

# Photoakustik-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen von Farbstoffen in Polymermatrizen

W. Görtz\* und H.-H. Perkampus

Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl I, Universität Düsseldorf

Z. Naturforsch. **38a**, 1022–1031 (1983); eingegangen am 3. Juni 1983

*PA-spectroscopic Investigation on Solutions of Dyes in Polymermatrixes*

Dyes solved in polymer matrixes are ideal systems to examine the RG theory. PVA and PVP were used as matrixes. In these polymer matrixes the thermal properties are given by the matrix molecules being present in excess. The dye molecule serves as an indicator. Thus the thermal properties, specific heat, temperature and heat conductivity of the matrix can be measured for thermally thick layers. Further investigations to examine the RG theory show, that this theory can be used for the quantitative evaluation of PA measurements of thermally thick, non scattering samples.

## 1. Einleitung

In der Photo-Akustik-Spektroskopie (PAS) werden bekanntlich optische und thermische bzw. thermodynamische Daten einer Probe miteinander verknüpft. An Hand der Rosencwaig-Gersho-Theorie (RG-Theorie) [1, 2], kann man bei Kenntnis der thermischen bzw. thermodynamischen und optischen Parameter einer Probe bei gleichzeitiger Berücksichtigung der apparativen Kenndaten und der Bestrahlungsintensität das photoakustische Signal berechnen. Andererseits zeigt die Theorie aber auch, daß für die Grenzfälle dieser Theorie die zum Teil nur schwer zugänglichen thermischen Daten einer Probe ermittelt werden können.

In der vorliegenden Arbeit soll daher dargestellt werden, wie thermische Daten an festen Lösungen mit Hilfe von PA-Messungen zugänglich sind. Zum anderen soll gezeigt werden, daß derartige feste Lösungen geeignete Modellsysteme für die Überprüfung der RG-Theorie darstellen.

Der eigentliche, das Licht absorbierende und die Wärme produzierende Stoff ist dabei in den festen Lösungen nur in geringer Konzentration vorhanden, so daß man davon ausgehen kann, daß die thermischen Eigenschaften des in großem Überschuß vor-

handenen Lösungsmittels die PA-Signale bestimmen. Dem gelösten Stoff, z.B. einem Farbstoff kommt somit die Rolle eines Indikators zu, der selbst die thermischen Eigenschaften des Lösungsmittels nicht verändert. Er muß die Bedingung erfüllen, nicht zu fluoreszieren, damit der Konkurrenzprozeß zur PAS ausgeschaltet ist.

Um die Vorteile der PAS an Festkörpern für diese Untersuchungen ausnutzen zu können, wurden als Lösungsmittel Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Polyvinylalkohol (PVA) eingesetzt, die sich bereits bei der Bestimmung von absoluten Quantenausbeuten bewährt hatten [3]. Als nicht fluoreszierende Stoffe wurden Phenolrot, Kristallviolett und  $K_3[Fe(CN)_6]$  ausgewählt.

## 2. Theoretische Grundlagen

Im Rahmen der RG-Theorie soll vorausgesetzt werden, daß die Proben thermisch dick sind, d.h. die thermische Diffusionslänge  $\mu_s$  ist kleiner als die Dicke der Probe  $l_s$ . In diesem Fall sind dann nur noch die beiden Fälle optisch transparent und optisch opak zu berücksichtigen. Nach den Spezialfällen der RG-Theorie ergeben sich dann die folgenden Beziehungen [1, 2]:

a) optisch transparent:  $l_\beta > \mu_s$ ;  $l_\beta > l_s$  ( $l_\beta = 1/\beta$  in cm; optische Eindringtiefe)

$$S_{PA}^{\text{trans}} = \left[ K' I_0 \frac{(2\pi f)^{-1/2}}{f} \frac{\chi_s}{\chi_s} \right] \beta; \quad (1)$$

\* Auszug aus der Dissertation, Universität Düsseldorf 1982.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-H. Perkampus, Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl I, Universität Düsseldorf, Universitätsstraße Geb. 26.43, D-4000 Düsseldorf 1.

0340-4811 / 83 / 0900-1022 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

b) optisch opak:  $I_\beta < \mu_s$ ;  $I_\beta < I_s$

$$S_{PA}^{sätt} = K' I_0 \frac{1}{f} \frac{\alpha_s^{1/2}}{\chi_s}. \quad (2)$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

- $\alpha_s$  Temperaturleitvermögen der Probe in  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  
 $\chi_s$  Wärmeleitvermögen der Probe in  $\text{J cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  
 $f$  Modulationsfrequenz in  $\text{s}^{-1}$ ,  
 $\beta$  Absorptionskoeffizient der Probe in  $\text{cm}^{-1}$ ,  
 $I_0$  Bestrahlungsintensität in W.

Zwischen  $\alpha_s$  und  $\chi_s$  besteht der Zusammenhang

$$\alpha_s = \chi_s / \rho_s C_s \quad (3)$$

( $\rho_s$  = Dichte und  $C_s$  = spezifische Wärme der Probe).

Mit (3) erhält man aus (1)

$$S_{PA}^{trans} = \left[ K' I_0 \frac{(2\pi f)^{-1/2}}{f} \frac{1}{\rho_s C_s} \right] \beta. \quad (4)$$

Der Faktor  $K'$  in (1), (2), (4) enthält alle konstanten apparativen Parameter wie Arbeitstemperatur,  $T_0$ , äußerer Druck,  $P_0$ , Zellvolumen,  $V$ , das Verhältnis  $C_p/C_v$  des angekoppelten Gases und seine thermischen Daten, Mikrophonempfindlichkeit in mV/Pascal. Nach (4) bzw. (1) kann man für transparente Proben einen linearen Anstieg des PA-Signals in Abhängigkeit vom Absorptionskoeffizienten erwarten. Die Neigung der Geraden ist dann durch den Klammer-Ausdruck (1) bzw. (4) gegeben. Da  $K'$  vorgegeben ist und die Modulationsfrequenz  $f$  und die Dichte  $\rho_s$  der Probe bekannt sind, kann man daher sehr einfach die spezifische Wärme  $C_s$  der Probe bestimmen.

Im Bereich der Sättigung gilt (2), das Signal ist vom Absorptionskoeffizienten  $\beta$  der Probe unabhängig. Dividiert man (1) durch (2), so erhält man eine einfache Beziehung für die Ermittlung des Temperaturleitvermögens  $\alpha_s$  der Probe:

$$\frac{S_{PA}^{trans}(\beta)}{S_{PA}^{sätt}} = \left( \frac{\alpha_s}{2\pi f} \right)^{1/2} \beta; \quad \alpha_s = \left( \frac{S_{PA}^{trans}(\beta)}{\beta S_{PA}^{sätt}} \right)^2 2\pi f. \quad (5)$$

Mit (3) erhält man schließlich das Temperaturleitvermögen  $\chi_s$  der Probe.

Für thermisch dicke Proben beliebiger optischer Dichte kann das PA-Signal  $Q$  in Pascal nach (6) berechnet werden [4, 5]:

$$Q = \frac{\beta(r-1) I_0 \mu_g B}{\chi_s(g+1)(\beta^2 - \sigma^2)} \quad (6)$$

mit

$$B = \frac{\gamma P_0}{2 \sqrt{2} T_0 V}; \quad r = (1-i) \frac{\beta}{2} \sqrt{\frac{2\chi_s}{\omega}}; \\ g = \frac{\chi_g \sqrt{\chi_s}}{\chi_s \sqrt{\chi_g}}; \quad \sigma = (1+i) \sqrt{\frac{\omega}{2\chi_s}}; \\ \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (\text{Gas}).$$

$S_{PA}$  ergibt sich unter Berücksichtigung der Mikrophonempfindlichkeit  $S_M$  in mV/Pa zu  $S_{PA} = Q S_M$  in mV.

### 3. Experimentelles

#### 3.1 PA-Spektralphotometer

Für die Untersuchungen wurde ein ZweistrahlpA-Spektralphotometer in Eigenbau benutzt [6]. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Hochdrucklampe XBO 450 W (Osram) in einem Lampengehäuse PRA ALH 220 mit Lampennetzgerät PRA 301. Das Netzgerät erlaubte eine elektronische Modulation von  $10 \text{ s}^{-1}$  bis  $10^4 \text{ s}^{-1}$ . Mit Hilfe eines feed-back-Systems konnte die Lampenintensität auf  $\pm 1\%$  konstant gehalten werden. Der Zeiß-Gitter-Monochromator MB 3 mit Wellenlängenvorschub erlaubte die Messung der PA-Spektren im Bereich von 300 bis 900 nm. Für die mechanische Modulation des Lichtes im Bereich von  $10 \text{ s}^{-1}$  bis  $150 \text{ s}^{-1}$  wurde ein rotierender Sektorspiegel benutzt, der auf einen Chopper Ithaco 381 montiert war. Diese Anordnung erlaubte eine Strahlenteilung im Verhältnis 1:1. Die Referenzzelle war mit einer beruften Quarzplatte als Schwarzstandard gefüllt. Die Probenzelle war aus Stahl angefertigt und besaß zwei Quarzfenster (Eintritt und Austritt), so daß auch Transmissionsmessungen der Proben möglich waren. Das Volumen der Probenzelle betrug  $1,6 \text{ cm}^3$ . Die PA-Signale wurden mit Mikrofonen, Typ 4166, der Firma Brüel und Kjaer empfangen und mit Lock-in-Verstärkern Ithaco verarbeitet. Im Zweistrahlerverfahren wurden die beiden Ausgänge der Lock-in-Verstärker auf ein Ratiometer gegeben, so daß auf dem nachgeschalteten Kompensationsschreiber direkt das auf den Schwarzstandard bezogene PA-Signal der Probe registriert werden konnte. Bei Modulationsfrequenzen  $> 150 \text{ s}^{-1}$  wurde im Einstrahlverfahren gearbeitet, d.h. Referenz- und Probenspektrum wurden nacheinander registriert und rechnerisch weiterverarbeitet.

Die Meßzelle war in einer Glove-Gox untergebracht. Diese Anordnung erlaubte die Untersuchung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Proben. Außerdem ergab sich hierdurch eine wirkungsvolle Isolierung gegen störenden Luftschall. Zur Isolierung gegen Gebäudeschwingungen wurde die Meßzelle auf einer Richtplatte ( $5 \times 50 \times 50 \text{ cm}^3$ ) montiert, die auf Sand gelagert war.

### 3.2 Herstellung der PVP- und PVA-Filme

PVP ist ein stark hygroskopischer, wasserlösliches Polymer. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Kollidon 30 (BASF) mit einem mittleren Molekulargewicht von 35000 als Lösungsmittel benutzt. Zur Präparation der Proben wurden definierte Volumina einer wäßrigen Kollidon-30-Lösung und wäßrige bzw. äthanolische Farbstofflösungen gemischt und auf Deckgläser bzw. QS-2-Scheiben gegeben. Die Proben wurden auf einer waagerechten Platte an der Luft getrocknet. Nach wenigen Stunden entstanden klare Filme mit gleichmäßiger Schichtdicke. Der Wassergehalt des PVP ändert sich drastisch mit der relativen Luftfeuchtigkeit [7]. Gleichzeitig ändert sich die mechanische Stabilität. Um die thermischen Eigenschaften der Filme konstant zu halten, wurde für eine konstante relative Luftfeuchtigkeit der glove-box gesorgt. Der Wassergehalt der PVP-Filme beträgt dann 10% [7].

Zur exakten Bestimmung der Schichtdicke wurden einige Filme ausgewogen. Aus dem Gewicht und der Dichte des PVP ( $\rho_s = 1,2 \text{ g cm}^{-3}$ ) wurden Schichtdicken zwischen 7  $\mu\text{m}$  und 80  $\mu\text{m}$  berechnet. Bei einer vergleichenden Wägung von 8 Filmen mit 32  $\mu\text{m}$  Schichtdicke betrug die Standardabweichung  $\pm 2,5\%$ . Die Extinktionen dieser Filme zeigten Abweichungen von  $\pm 3\%$ . Die Unsicherheit bei der Festlegung der Schichtdicke ergibt sich aus der Ablesegenauigkeit der 500  $\mu\text{l}$ -Spritze, die zum Auftragen des Lösungsgemisches auf die Deckgläser benutzt wurde.

PVP-Filme zeigen zwischen 35000  $\text{cm}^{-1}$  und 13000  $\text{cm}^{-1}$  keine Eigenabsorption. In ihren optischen Eigenschaften sind sie den leicht lichtstreuenden PVA-Filmen überlegen. In spektralphotometrischen Untersuchungen an unterschiedlich dicken farbstoff-freien Filmen wurde die durch reguläre Reflexion bedingte Scheinextinktion der PVP-Filme auf den Deckgläsern bestimmt. Im Bereich des sichtbaren Lichtes ist  $A_s = 0,070$  ( $\pm 0,004$ ).

Der hohe Extinktionskoeffizient der gelösten Farbstoffe ermöglicht es, große optische Dichten mit Farbstoffkonzentrationen kleiner als  $10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  zu erzielen.

In der schwach sauren PVP-Matrix wird Phenolrot-Kaliumsalz langsam neutralisiert, was vor allem bei niedrigen Farbstoffkonzentrationen ein Ausbleichen der Proben zur Folge hat. Die untersuchten Phenolrot-Kaliumsalz-Filme wurden deshalb aus einer  $10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  Kaliumhydroxid enthaltenden PVP-Lösung hergestellt.

Polyvinylalkohol (PVA) ist eine häufig benutzte Matrix in der optischen Spektroskopie [8–10]. In heißem Wasser ist PVA gut löslich. Nach Filtration entstehen stabile Lösungen, die mit wäßrigen oder alkoholischen Farbstofflösungen in beliebigem Verhältnis mischbar sind. Zur Präparation der Filme wurden definierte Volumina der Lösungen gemischt, auf Deckgläser oder QS-2-Scheiben gegossen und über Nacht getrocknet.

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte ebenfalls gravimetrisch unter Zugrundelegung einer Dichte von  $1,27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [11], mit einer Unsicherheit von  $\pm 2,5\%$ . Es konnten Filme mit Schichtdicken zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$  hergestellt werden.

Die PVA-Matrix ohne Farbstoff zeigt keine Eigenabsorption zwischen 13000  $\text{cm}^{-1}$  und 40000  $\text{cm}^{-1}$ . Im Gegensatz zum PVP wurde eine leichte Wellenlängenabhängigkeit der Scheinextinktion beobachtet. Diese wird durch Unregelmäßigkeiten in der Probenoberfläche bedingt, die durch ungleichmäßige Verdunstung des Lösungsmittels entstehen. Transmissionsmessungen an farbstoff-freien Proben zeigten, daß 30  $\mu\text{m}$  dicke Filme die günstigsten optischen Eigenschaften aufwiesen. Die durch Lichtstreuung an der Probenoberfläche bedingte Unsicherheit bei der Bestimmung der Extinktion beträgt in diesem Fall  $\pm 0,015$  bei  $\tilde{\nu} = 20000 \text{ cm}^{-1}$ . Gegenüber PVP hat die PVA-Matrix den Vorteil einer erhöhten mechanischen Stabilität.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 PVP-Filme

In Abb. 1 sind die PA-Signale von PVP-Filmen als Funktion des Absorptionskoeffizienten  $\beta$  aufgetragen. Wie bereits oben erwähnt, ist als Indikatormolekül das Kaliumsalz des Phenolrots als Salz

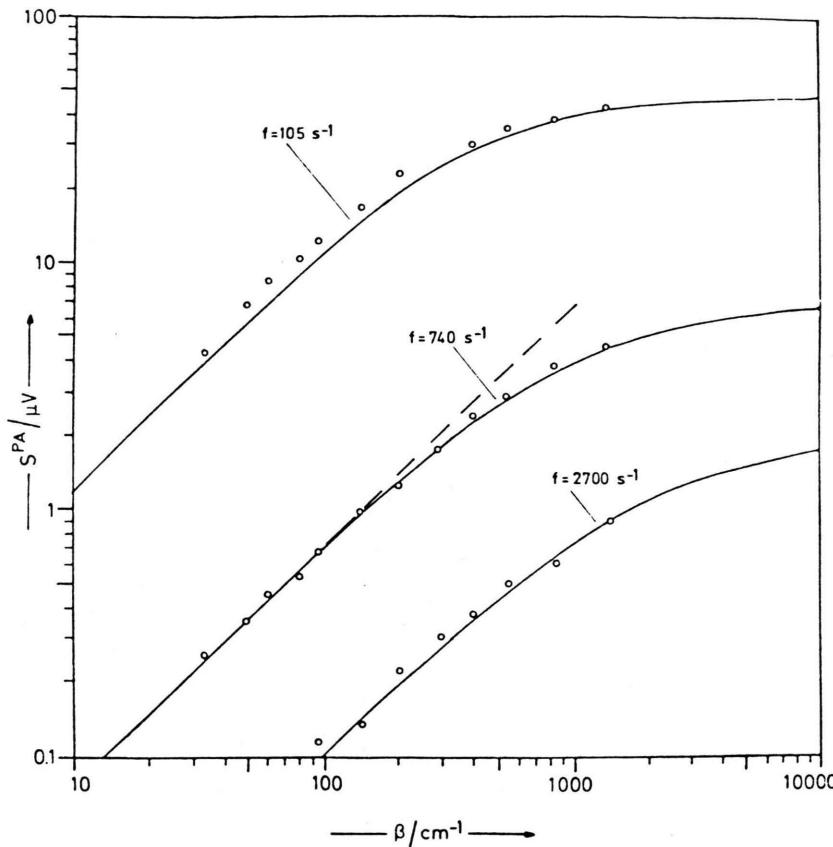


Abb. 1. PA-Signale von PVP-Filmen mit Phenolrot in Abhängigkeit von der optischen Dichte bei drei verschiedenen Modulationsfrequenzen.

eines nichtfluoreszierenden Farbstoffes gelöst. Die Schichtdicke der PVP-Filme betrug  $l_s = 72 \mu\text{m}$ , so daß sie als thermisch dick anzusehen sind. Durch Änderung der Phenolrot-Konzentration wurden Filme mit optischen Dichten (Absorptionskoeffizienten)  $30 \text{ cm}^{-1} \leq \beta \leq 1300 \text{ cm}^{-1}$  hergestellt.

Bei den drei hier wiedergegebenen Modulationsfrequenzen ist das PA-Signal im Bereich kleiner optischer Dichten proportional zu  $\beta$ . Mit zunehmender optischer Dichte tritt der Sättigungseffekt in Erscheinung. In Übereinstimmung mit der RG-Theorie setzt die Signalsättigung für die hohen Modulationsfrequenzen bei größeren optischen Dichten ein als bei  $f = 105 \text{ s}^{-1}$ .

Die vollständige Signalsättigung ist bei keiner der untersuchten Proben realisiert. Um die Intensität des gesättigten PA-Signals zu bestimmen, wurden PVP-Filme mit Phenolrot-Konzentrationen  $c > 0,5 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  entsprechend  $\beta > 30000 \text{ cm}^{-1}$  hergestellt. Die PA-Signale der entsprechenden Filme sind

unabhängig von der eingesetzten Farbstoffkonzentration. Unter Berücksichtigung der Faktoren  $Q^{aku}$ , die die Zellenempfindlichkeit bei unterschiedlicher Modulationsfrequenz beschreiben, wurden mit diesen Filmen die folgenden PA-Signale gemessen:

$f / \text{s}^{-1}$	$S_{\text{PA}} / \mu\text{V}$
105	48,2
740	6,89
2700	1,90

Tab. 1. Intensität der vollständig gesättigten PA-Signale von PVP-Filmen bei verschiedenen Modulationsfrequenzen.

Wenn die untersuchten PVP-Filme als thermisch dick angesehen werden können, so sind in Abb. 1 und in Tab. 1 die Grenzfälle der RG-Theorie realisiert: thermisch dick und optisch transparent, (1), sowie thermisch dick und optisch opak, (2). Unter diesen Umständen ist es möglich, die thermischen Eigenschaften der PVP-Filme aus den Meßergebnissen mit Hilfe von (4) und (5) zu bestimmen.

Hierzu wurden die bei  $f = 740 \text{ s}^{-1}$  gemessenen Werte benutzt. Die Meßergebnisse bei  $f = 105 \text{ s}^{-1}$  sind zwar mit einem kleineren Fehler behaftet, jedoch kann wegen der großen thermischen Weglänge nicht ausgeschlossen werden, daß das PA-Signal der optisch transparenten Filme auch von den thermischen Eigenschaften der Unterlage abhängt (Quarzplatte Suprasil).

In Kombination mit (3) wurden die folgenden Werte für PVP bestimmt:

$$C = 2,6 \quad (\pm 0,3) \quad \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\alpha = 1,7 \cdot 10^{-2} \quad (\pm 0,2 \cdot 10^{-2}) \quad \text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\alpha = 5,3 \cdot 10^{-3} \quad (\pm 0,4 \cdot 10^{-3}) \quad \text{cm}^2 \text{s}^{-1}.$$

Die Fehler von über  $\pm 10\%$  ergeben sich aus der unsicheren Kenntnis der absoluten Bestrahlungsleistung. Die Bestimmung des Temperaturleitwertes erweist sich als genauer, weil  $\alpha_s$  in (5) nicht von  $I_0$  abhängt. Die ermittelten thermischen Daten des PVP stehen nicht im Widerspruch zu Literaturangaben für verwandte Substanzen. Mit den thermischen Eigenschaften, die durch Anpassung an die Meßergebnisse bei  $740 \text{ s}^{-1}$  ermittelt wurden, wurde das PA-Signal in Abhängigkeit von der optischen Dichte entsprechend der kompletten Lösung der RG-Theorie [1, 2] für die drei benutzten Modulationsfrequenzen berechnet. Die entsprechenden Kurven sind durchgezogen in Abb. 1 eingezeichnet.

Bei  $f = 740 \text{ s}^{-1}$  wird auch im Übergangsbereich zwischen optischer Transparenz und beginnender Signalsättigung die erwartete gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen beobachtet.

Bei  $2700 \text{ s}^{-1}$  liegen die gemessenen PA-Signale um durchschnittlich 12% von der berechneten Kurve entfernt. Die hier benutzte Modulationsfrequenz liegt in der Nähe der Resonanzfrequenz der PA-Zelle. Durch den Probenwechsel kann sich die Geometrie der PA-Zelle geringfügig ändern, womit dann auch eine Änderung des Resonanzverhaltens der Zelle verbunden ist. Die beobachtete starke Streuung der Meßpunkte kann deshalb durch nicht reproduzierbare Änderungen der von der Modulationsfrequenz abhängigen Verstärkungsfaktoren  $Q^{\text{aku}}$  erklärt werden.

Bei  $f = 105 \text{ s}^{-1}$  wird für die optisch transparenten Proben eine systematische Abweichung von den berechneten PA-Signalen beobachtet. Für optische Dichten unter  $140 \text{ cm}^{-1}$  ist  $l_\beta > l_s$ . Dabei ist  $\mu_s = 40 \mu\text{m}$  zwar noch deutlich kleiner als die Schichtdicke der Probe  $l_s = 72 \mu\text{m}$ , die PVP-Filme können

jedoch nicht mehr als vollständig thermisch dick angesehen werden; es gilt  $2\pi\mu_s < l_s$ . Der Einfluß der Probenunterlage wird in der vollständigen RG-Theorie [1, 2] berücksichtigt, trotzdem sind die gemessenen PA-Signale um durchschnittlich 15% intensiver als die berechneten.

Obwohl die Berechnung der PA-Signale mit thermischen Daten erfolgt, die bei einer Modulationsfrequenz von  $740 \text{ s}^{-1}$  aus Meßergebnissen ermittelt wurden, werden bei einer Modulationsfrequenz von  $105 \text{ s}^{-1}$  für optisch transparente Filme Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Signalen beobachtet.

Im Gegensatz dazu ergibt sich bei optisch opaken Proben auch bei einer Modulationsfrequenz von  $105 \text{ s}^{-1}$  eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Signalen.

Die beschriebenen Abweichungen von der RG-Theorie werden besonders deutlich, wenn einzelne Proben bei verschiedenen Modulationsfrequenzen untersucht werden. Die Ergebnisse einer solchen frequenzabhängigen Untersuchung an PVP-Filmen sind in Abb. 2 zusammengefaßt. Ein optisch nahezu opaker Film mit  $\beta = 1520 \text{ cm}^{-1}$  und  $l_s = 32 \mu\text{m}$  und ein angenehmer transparenter Film mit  $\beta = 130 \text{ cm}^{-1}$  und  $l_s = 72 \mu\text{m}$  wurden mit sinusförmiger elektronischer Modulation untersucht. Die Meßpunkte wurden bezüglich der Resonanzverstärkung korrigiert und auf  $I_0 = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ W}$  umgerechnet.

Bei der optisch opaken Probe, Kurve a in Abb. 2, wird eine gute Übereinstimmung mit der Theorie beobachtet. Die Meßpunkte liegen im Durchschnitt um 5% über der berechneten Kurve. Dies gilt auch für Modulationsfrequenzen kleiner als  $150 \text{ s}^{-1}$ , also im Bereich  $\mu_s > l_s$ . Die Steigung der berechneten Geraden variiert von  $-1,10$  bei  $f = 10 \text{ s}^{-1}$  bis  $-1,22$  bei  $f = 1000 \text{ s}^{-1}$ , was auf den langsamen Übergang vom thermisch dünnen zum thermisch dicken Fall zurückzuführen ist.

Die in Abb. 1 gezeigte Abweichung von der RG-Theorie, im Bereich optisch transparenter, thermisch nicht dicker Proben, werden bei der in Abb. 2, Kurve b, gezeigten Messung an einer optisch transparenten Probe bestätigt. Bei Frequenzen über  $200 \text{ s}^{-1}$  liegen die Meßpunkte gut auf der berechneten Kurve. In diesem Bereich stimmt die experimentell beobachtete Abhängigkeit des PA-Signals von  $f^{-1.46}$  mit der theoretischen zu erwartenden Abhängigkeit von  $f^{-1.43}$  innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

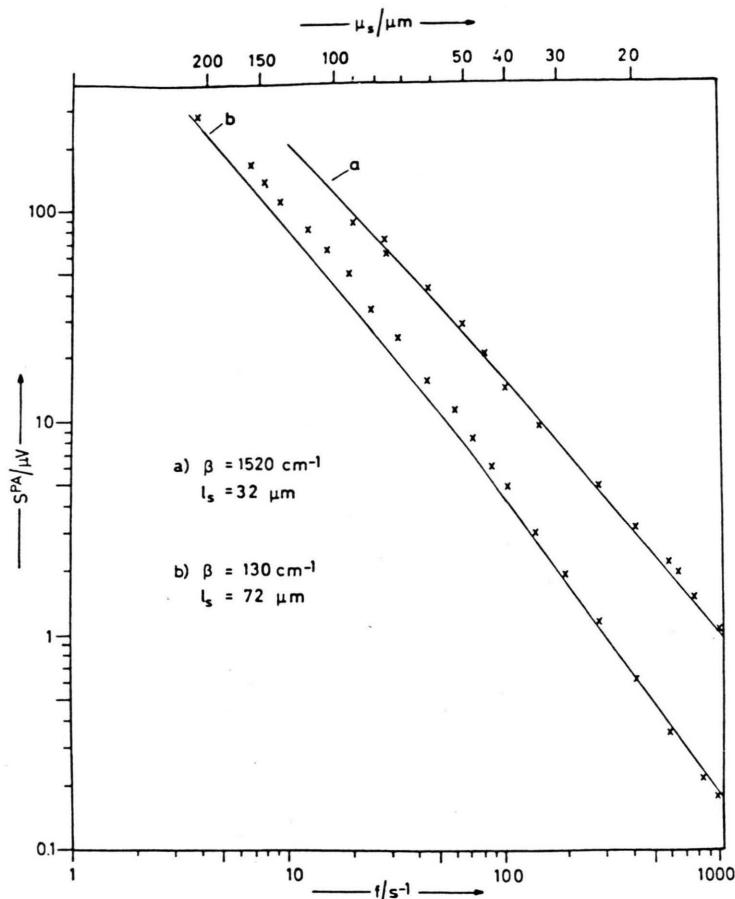


Abb. 2. PA-Signal von PVP-Filmen mit Phenolrot in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz bei zwei verschiedenen optischen Dichten.

Bei Modulationsfrequenzen unter  $100 \text{ s}^{-1}$  treten jedoch systematische Abweichungen auf. Die gemessenen Pa-Signale sind um durchschnittlich 25% intensiver als die nach der RG-Theorie berechneten Signale. Dieser Unterschied kann nicht mit dem Auftreten thermoelastischer Effekte erklärt werden. Nach dem CP-Modell [12] ergeben sich bei hohen Modulationsfrequenzen intensivere Signale, während bei kleinen Modulationsfrequenzen kein Unterschied zum RG-Modell besteht. Wegen der kleinen Schichtdicke der Filme können thermoelastische Effekte bei allen Untersuchungen an PVP und PVA vernachlässigt werden. Abschätzungen zeigen, daß die Unterschiede zwischen dem CP-Modell und der RG-Theorie für thermisch dicke Proben innerhalb der durch das akustische Rauschen vorgegebenen Fehlertoleranz liegen. Dies gilt für alle Modulationsfrequenzen, auch wenn man große thermische Ausdehnungs-Koeffizienten zu-

läßt, wie sie eigentlich nur in flüssigen Lösungen zu erwarten sind.

#### 4.2 PVA-Filme

##### 4.2.1 Thermische Daten

In Abb. 3 sind in Analogie zu Abb. 1 die PA-Signale eines PVA-Filmes als Funktion des Absorptionskoeffizienten dargestellt. Neben dem hier dargestellten Beispiel für einen PVA-Film mit Phenolrot wurden die gleichen Abhängigkeiten für  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und Kristallviolett in PVA gelöst festgestellt, d.h. auch für diese gelösten Verbindungen gilt, daß sie nicht fluoreszieren, d.h. in diesem Fall geben Proben, die den gleichen Absorptionskoeffizienten haben, auch das gleiche PA-Signal.

Wie bei den PVP-Filmen beschrieben, lassen sich mit Hilfe von (3), (4) und (5) die thermischen

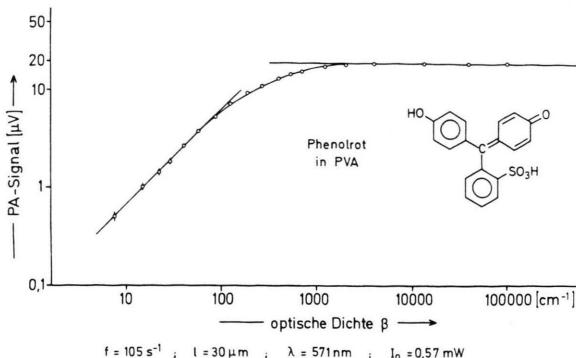


Abb. 3. PA-Signal von einem PVA-Film mit Phenolrot in Abhängigkeit von der optischen Dichte.

Kenndaten der PVA-Proben bestimmen. Es ergeben sich die folgenden Werte:

$$\begin{aligned} C_s &= 1,4 \quad (\pm 0,2) \quad \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}, \\ \alpha &= 1,3 \cdot 10^{-2} \quad (\pm 0,2 \cdot 10^{-2}) \quad \text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}, \\ \alpha &= 7,2 \cdot 10^{-3} \quad (\pm 0,5 \cdot 10^{-3}) \quad \text{cm}^2 \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Aus dem Temperaturleitwert  $\alpha$  ergibt sich für die gewählten experimentellen Bedingungen ( $f = 740 \text{ s}^{-1}$ )  $\mu_s = 18 \mu\text{m}$ , so daß die Proben innerhalb der angegebenen Fehlergrenze als thermisch dick angesehen werden können.

#### 4.2.2 Übergang zwischen thermisch dünnen und thermisch dicken Proben

Die hier beschriebenen Kunststoff-Filme sind nur bei hohen Modulationsfrequenzen thermisch dick. Frequenzabhängige Messungen mit Proben möglichst kleiner Schichtdicke sollten deshalb geeignet sein, den Übergangsbereich zwischen dem thermisch dünnen und thermisch dicken Fall der RG-Theorie experimentell zu überprüfen. Dieser Übergangsbereich ist für die praktische Anwendung der PA-Spektroskopie von besonderer Bedeutung, da bei der Aufnahme von Tiefenprofilen [13] meist Proben untersucht werden, die aus Schichten mit unterschiedlichen optischen und thermischen Eigenschaften bestehen. Die hier untersuchten PVA-Filme können als ideale Modellsubstanzen angesehen werden: Eine absorbierende PVA-Schicht mit definierter optischer Dichte und Schichtdicke befindet sich auf einem optisch transparenten thermisch dicken Glas. Beide Schichten haben unterschiedliche thermische Eigenschaften.

Die in diesem Zusammenhang bevorzugt untersuchten PVA-Filme enthielten, wie oben erwähnt, Phenolrot-Kaliumsalz, Kristallviolett und Kaliumhexacyanoferrat(III) als absorbierende Komponente. Die PA-Messungen erfolgten mit sinusförmiger elektronischer Modulation. Die Meßergebnisse werden in Abb. 4 mit Berechnungen nach der RG-Theorie verglichen. Die durchgezogenen Linien wurden nach der vollständigen RG-Theorie mit den entsprechenden thermischen Daten berechnet. Die gestrichelten Linien sind bei thermisch dicken Proben zu erwarten. Sie wurden nach (6) berechnet.

Die Kurve a gilt für einen PVA-Film mit  $l_s = 28 \mu\text{m}$  und  $\beta = 13000 \text{ cm}^{-1}$ . Als Farbstoff diente Phenolrot-Kaliumsalz. Das PA-Signal ist vollständig gesättigt und proportional zu  $f^{-1,0}$ . Nach der RG-Theorie ist der Einfluß der Unterlage in diesem Beispiel gering, so daß nur bei Modulationsfrequenzen unter  $20 \text{ s}^{-1}$  Unterschiede zum thermisch dicken Verhalten erwartet werden. Die Meßergebnisse stimmen bei Modulationsfrequenzen  $f > 50 \text{ s}^{-1}$  gut mit den berechneten Werten überein. Geringfügige Abweichungen im Bereich hoher Modulationsfrequenzen können auch hier durch Fehler bei der Berücksichtigung der akustischen Verstärkungsfaktoren erklärt werden; sie treten in allen in Abb. 4 dargestellten Kurven auf. Unterhalb  $50 \text{ s}^{-1}$  sind die gemessenen PA-Signale deutlich weniger intensiv als die berechneten Werte. In Abb. 4, Kurve b, sind die Ergebnisse für einen PVA-Film mit Phenolrot-Kaliumsalz und  $\beta = 270 \text{ cm}^{-1}$  sowie  $l_s = 68 \mu\text{m}$  dargestellt. Der Unterschied zwischen den beiden berechneten Kurven ist deutlicher ausgeprägt als in Kurve a. Dies ist auf einen zunehmenden Einfluß der Probenunterlage, vor allem bei kleinen Modulationsfrequenzen, zurückzuführen. Der untersuchte Film ist wegen  $\beta l_s \approx 1,8$  angenehrt optisch opak. Im Bereich  $30 \text{ s}^{-1} < f < 300 \text{ s}^{-1}$  stimmen die Meßergebnisse gut mit den Berechnungen nach der RG-Theorie überein. Für thermisch dicke Proben (gestrichelte Kurve b) werden nach (6) intensivere Signale erwartet.

Kurve c zeigt Berechnungen und Meßergebnisse für einen optisch transparenten PVA-Film mit Kristallviolett:  $\beta = 55 \text{ cm}^{-1}$  und  $l_s = 28 \mu\text{m}$ . Als Unterlage diente Glas. Bei Modulationsfrequenzen über  $40 \text{ s}^{-1}$  liegen die Meßpunkte im Bereich der Kurve, die für thermisch dicke PVA-Proben berechnet wurde. Erst bei Modulationsfrequenzen unter  $30 \text{ s}^{-1}$  werden deutlich schwächere Signale beobachtet.

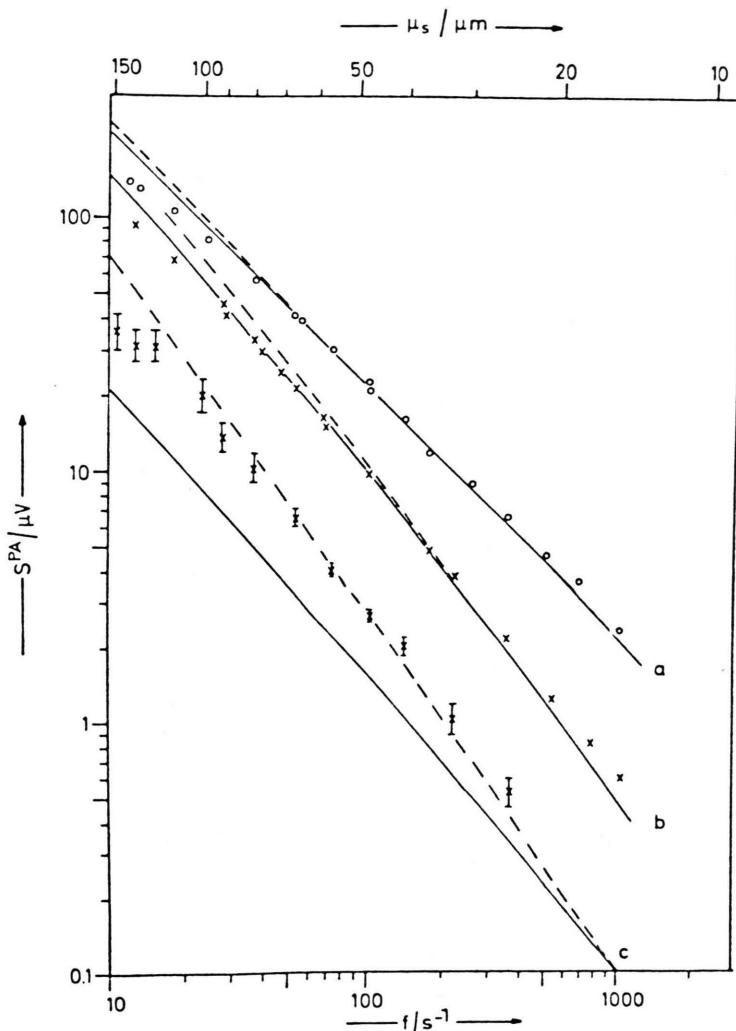


Abb. 4. PA-Signal von PVA-Filmen in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz.  
 a) Phenolrot in PVA;  
 $\beta = 1300 \text{ cm}^{-1}$ ;  $l_s = 28 \mu\text{m}$ ,  
 b) Phenolrot in PVA;  
 $\beta = 270 \text{ cm}^{-1}$ ;  $l_s = 68 \mu\text{m}$ ,  
 c) Kristallviolett in PVA;  
 $\beta = 55 \text{ cm}^{-1}$ ;  $l_s = 28 \mu\text{m}$ ,  
 durchgezogene Kurve: berechnet nach der RG-Theorie [1, 2]; gestrichelte Kurve: nach (6).

tet. Im Vergleich mit den nach der RG-Theorie für Glas als Probenunterlage berechneten Werte (durchgezogene Kurve c) sind die gemessenen Signale um durchschnittlich 80% intensiver. Dieses, von der RG-Theorie deutlich abweichende Verhalten der optisch transparenten, thermisch nicht dicken PVA-Filme, konnte in weiteren Untersuchungen mit QS-2 als Unterlage reproduziert werden. Die beschriebenen Abweichungen von der RG-Theorie werden bei der Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit des PA-Signals besonders deutlich. Meßergebnisse an Filmen unterschiedlicher Schichtdicke sind in Abb. 5 Berechnungen nach der vollständigen RG-Theorie gegenübergestellt.

Als Probenunterlage wurden Deckgläser aus Glas verwendet. Die optisch transparenten PVA-Filme ( $\beta = 55 \text{ cm}^{-1}$ ) enthielten Kristallviolett als Farbstoff. Bei einer Modulationsfrequenz von  $105 \text{ s}^{-1}$  ist das gemessene PA-Signal nahezu unabhängig von der Schichtdicke, wie aus den Meßpunkten in Abb. 5a zu ersehen ist. Dieses Ergebnis, das einem thermischen dicken Verhalten der PVA-Filme entspricht, steht in deutlichem Gegensatz zur Berechnung nach der RG-Theorie (durchgezogene Kurve in Abbildung 5a).

Ähnliche Abweichungen von der RG-Theorie werden auch bei einer Modulationsfrequenz von  $12.5 \text{ s}^{-1}$  beobachtet. In Abb. 5b wird bei den ge-

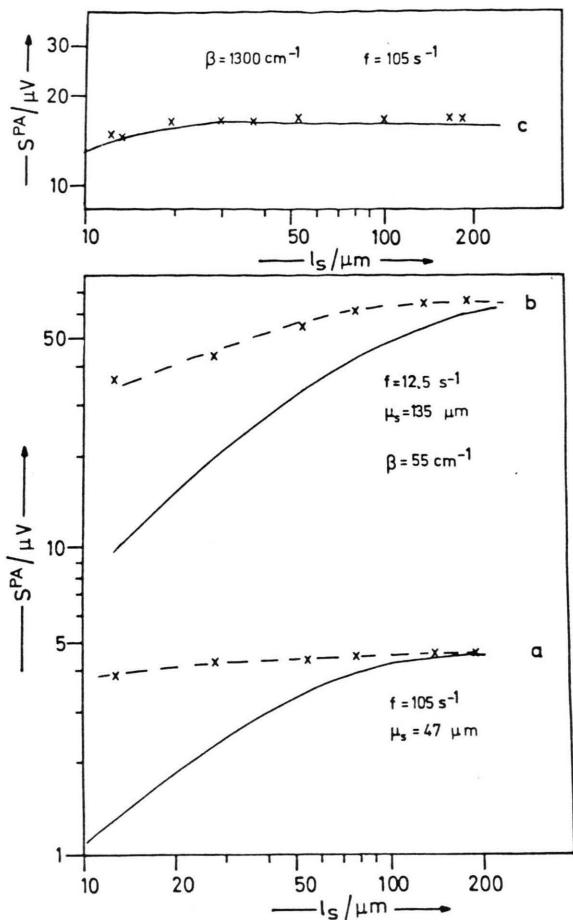


Abb. 5. PA-Signal von PVA-Filmen in Abhängigkeit von der Schichtdicke:  $-x-x-$  gemessene Werte; — berechnet nach der RG-Theorie [1, 2]; a) und b) Kristallviolett in PVA; c) Phenolrot in PVA.

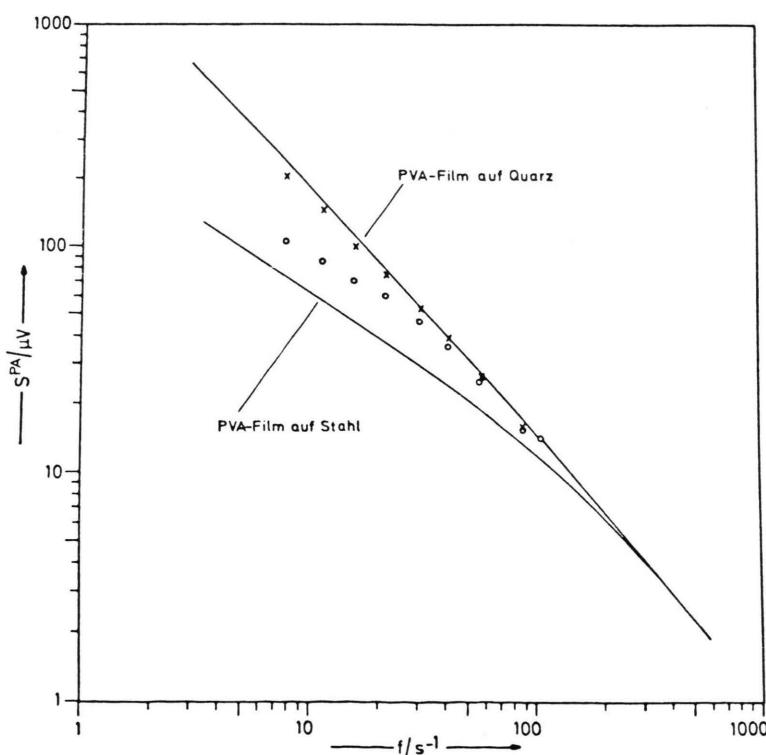


Abb. 6. PA-Signal von PVA-Filmen mit Phenolrot in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz auf Quarz und Stahl als Unterlage:  
 $-x-x-$  Quarz;  
 $-o-o-$  Stahl;  
— berechnet nach der RG-Theorie [1, 2].

gemessenen PA-Signalen ab  $l_s < 70 \mu\text{m}$  eine Verringerung der Intensität mit abnehmender Schichtdicke registriert. Diese Intensitätsverringerung sollte nach der Theorie jedoch bereits bei wesentlich größeren Schichtdicken einsetzen. Die Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Signalen nehmen mit abnehmender Schichtdicke zu.

Die Abhängigkeit des PA-Signals von der Schichtdicke wurde auch an optisch opaken PVA-Filmen untersucht. Die Proben mit  $\beta = 1300 \text{ cm}^{-1}$  enthielten Phenolrot-Kaliumsalz und befanden sich auf einer Glas-Unterlage. Die in Abb 5c dargestellten Meßergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit Berechnungen nach der vollständigen RG-Theorie [1, 2]. Für einen weiteren quantitativen Vergleich mit der RG-Theorie wurden außerdem opake PVA-Filme mit Phenolrot-Kaliumsalz ( $\beta = 650 \text{ cm}^{-1}$  und  $l_s = 54 \mu\text{m}$ ) auf QS-2 bzw. Stahl benutzt. Die Meßergebnisse sind in Abb. 6 den Berechnungen nach der Rosencwaig-Gersho-Theorie gegenübergestellt.

Im Experiment wird ein Einfluß der Probenunterlage erst bei wesentlich kleineren Modulationsfrequenzen beobachtet als die Theorie erwarten läßt. Zwischen  $8 \text{ s}^{-1}$  und  $50 \text{ s}^{-1}$  sind die auf der Stahlunterlage gemessenen PA-Signale um durchschnittlich 50% intensiver als die berechneten.

## 5. Diskussion der Ergebnisse

In Übereinstimmung mit der Arbeit von Poulet et al. [14] wurde bei flüssigen Lösungen, wie hier in Polymermatrizen, eine gute Übereinstimmung der Meßergebnisse mit der RG-Theorie beobachtet. Im

Rahmen der Fehlergrenze kann der thermoelastische Effekt vernachlässigt werden.

Bei *thermisch nicht dicken, optisch transparenten* PVA- und PVP-Filmen waren die gemessenen Signale intensiver als die berechneten. Für *thermisch nicht dicke, optisch opake* PVA- und PVP-Filme wurde eine gute Übereinstimmung mit der RG-Theorie beobachtet.

Die optischen Eigenschaften der untersuchten Proben wurden mit einer unabhängigen Methode geprüft. Deshalb sollte davon ausgegangen werden, daß die Ausgangsverteilung der absorbierten Energie den Voraussetzungen der RG-Theorie entspricht.

Bei den optisch transparenten PVA- und PVP-Filmen nehmen die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen PA-Signalen in dem Maße zu, wie der Einfluß der Probenunterlage berücksichtigt werden muß. Es muß deshalb angenommen werden, daß die RG-Theorie die Wärmeleitung in der Probenunterlage nicht richtig beschreibt. Nur bei thermisch dicken, optisch nicht streuenden Proben kann die RG-Theorie zur quantitativen Auswertung von PA-Spektren herangezogen werden.

Unter diesen einschränkenden Voraussetzungen kann die RG-Theorie dann auch, wie hier gezeigt, zur Bestimmung der thermischen Daten der Proben herangezogen werden.

Die Untersuchungen wurden durch die DFG und den Fonds der Chemie unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

- [1] A. Rosencwaig and A. Gersho, *Science* **190**, 556 (1975).
- [2] A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.* **47**, 64 (1976).
- [3] W. Görtz and H.-H. Perkampus, *Fresenius, Z. Anal. Chem.* 1983, im Druck.
- [4] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy Chemical Analysis*, Vol. **57**, Ed. P. J. Elring and J. D. Winfoder, John Wiley and Sons, New York 1980.
- [5] G. C. Wetzel and F. A. McDonald, *Appl. Phys. Lett.* **30**, 252 (1977).
- [6] H.-H. Perkampus, *Naturwiss.* **69**, 162 (1982).
- [7] Polyvinylpyrrolidon; *Informationsschrift der BASF*, Ludwigshafen.
- [8] W. Hanle, H. Kleinpoppen, and A. Scharmann, *Z. Naturforsch.* **13a**, 64 (1958).
- [9] C. Conti, F. Castelli, and L. S. Forster, *J. Phys. Chem.* **83**, 18 (1979).
- [10] H. Koizumi, K. Kayaba, T. Hikita, and Y. Mory, *Koen Ioshisju – Bunshi Kozo Sogo* **2**, 538 (1979).
- [11] E. L. Kerr, *Appl. Optics* **12** (10), 2520 (1973).
- [12] F. A. McDonald and G. C. Wetzel, *J. Appl. Phys.* **49**, 2313 (1978).
- [13] W. Görtz and H.-H. Perkampus, *Fresenius Z. Anal. Chemie* **310**, 77 (1982).
- [14] P. Poulet, J. Chambron, and R. Unterreiner, *J. Appl. Phys.* **51**, 1738 (1980).