutlich zu erkennen, während bei hoher Chopperfrequenz nur noch das Spektrum der Wachsschutzschicht im UV wahrzunehmen ist [35]. Die Deutung dieses Effektes erfolgt am Fall 1c, Gl. (9). Aus der Beziehung Gl. (5) geht hervor, daß die

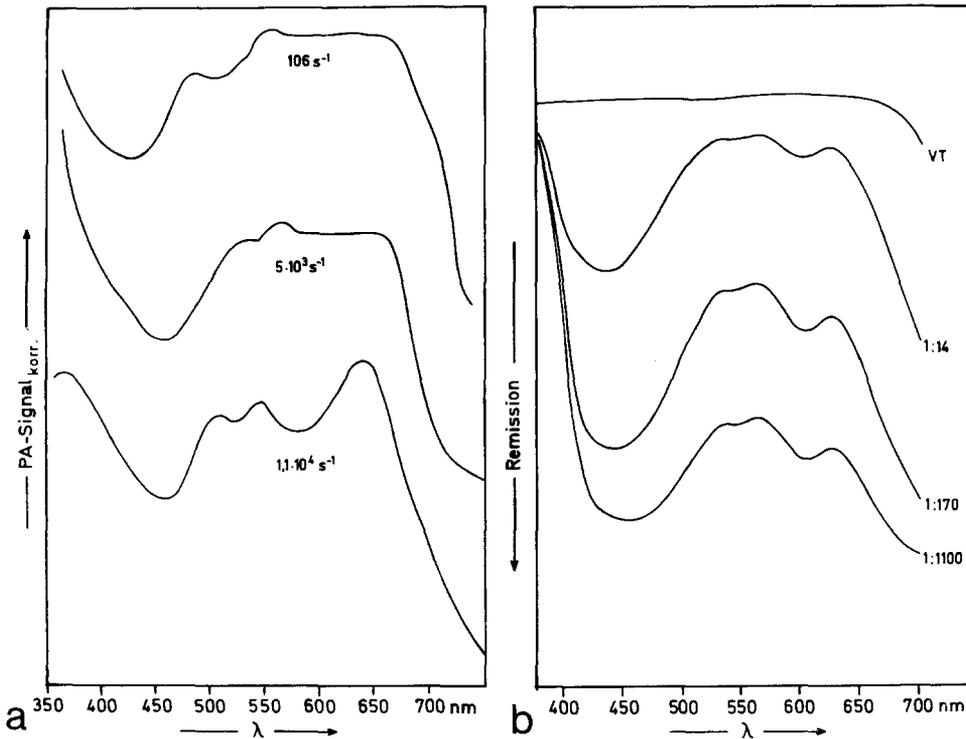


Fig. 9. a) PA-Spektren eines reinen organischen Pigmentfarbstoffes bei verschiedenen Chopperfrequenzen, b) Remissionsspektren desselben Farbstoffes, verdünnt mit TiO_2 (nach Angaben der Fa. Hoechst)

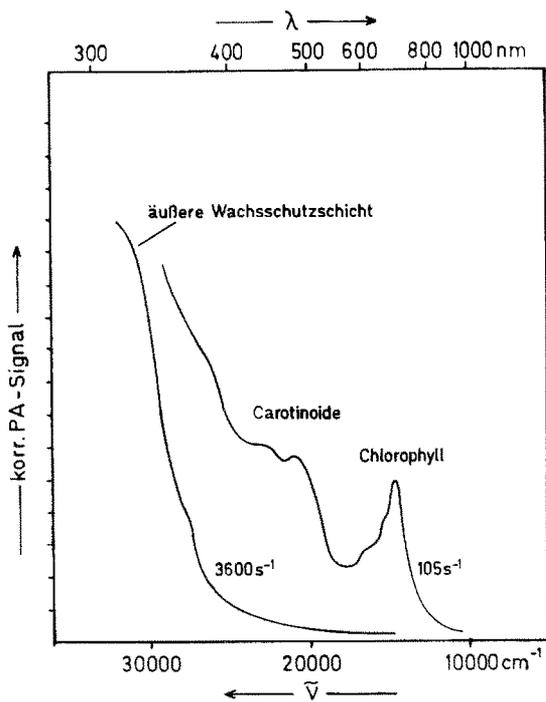


Fig. 10. PA-Spektrum eines grünen Blattes bei zwei Chopperfrequenzen, Diskussion s. Text

thermische Diffusionslänge μ_s von der Frequenz abhängt. Je größer die Frequenz $\omega = 2\pi\nu$, desto kleiner wird μ_s . Dies hat zur Folge, daß nach Gl. (9) nur das Licht zum PA-Signal beiträgt, das innerhalb der thermischen Diffusionslänge μ_s unterhalb der Probenoberfläche absorbiert worden ist. Durch Variation der Chopperfrequenz kann man daher diese Zone kontinuierlich vergrößern bzw. verkleinern. Liegen mehrere unterschiedliche Farbstoffschichten übereinander vor, so kann man diese von der Tiefe nach der Oberfläche des Festkörpers hin abtasten. Bei dem Beispiel in Fig. 10 handelt es sich um die tieferliegende Chlorophyllschicht und die darüber befindliche Wachsschutzschicht.

Ein technisch interessantes Anwendungsbeispiel stellt Fig. 11 dar [36]. Hier handelt es sich um ein Color-Umkehrpapier (Agfa Gevaert), das nach entsprechender Behandlung in der Summe der drei Farbstoffschichten den Eindruck schwarz vermittelt.

Fig. 11a gibt zunächst bei der Frequenz 25 s^{-1} das Gesamtspektrum wieder, das der Überlagerung der drei Farbstoffe Gelb, Purpur und Blaugrün entspricht. Wird die Frequenz auf 105 s^{-1} erhöht, so nimmt die Intensität des Blaugrünen ab (Fig. 11b). Dieser Effekt ist bei 720 s^{-1} (Fig. 11c) schon sehr stark ausgeprägt. Bei einer Chopperfrequenz von 2200 s^{-1} wird dagegen nur noch das PA-Spektrum der Gelbschicht beobachtet (Fig. 11d). Die Gelb-

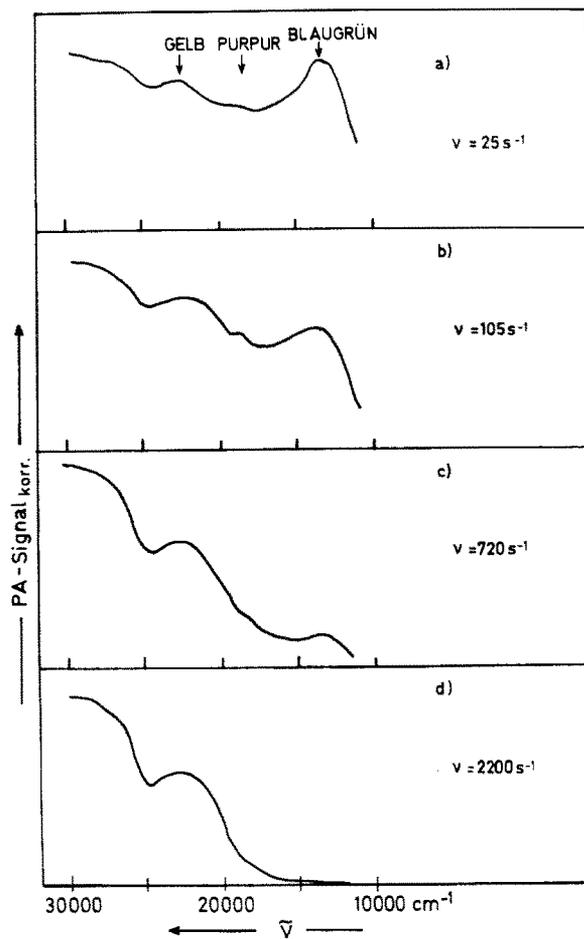


Fig. 11. PA-Spektren eines Agfa-Color-Umkehrpapiers nach Verarbeitung, bei verschiedenen Chopperfrequenzen, Diskussion s. Text

schicht ist damit die oberste, die Purpurschicht die zweite und die Blaugrünschicht die dritte, unterste Schicht. Das PA-Spektrum bei 2200 s^{-1} läßt außerdem zu 30000 cm^{-1} ($\cong 333\text{ nm}$) hin noch eine vierte Schicht, nämlich die UV-Schutzschicht erkennen, so daß bei diesem Papier insgesamt 4 Schichten abgetastet werden können. Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll eine wichtige und interessante Anwendungsmöglichkeit der PAS, deren Übertragung auf weitere technische sowie analytische, biologische und medizinische Fragestellungen sich anbietet, d.h. immer dort, wo man zerstörungsfrei Tiefenprofile zwischen etwa $0,5$ und $50\text{ }\mu\text{m}$ zu untersuchen und aufzulösen wünscht.

PA-Messungen an festen Lösungen

Als feste Lösungen sind Lösungen von organischen Verbindungen in einer Polymermatrix anzusehen. Als geeignete Matrix erweist sich Polyvinylalkohol (PVA) [37]. Wasserlösliche Verbindungen, z.B. or-

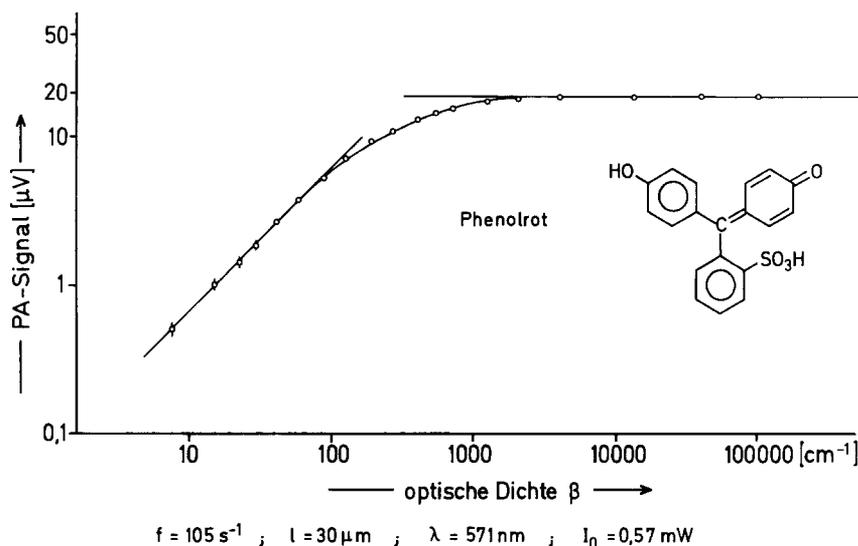


Fig. 12. PA-Signal von Phenolrot in PVA als Funktion der optischen Dichte β , Schichtdicke $30 \mu\text{m}$

ganische Farbstoffe, lösen sich sehr gut in wäßrigen PVA-Lösungen, die dann zu einem Film gegossen werden können, so daß sie als *feste Lösungen* anzusehen sind. Derartige Filme mit Schichtdicken von $30\text{--}50 \mu\text{m}$ sind optisch transparent, wenn die Konzentration des Farbstoffes entsprechend eingestellt worden ist. Bei höheren Konzentrationen erhält man den Übergang in den optisch undurchlässigen Zustand. Außerdem sind derartige PVA-Filme thermisch dick.

Die Abhängigkeit des PA-Signals eines PVA-Filmes, der Phenolrot enthält, von der optischen Dichte zeigt Fig. 12. Bis zu einer optischen Dichte von $\beta \leq 300 \text{ cm}^{-1}$ ist ein linearer Verlauf entsprechend Fall 1c, Gl. (9), zu erkennen, der zu höheren optischen Dichten hin in die Sättigung übergeht (Fall 2b, Gl. 11). Kombiniert man die Gln. (9) und (11), kann man aus der Neigung des linearen Teils und dem PA-Signal im Sättigungsbereich bei Konstanthaltung der äußeren Arbeitsbedingungen (Faktor K in den Gln. (9) und (11)) und bei Kenntnis der Lichtintensität $I_0(\lambda)$ die thermischen Daten des PVA-Filmes bestimmen [38]. Der Farbstoff Phenolrot dient dann als Indikator. Daß derartige Lösungen von Farbstoffen in Polymeren zur Aufnahme von PA-Spektren geeignet sind, wurde für Polymethylmethacrylat (PMMA) als Matrix bereits von Tilgner und Lüscher gezeigt [31]. Andere geeignete Polymere sind z.B. Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Polystyrol.

Bestimmung von Fluoreszenz-Quantenausbeuten mittels PAS

Die in Fig. 12 dargestellte Abhängigkeit des PA-Signals von der optischen Dichte des in PVA gelö-

sten Phenolrots ist ein Beispiel für einen nicht fluoreszierenden Farbstoff, d.h. für jede optische Dichte im linearen Teil ist das zugehörige PA-Signal das maximal zu erwartende. Da diese „Eichkurve“ im Zweistrahlverfahren erhalten oder, einfacher ausgedrückt, stets auf das Referenzsignal bezogen ist, gilt diese Darstellung für *alle* Wellenlängen. Wenn eine Verbindung, in PVA gelöst, fluoresziert, wird die Kurve in ihrem Ordinatenwert parallel verschoben, oder, allgemein ausgedrückt, das PA-Signal ist bei gleicher optischer Dichte kleiner. In Fig. 13 ist das PA-Signal von Phenolrot und von Rhodamin 6G bei gleicher optischer Dichte, $\beta = 320 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Da diese Filme oberhalb $30 \mu\text{m}$ thermisch dick, aber optisch durch-

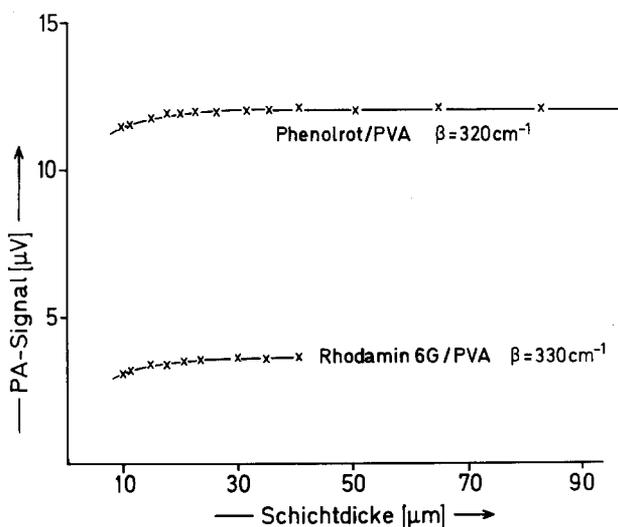


Fig. 13. PA-Signal von Phenolrot in PVA und Rhodamin 6G in PVA als Funktion der Schichtdicke bei gleicher optischer Dichte $\beta = 320 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$

lässig sind, ist das PA-Signal nach Fall 1c, Gl. (9), von der Schichtdicke unabhängig. Die parallel verschobene untere Kurve für Rhodamin 6G gibt die Verringerung des PA-Signals auf Grund der Fluoreszenz wieder. Durch Vergleich beider Signale erhält man die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{FM} durch die einfache Beziehung [39, 40]:

$$\Phi_{FM} = \frac{\tilde{\nu}_e}{\tilde{\nu}_f} \cdot \left[1 - \frac{S_{IM}}{S_{FM}} \right]. \quad (13)$$

$\tilde{\nu}_e$ Anregungswellenzahl
 $\tilde{\nu}_f$ Wellenzahl des Fluoreszenzmaximums
 S_{IM} PA-Signal des nicht fluoreszierenden Standards (mV)
 S_{FM} PA-Signal der fluoreszierenden Probe bei gleicher optischer Dichte β (mV) und gleichem I_0

In Tabelle 1 sind die nach dieser Methode bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten einiger organischer Farbstoffe in PVA als Matrix zusammengestellt [41]. In der letzten Spalte sind bei $T=300$ K in Äthanol als vergleichbarem Lösungsmittel erhaltene Quantenausbeuten angeführt [42].

In wäßriger Lösung bei pH=1 wurde die Fluoreszenzquantenausbeute des Chininsulfats zu $\Phi_{FM}=0,53$ bestimmt [40]. Adams und Mitarb. berichten auch über die Bestimmung der Quantenausbeute des festen Natriumsalicylats [43]. Mit der Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten von Farbstoffen in wäßriger Lösung befaßten sich auch Rockley und Waugh [44] sowie Lahmann und Ludwig [39].

Tabelle 1. Fluoreszenzquantenausbeuten einiger organischer Farbstoffe, gelöst in PVA (300 K) (nach [41])

Farbstoff	Φ_{FM} (PVA)	Φ_{FM} (Äthanol)
Rhodamin 6G	0,85	0,88
Rhodamin B	0,80	0,7–0,96
Fluorescein-Dinatriumsalz	0,82	0,91
Acridinorange	0,55	0,36–0,76
Eosin-	0,75	0,74/0,80
Kristallviolett	0,05 ($\pm 0,05$)	0,02

Weitere Anwendungsmöglichkeiten der PAS

Neben den hier besonders herausgestellten Möglichkeiten der PAS gibt es zahlreiche Anwendungen, die in der Literatur beschrieben wurden und zum Teil interessante Problemstellungen beinhalten.

Für die Halbleitertechnik ist von Bedeutung, daß sich die Bandkanten von Halbleitern mit Hilfe der PAS in sehr guter Übereinstimmung mit der Reflexionsspektroskopie bestimmen lassen [11, 31, 45]. Für die Untersuchung von Organo-Metall-Verbindungen ist die PAS ebenfalls mit Erfolg getestet worden, z.B. zur Unterscheidung von Rhodium-

Komplexen mit organischen Liganden. Einen Überblick zu diesen Einsatzmöglichkeiten gibt Somoano [46]. Untersuchungen an flüssigen Kristallen wurden von Rosencwaig durchgeführt, der zeigte, daß die PAS Informationen über die zwischenmolekulare Wechselwirkung in flüssigen Kristallen vermitteln kann [11, 45]. Von Fournier u.a. ist am Beispiel des optisch aktiven Kristalls $Nd_2(MoO_4)_3$ gezeigt worden, daß PA-Dichroismus-Experimente möglich sind [47].

Untersuchungen an Oberflächen sind besonders ideal mit der PAS durchführbar. Hierher gehören z.B. PA-Messungen an Dünnschichtchromatogrammen [48] in Konkurrenz zur Reflexionsspektroskopie oder Untersuchungen an Farbstoffschichten auf Aquarellpapieren [36]. Eine interessante Anwendungsmöglichkeit bietet die PAS bei Passivierungsstudien an Metalloberflächen [45].

Neben den hier erwähnten Beispielen zur Anwendung der PAS auf chemische Fragestellungen sind auch zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in Biologie und Medizin beschrieben worden. So können feste pulverförmige Proben vermessen werden, wie Rosencwaig am Beispiel des Cytochroms-C zeigen konnte [49]. Die direkte Messung der PA-Spektren von festen Stoffen ist immer dann besonders wichtig, wenn es sich um wasserunlösliche Proben handelt oder wenn das biologische Material zerstörungsfrei gemessen werden soll, z.B. Blätter [34], Meeresalgen [34] und Plankton [50]. Wie auf S. 169 und in Fig. 10 gezeigt, kann gerade bei diesen Materialien die Ermittlung von Tiefenprofilen von großem Interesse sein. Die Möglichkeit der zerstörungsfreien Messung spielt auch bei medizinischen Fragestellungen eine wichtige Rolle, z.B. bei der direkten PA-Untersuchung von Blut, an dem Transmissionsmessungen im UV-VIS wegen der starken Lichtstreuung sehr schwierig sind [59]. Weitere Beispiele für die Anwendung der PAS auf medizinische Probleme geben Rosencwaig und Pines [51] sowie Pines [52].

PA-Untersuchungen an dünnen Schichten und Filmen lassen sich auch auf die biologisch und medizinisch wichtigen Membranen übertragen. Cahen u.a. [53–55] führten interessante PA-Untersuchungen zur Photosynthese an Membranen und Chloroplasten durch.

Die hier ausführlicher beschriebenen und die zuletzt mehr summarisch aufgeführten weiteren Anwendungs- und Einsatzmöglichkeiten zeigen die Vielseitigkeit der PAS, wobei einer der wesentlichen Vorteile dieser Methode gegenüber der normalen UV-VIS-Spektroskopie die zerstörungsfreie Messung verschiedenartigster Materialien ist. Wegen der Möglichkeit, Tiefenprofile bei Mehrschichten zu analysieren, dürfte hier eines der zukunftssträchtigen

Anwendungsgebiete dieser Methode liegen. Wichtige Informationen über Tiefenprofile bzw. allgemein über Schichtaufbauten und -dicken erhält man außerdem durch die gleichzeitige Messung der Phase des PA-Signals [6, 63].

Ein Nachteil der PAS ist derzeit immer noch, daß sie keine quantitativen analytischen Ergebnisse zu liefern vermag, wenngleich in diesem Zusammenhang auf die Ausführungen auf S. 168 verwiesen sei.

Zur apparativen Entwicklung der PAS sei kurz auf die Möglichkeit hingewiesen, an Stelle der Kondensatormikrophone piezoelektrische Keramiken als Empfängersysteme, speziell bei PA-Untersuchungen mit Lasern, zu verwenden [39, 56, 57]. Wichtige Weiterentwicklungen sind die Fourier-Transform-PAS [58] und die Photo-Akustik-Mikroskopie (PAM) [59–62].

Soweit in diesem Übersichtsreferat eigene Ergebnisse berücksichtigt worden sind, sei den Herren W. Görtz und H. Brücher für ihr Engagement bei den Untersuchungen gedankt. Dem Land NW und dem Fonds der Chemie ist an dieser Stelle für die Förderung dieser Arbeiten zu danken.

1. Bell, A.G.: *Am. J. Sci.* 20, 305 (1880)
2. Bell, A.G.: *Phil. Mag.* 11, 510 (1881)
3. Tyndall, J.: *Proc. Roy. Soc. London* 31, 307 (1881)
4. Roentgen, W.C.: *Phil. Mag.* 11, 308 (1881)
5. Pao, Y.-H. (ed.): *Photoacoustic Spectroscopy and Detection*. New York: Academic Press 1977
6. Rosencwaig, A.: *Photo-acoustics and Photo-acoustic-spectroscopy*. New York: Wiley 1980
7. Adams, M.J., King, A.A., Kirkbright, G.F.: *Analyst* 101, 73 (1976)
8. Parker, J.G.: *Appl. Opt.* 12, 974 (1973)
9. Murphy, J.C., Aamodt, L.C.: *Appl. Phys. Lett.* 31, 729 (1977)
10. Harhbarger, W.R., Robein, M.B.: *Acc. Chem. Res.* 6, 329 (1973)
11. Rosencwaig, A.: *Phys. Today* 28, 23 (1975)
12. Rosencwaig, A.: *Anal. Chem.* 47, 592A (1975)
13. Adams, M.J., King, A.A., Kirkbright, G.F.: *Analyst* 102, 569 (1977)
14. Eaton, H.E., Stuart, J.D.: *ibid.* 102, 531 (1977)
15. Adams, M.J., Kirkbright, G.G.: *ibid.* 102, 281 (1977)
16. McClelland, J.F., Knisely, R.N.: *Appl. Opt.* 15, 2658 (1976)
17. Gray, R.C., Fishman, V.A., Bard, A.J.: *Anal. Chem.* 49, 697 (1977)
18. Aamodt, L.C., Murphy, J.C., Parker, J.G.: *J. Appl. Phys.* 48, 927 (1977)
19. Monahan, Jr., E.M., Nolle, A.W.: *ibid.* 48, 3519 (1977)
20. Betteridge, D., Hallam, H.E., Meyler, P.J.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 290, 353 (1978)
21. Rosencwaig, A., Gersho, A.: *Science* 190, 556 (1975)
22. Rosencwaig, A., Gersho, A.: *J. Appl. Phys.* 47, 64 (1976)

23. McClelland, J.F., Knisely, R.N.: *Appl. Phys. Lett.* 28, 467 (1976)
24. McDonald, F.A.: *ibid.* 36, 123 (1980)
25. Quimby, R.S., Yen, W.M.: *ibid.* 35, 43 (1979)
26. McDonald, F.A., Wetsel, Jr., G.C.: *J. Appl. Phys.* 49, 2313 (1978)
27. Görtz, W.: *Dissertation Univ. Düsseldorf* 1982
28. Perkampus, H.-H.: *Z. Physik. Chem. N.F.* 19, 206 (1959)
29. Lin, J.W., Dudek, L.P.: *Anal. Chem.* 51, 1627 (1979)
30. Kortüm, G.: *Reflexionsspektroskopie*, Kap. Vb, S. 180. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1969
31. Tilgner, R., Lüscher, E.: *Z. Physik. Chem. N.F.* 111, 19 (1978)
32. Brücher, H., Perkampus, H.-H.: unveröffentlichte Ergebnisse
33. Burggraf, L.W., Leyden, D.E.: *Anal. Chem.* 53, 759 (1981)
34. Rosencwaig, A., in: *Advances in Electronics and Electron Physics* (ed. L. Marton). New York: Academic Press 1978
35. Görtz, W., Perkampus, H.-H.: unveröffentlichtes Ergebnis
36. Görtz, W., Perkampus, H.-H.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* (im Druck)
37. Perkampus, H.-H., Senger, P., Kassebeer, G.: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 67, 703 (1963)
38. Görtz, W., Perkampus, H.-H., in: *Photoacoustics, Principles and Applications* (ed. H. Coufal et al.). Wiesbaden: Vieweg 1981
39. Lahmann, W., Ludewig, H.J.: *Chem. Phys. Lett.* 45, 177 (1977)
40. Adams, M.J., Highfield, J.G., Kirkbright, G.F.: *Anal. Chem.* 49, 1850 (1977)
41. Perkampus, H.-H., Görtz, W.: *Bunsentagung Marburg* 1981, Vortrag C 66
42. Berlan, I.B.: *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. New York-London: Academic Press 1971
43. Adams, M.J., Highfield, J.G., Kirkbright, G.F.: *Analyst* 106, 850 (1981)
44. Rockley, M.G., Waugh, K.M.: *Chem. Phys. Lett.* 54, 597 (1978)
45. Rosencwaig, A.: *Anal. Chem.* 47, 592A (1975)
46. Somoano, R.B.: *Angew. Chem.* 90, 250 (1978)
47. Fournier, D., Boccara, A.C., Badocz, J.: *Appl. Phys. Lett.* 32, 640 (1978)
48. Rosencwaig, A., Hall, S.S.: *Anal. Chem.* 47, 548 (1975)
49. Rosencwaig, A.: *Science* 181, 657 (1973)
50. Ortner, P.B., Rosencwaig, A.: *Hydrobiologica* 56, 3 (1977)
51. Rosencwaig, A., Pines, E.: *Biochim. Biophys. Acta* 493, 10 (1977)
52. Pines, E.: *J. Soc. Cosmetic Chem.* 29, 559 (1978)
53. Cahen, D.: *Appl. Phys. Lett.* 33, 810 (1978)
54. Cahen, D., Garty, H., Caplan, S.R.: *FEBS Lett.* 91, 131 (1978)
55. Cahen, D., Malkin, S., Lerner, E.I.: *ibid.* 91, 339 (1978)
56. Hordvik, A., Schlossberg, H.: *Appl. Opt.* 16, 101 (1977)
57. Hordvik, A., Skolnik, L.: *ibid.* 16, 2919 (1977)
58. Farrow, M.M., Brunham, R.K., Eyring, E.M.: *Appl. Phys. Lett.* 33, 735 (1978)
59. Gutfeld, R.J. von, Meleher, R.L.: *ibid.* 30, 257 (1977)
60. Wickramasinghe, H.K., et al.: *ibid.* 33, 912 (1978)
61. Rosencwaig, A.: *Am. Lab.* 11, 39 (1979)
62. Busse, G., Rosencwaig, A.: *Appl. Phys. Lett.* 36, 815 (1980)
63. Roark, J.C., Palmer, R.A., Hutchinson, J.S.: *Chem. Phys. Lett.* 60, 112 (1978)
64. Pelzl, J., in: *Photoacoustics, Principles and Applications* (ed. H. Coufal et al.). Wiesbaden: Vieweg 1981

Eingegangen am 10. November 1981