

- [247] D. I. Carroll, I. Dzidic, R. N. Stillwell, K. D. Haegele, E. C. Horning, Anal. Chem. 47, 2369 (1975).
- [248] E. C. Horning, D. I. Carroll, I. Dzidic, K. D. Haegele, M. G. Horning, R. N. Stillwell, J. Chromatogr. Sci. 12, 725 (1974).
- [249] H. D. Beckey, Angew. Chem. 81, 662 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 623 (1969).
- [250] H. D. Beckey: Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry. Pergamon, Oxford 1977.
- [251] H. D. Beckey, H.-R. Schulten in C. N. McEwen, C. Merritt: Practical Spectroscopy Series. Marcel Dekker, New York 1978.
- [252] H. D. Beckey, H.-R. Schulten, Angew. Chem. 87, 425 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 403 (1975).
- [253] H.-R. Schulten in D. Glick: Methods of Biochemical Analysis. Wiley-Interscience, New York 1977, Bd. 24, S. 313.
- [254] H.-R. Schulten, F. W. Röllgen, Org. Mass Spectrom. 10, 649 (1975).
- [255] H.-R. Schulten, F. W. Röllgen, Angew. Chem. 87, 544 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 561 (1975).
- [256] W. D. Lehmann, H.-R. Schulten in A. Frigerio, E. L. Ghisalberti: Mass Spectrometry in Drug Metabolism. Plenum Press, New York 1977, S. 325.
- [257] F. W. Röllgen, H.-R. Schulten, Org. Mass Spectrom. 10, 660 (1975).
- [258] H. J. Veith, Angew. Chem. 88, 762 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 695 (1976); J.-C. Promé, G. Puzo, Org. Mass Spectrom. 12, 23 (1977).
- [259] F. W. Röllgen, U. Gießmann, H.-R. Schulten, Adv. Mass Spectrom. 7, 1419 (1977).
- [260] H.-R. Schulten, Cancer Treat. Rep. 60, 501 (1976).
- [261] W. D. Lehmann, H. D. Beckey, H.-R. Schulten, Anal. Chem. 48, 1572 (1976).
- [262] H.-R. Schulten, W. D. Lehmann, M. Jarman in A. P. De Leenheer, R. R. Roncucci: Quantitative Mass Spectrometry in Life Sciences. Elsevier, Amsterdam 1977, S. 187.
- [263] S. Pfeifer, H. D. Beckey, H.-R. Schulten, Z. Anal. Chem. 284, 193 (1977).
- [264] W. D. Lehmann, H. D. Beckey, H.-R. Schulten in A. P. De Leenheer, R. R. Roncucci: Quantitative Mass Spectrometry in Life Sciences. Elsevier, Amsterdam 1977, S. 177.
- [265] W. D. Lehmann, H.-R. Schulten, Angew. Chem. 89, 180 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 184 (1977).
- [266] H.-R. Schulten, W. D. Lehmann, Anal. Chim. Acta 87, 103 (1976).
- [267] H.-R. Schulten, Adv. Mass Spectrom. 7, 83 (1977).
- [268] W. D. Lehmann, H.-R. Schulten, H. M. Schiebel, Z. Anal. Chem. 289, 11 (1978).
- [269] W. D. Lehmann, H.-R. Schulten, Anal. Chem. 49, 1744 (1977).
- [270] H.-R. Schulten, R. Ziskoven, W. D. Lehmann, Z. Naturforsch., im Druck.
- [271] W. D. Lehmann, H.-R. Schulten, Angew. Chem. 89, 890 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 852 (1977).
- [272] W. D. Lehmann, H.-R. Schulten, Biomed. Mass Spectrom. 5 (1978), im Druck.
- [273] E. R. Klein, P. D. Klein, Biomed. Mass Spectrom. 5, 91 (1978).
- [274] J. D. Baty, J. Playfer, D. A. Price Evans, J. Lamb, Biomed. Mass Spectrom. 4, 255 (1977).
- [275] S. B. Matin, S. H. Wan, J. B. Knight, Biomed. Mass Spectrom. 4, 118 (1977).
- [276] B. K. Tang, T. Inaba, W. Kalow, Biomed. Mass Spectrom. 4, 73 (1977).
- [277] J. Caldwell, J. R. Moffatt, R. L. Smith, B. A. Lieberman, R. W. Beard, W. Snedden, B. W. Wilson, Biomed. Mass Spectrom. 4, 322 (1977).
- [278] J. D. Baty, P. R. Robinson, Biomed. Mass Spectrom. 4, 36 (1977).
- [279] S. S. Lau, E. F. Domino, Biomed. Mass Spectrom. 4, 317 (1977).
- [280] B. J. Millard, P. A. Tippett, M. W. Couch, C. M. Williams, Biomed. Mass Spectrom. 4, 381 (1977).
- [281] A. E. Wilson, E. F. Domino, Biomed. Mass Spectrom. 5, 133 (1978).
- [282] R. J. Weintraub, M. Rowland, P. Meffin, Biomed. Mass Spectrom. 4, 42 (1977).
- [283] G. C. Ford, S. J. W. Grigson, N. J. Haskins, R. F. Palmer, M. Prout, C. W. Vose, Biomed. Mass Spectrom. 4, 94 (1977).
- [284] B. Spiegelhalder, M. Eichelbaum, Arzneim.-Forsch. (Drug Res.) 27, 94 (1977).
- [285] H. O. Hoppen, R. Heuer, G. Seidel, Biomed. Mass Spectrom. 5, 133 (1978).
- [286] B. J. Millard: Quantitative Mass Spectrometry. Heyden, London 1977.
- [287] D. J. Jenden, L. B. Campbell in D. Glick: Methods of Biochemical Analysis. Wiley-Interscience, New York 1971, Bd. 18, S. 183.
- [288] I. Hanin: Choline and Acetylcholine: Handbook of Chemical Assay Methods. Raven Press, New York 1974.
- [289] L. B. Campbell, D. J. Jenden, J. Neurochem. 17, 1697 (1970).
- [290] W. B. Stavinoha, S. T. Weintraub, A. T. Modak, J. Neurochem. 23, 885 (1974).
- [291] S. T. Weintraub, A. T. Modak, W. B. Stavinoha, Brain Res. 105, 179 (1976).

Optoakustische Spektroskopie in kondensierten Phasen

Von R. B. Somoano^[*]

Die optoakustische Spektroskopie ist ein neues zerstörungsfreies analytisches Verfahren, das in einfacher Weise Informationen über die Elektronenanregungsspektren von Pulvern, halbfesten Stoffen, Gelen und Flüssigkeiten liefert. Es läßt sich auch auf Proben anwenden, die mit konventionellen optischen Verfahren nicht untersucht werden können. Eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten auf den Gebieten der anorganischen und organischen Halbleiter, der Katalyse und vor allem der Biologie und der Medizin ist bereits erschlossen. Zu den Vorteilen der optoakustischen Spektroskopie zählt, daß das Signal nahezu unempfindlich gegenüber Lichtstreuung durch die Probe ist und daß Aussagen über strahlungslose Desaktivierungsprozesse gewonnen werden können. Nachteilig ist die Signalsättigung, die in Sonderfällen zu verringerter Intensität einzelner Absorptionsbanden führt.

1. Einleitung

Die optoakustische Spektroskopie („photoacoustic spectroscopy“, PAS) ist ein neues analytisches Verfahren, das Informationen über die Elektronenanregungsspektren von Feststoffen, halbfesten Stoffen, Gelen und Flüssigkeiten liefert.

[*] Dr. R. B. Somoano
Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology
Pasadena, California 91103 (USA)

Neue analytische Methoden (11)

Der optoakustische Effekt („photoacoustic effect“, PA-Effekt) wurde bereits 1881 von Alexander G. Bell^[1] entdeckt, doch fehlte damals weiteres Interesse an diesem Phänomen. Erst in letzter Zeit befaßte man sich wieder mit dem PA-Effekt, und es zeigte sich, daß die PAS ein sehr nützliches analytisches Verfahren zur Untersuchung fester und flüssiger Stoffe sein kann. Ein großer Teil der dazu notwendigen grundlegenden Arbeiten wurde von A. Rosencwaig, Bell Laboratories^[2], ausgeführt. Es ist beabsichtigt, in diesem Aufsatz eine Beschreibung

des gegenwärtigen Standes der PAS zu geben, die die Anwendungsmöglichkeiten und die Grenzen der Methode zeigen soll. Die wichtigsten und interessantesten Ergebnisse der optoakustischen Spektroskopie, die auch für den Nichtfachmann von Bedeutung sein dürften, werden im folgenden ebenfalls behandelt.

2. Der optoakustische Effekt (PA-Effekt)

Die typische Versuchsanordnung für ein PA-Experiment besteht aus einer gasdichten, nicht-resonanten Zelle, in die ein empfindliches Mikrofon und die Probe eingeschlossen sind (Abb. 1 a). Die Zelle enthält Luft oder ein anderes Gas unter Atmosphärendruck. Die Probe wird nun mit periodisch

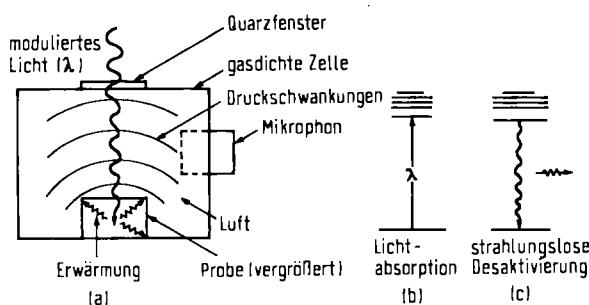


Abb. 1. Schematische Darstellung des optoakustischen Effektes (PA-Effekt). a) Die sich ausbreitende Erwärmung (durch Zickzacklinien mit Pfeilspitze symbolisiert) und der Nachweis der Druckschwankungen (das PA-Signal). Die Probe ist im Vergleich zur Zelle und zum Mikrofon vergrößert gezeichnet, um die Erwärmung andeuten zu können. b) Lichtabsorption, c) strahlungslose Desaktivierung (Ursache des Wärmeflusses).

moduliertem monochromatischem Licht der Wellenlänge λ bestrahlt. Die Modulations- oder Chopper-Frequenz f beträgt in der Regel 100 Hz. Absorbiert die Probe Licht der Wellenlänge λ , dann werden Elektronen in höhere Energiezustände angeregt (Abb. 1 b). Nach kurzer Zeit kehren die angeregten Elektronen über Strahlungsprozesse und/oder strahlungslose Desaktivierung in den Grundzustand zurück (Abb. 1 c). Der PA-Effekt beruht allein auf diesen *strahlungslosen Vorgängen*. In den Bereichen, in denen die Probe Licht absorbiert, erzeugen die strahlungslosen Prozesse eine periodische Erwärmung (mit der Frequenz f), die sich innerhalb der Probe in alle Richtungen ausbreitet (Abb. 1 a). Der Teil der Wärme, der an die Probenoberfläche gelangt, gibt seine thermische Energie an die umgebende Luft ab. Eine sehr dünne Luft-Grenzschicht (≈ 1 mm) reagiert nun durch periodisches Expandieren und Kontrahieren auf den mit der Frequenz f erfolgten Erwärmungs- und Abkühlvorgang. Diese dünne Luftsäule Druckschwankungen, die vom Mikrofon als PA-Signal aufgenommen werden.

Zusammenfassend lässt sich der PA-Effekt also folgendermaßen beschreiben: 1. Absorption von periodisch moduliertem Licht der Wellenlänge λ , 2. periodische Erwärmung durch strahlungslose Desaktivierung und 3. periodische Druckschwankungen (das PA-Signal) durch Wärmeübertragung an der Grenzfläche Probe-Luft. Wird das Licht der Wellenlänge λ nicht absorbiert, tritt kein PA-Signal auf. Das PA-Signal korreliert also mit dem optischen Spektrum, und damit ergibt eine Aufzeichnung des Mikrophonsignals gegen die Wellenlänge das Absorptionsspektrum der Probe.

Beim PA-Prozeß sind jedoch einige besondere Gesichtspunkte zu beachten:

1. Im Gegensatz zur konventionellen optischen Spektroskopie beruht der PA-Effekt auf den Elektronenanregungsprozessen und den Desaktivierungsvorgängen. Wenn Elektronen fast ausschließlich durch Strahlungsprozesse in den Grundzustand zurückkehren (z. B. bei starker Fluoreszenz), kann kein PA-Signal beobachtet werden. Folglich kann die PAS Informationen über strahlungslose Desaktivierungsprozesse liefern und damit die Fluoreszenzspektroskopie ergänzen.

2. Das PA-Signal ist nahezu völlig unempfindlich gegen Lichtstreuung durch die Probe. Während die Lichtstreuung bei der konventionellen optischen Spektroskopie unerwünschte und irreführende Signale hervorruft, liefert bei der PAS nur absorbiertes Licht Signale. Die Lichtstreuung macht sich bei der PAS nur dadurch bemerkbar, daß der Betrag der zur Absorption verfügbaren Lichtenergie verringert wird. Dies ist jedoch nur bei sehr schwach absorbierenden oder stark reflektierenden Proben von Bedeutung^[3].

3. Das PA-Signal hängt von den optischen und thermischen Eigenschaften der Probe ab. Dieser wichtige Gesichtspunkt ist die Ursache für einige die Möglichkeiten der PAS einschränkende Phänomene, z. B. die Signalsättigung, die in Abschnitt 5 behandelt wird.

An dieser Stelle seien einige weitere Punkte genannt, die für den PA-Effekt von Bedeutung sind. Die Einflüsse der Probenmenge, der Teilchengröße und des Reflexionsvermögens der Probe sowie die Verwendung von anderen Gasen anstelle von Luft auf den PA-Effekt sind eingehend untersucht worden^[4,5]. Es können sehr geringe Probenmengen verwendet werden ($\approx 10^2 \mu\text{g}$). Die Intensität des PA-Signals nimmt bei allen Wellenlängen mit kleiner werdender Teilchengröße zu, da mit der Vergrößerung der Probenoberfläche die Energie-Absorption und die Wärmeübertragung wirkungsvoller werden. Aus diesen Gründen zeigt eine sehr fein gemahlene Probe ein größeres PA-Signal als ein Einkristall oder Polykristall desselben Materials. Stark reflektierende Proben sind unerwünscht und müssen in der Regel gemahlen werden, um die Lichtabsorption zu verbessern. Schließlich zeigen andere Gase als Luft keinen signifikanten Einfluß. Die Anwendung höherer Drücke sollte zu einer Signalvergrößerung führen.

Die PAS ist also ein einfaches, zerstörungsfreies Verfahren, das qualitative Aussagen über die Elektronenanregungsspektren auch von solchen Pulvern, halbfesten Stoffen, Gelen und Flüssigkeiten ermöglicht, die mit konventionellen optischen Verfahren nicht untersucht werden können.

3. Apparatives

Die Aufnahme von PA-Spektren gelingt mit recht einfachen Geräten. Die wichtigsten Teile sind: Lichtquelle, Monochromator, PA-Zelle, Mikrofon, zusätzliche optische Elemente (Spiegel und Linsen) und die Elektronik (Abb. 2). Ein brauchbares PA-Signal wird nur mit einer starken Lichtquelle erhalten. Die meisten PA-Spektrometer arbeiten mit 1000-Watt-Xenon-Lampen, obwohl bereits Lichtquellen von 350 Watt ausreichen würden, wenn alle anderen Komponenten optimiert wären. (Der Grund für die Verwendung von Xenon-Lampen wird später diskutiert werden.) Zur Erhöhung der Lichtausbeu-

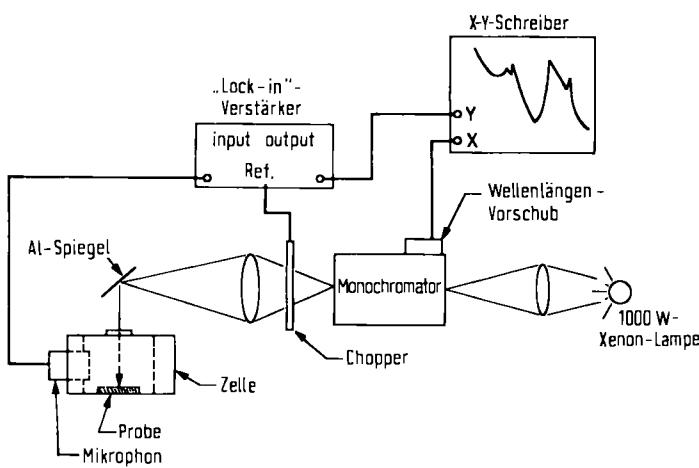


Abb. 2. Schema eines optoakustischen Einstrahl-Spektrometers.

te wird in der Regel ein Monochromator mit einer Brennweite von $\frac{1}{4}$ m und einem großen Öffnungsverhältnis (z. B. f/3) verwendet, an den eine Vorrichtung für den Wellenlängenvorschub angebaut sein kann. Wichtige Forderungen an die Konstruktion der PA-Zelle sind, daß sie ein kleines Probenkammer-Volumen (wenige cm^3) besitzt und gasdicht verschlossen ist. Das geringe Volumen erhöht die Wirkung der Druckschwankungen und damit die Intensität des PA-Signals. Die Zelle kann aus Edelstahl, Messing, Aluminium, Kunststoffen oder anderen Materialien bestehen. Jeder dieser Werkstoffe hat in Abhängigkeit von seinem Reflexionsverhalten, seinem Absorptionsspektrum und der Art der zu untersuchenden Probe Vor- und Nachteile. Soll auch bei Wellenlängen unterhalb von 300 nm gearbeitet werden, so benötigt man Quarzlinsen und -fenster. Die Proben können horizontal oder vertikal in der Zelle angebracht sein, die so gestaltet sein sollte, daß sie gelegentlich ohne Mühe gereinigt werden kann.

In PA-Zellen verwendet man entweder elektrische Mikrophone oder Kondensatormikrophone, die gewöhnlich Durchmesser zwischen 12.7 und 25.4 mm besitzen. Das Mikrofon – das entscheidende Teil des Gerätes – sollte einen linearen Frequenzgang im Bereich zwischen 10 und 10^4 Hz haben. Die vom Mikrofon gelieferte Spannung wird in einem phasenempfindlichen „Lock-in“-Verstärker verarbeitet und dann an einen X-Y-Schreiber ausgegeben. Die Phase des PA-Signals (bezogen auf das Referenzsignal des „Lock-in“-Verstärkers) wird so eingestellt, daß das PA-Signal bei einigen willkürlich ausgewählten Wellenlängen maximale Intensität zeigt.

Bei der Anordnung der oben beschriebenen Bauteile kann recht flexibel verfahren werden. Zum Beispiel kann man den Chopper zwischen Monochromator und Lichtquelle einbauen, einen Laser verwenden oder die Anordnung des Mikrofons bezüglich der Probe verändern.

Die hier beschriebene Geräteanordnung gilt im wesentlichen für ein Einstrahl-Spektrometer, bei dem in einigen Wellenlängenbereichen das Probenspektrum vom Lampenspektrum überlagert wird. Zur Kompensation wird zuerst das Spektrum einer nahezu lichtundurchlässigen Substanz aufgenommen, z. B. Ruß, dessen PA-Signal sich im Sättigungsreich befindet (siehe Abschnitt 5) und damit einen bei allen Wellenlängen konstanten Wert liefert. Die einzige Struktur im PA-Spektrum des Rußes wird also von der Xenon-Lampe stammen. Im zweiten Arbeitsgang wird das Spektrum der Probe vermessen und davon das Ruß-Spektrum (Lampen-

Spektrum) Punkt für Punkt von Hand oder mit einem kleinen Prozeßrechner subtrahiert. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung eines Zweistrahl-Spektrometers, in dem der Lichtstrahl zwischen der Probe und einer Ruß-Vergleichsprobe gesplittet wird. Xenon-Lampen werden deshalb als Lichtquellen bevorzugt, weil sie im VIS/UV-Bereich eine starke Lichtausbeute verbunden mit einer ziemlich gleichmäßigen Intensitätsverteilung besitzen und dies die Spektrensubtraktion vereinfacht. PA-Spektren können mit Xenon-Lampen im Bereich von 230 bis ca. 1500 nm aufgenommen werden. Zur Zeit sind keine im gesamten IR-Bereich ausreichend intensiven Lichtquellen (außer Lasern) vorhanden, mit denen auch in diesem Bereich PA-Spektren vermessen werden können.

4. Anwendungsmöglichkeiten

Obwohl die PAS noch in den Kinderschuhen steckt, ist bereits eine Vielzahl wichtiger und vielversprechender Anwendungsmöglichkeiten in vielen wissenschaftlichen Bereichen erschlossen worden. Diese Verfahren entstanden ausschließlich aus der Notwendigkeit, einfach, schnell und zerstörungsfrei zu qualitativen Aussagen über die Elektronenanregungsspektren von Probenmaterialien in verschiedenen physikalischen Zustandsformen (z. B. kristallin, amorph, gelartig) zu kommen. Die PAS liefert qualitative Elektronenanregungsspektren von nicht zu stark reflektierenden Proben, die anorganische oder organische Verbindungen, Metalle, Halbleiter oder Isolatoren sein können.

4.1. Anorganische und organische Halbleiter

Ein Beispiel für die Anwendung der PAS zur Untersuchung recht gut charakterisierter Substanzen liefert das Studium von anorganischen Halbleitern. Abbildung 3 zeigt die PA-Spektren einiger wohlbekannter Halbleiter. Der scharfe Anstieg des

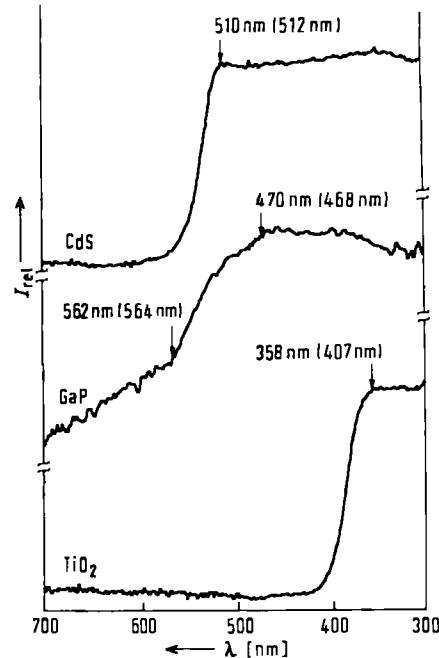


Abb. 3. Optoakustische Spektren der anorganischen Halbleiter CdS, GaP und TiO_2 . Die Pfeile kennzeichnen die Lage der Absorptionskanten; die einklammerten Zahlen geben die durch konventionelle Messungen erhaltenen Werte an. Die Werte für GaP beziehen sich auf die indirekte (562 nm) und die direkte Bandlücke (470 nm).

PA-Signals beruht auf den Elektronenübergängen zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband. Die Pfeile markieren die Lage des „Knees“ im PA-Spektrum, das zum Wert der Absorptionskante oder Energielücke des Halbleiters gehört. Die Werte für die Absorptionskanten, die mit konventionellen Methoden erhalten wurden, sind in Klammern wiedergegeben. Dazu einige Bemerkungen: 1. Die PA-Methode liefert sowohl für Halbleiter mit direkten (CdS) als auch mit indirekten Bandlücken (GaP) die korrekten Spektren; bei GaP werden beide Arten Bandlücken-Übergänge erhalten. 2. Als Proben dienten entweder pulversförmige, käufliche Präparate, die nicht weiter gereinigt wurden, oder Einkristalle, die zur Verminderung der Reflexion und zur Vergrößerung der Oberfläche gemahlen wurden. 3. Die Probenmengen betrugen einige Milligramm. 4. Jedes dieser Spektren wurde innerhalb weniger Minuten aufgenommen. Diese Punkte beweisen, wie einfach und bequem mit der PAS wichtige Daten über die optischen und elektrischen Eigenschaften von Halbleitern – ohne aufwendige Reinigungs- oder Hochvakuumverfahren – zu erhalten sind. Zusätzlich können noch die verschiedenen Kristallformen der gleichen Verbindung, zum Beispiel Rutil- und Anatasform beim TiO_2 , unterschieden werden^[6]. Durch Aufnahme der PA-Spektren bei tiefen Temperaturen sollte es möglich sein, sowohl ungewöhnliche Strukturen als auch Phasenübergänge nachzuweisen. Die oben erwähnten Halbleiter interessieren als Elektrodenmaterialien für photochemische Zellen zur Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische oder chemische Energie. Die PAS ermöglicht es Chemikern und Physikern, die optischen Eigenschaften einer Vielzahl von Halbleitern rasch und bequem zu ermitteln und im Hinblick auf Anwendungsmöglichkeiten in neuartigen Systemen zu prüfen.

Mit der PAS können auch organische und organometallische Halbleiter untersucht werden. Diese Verbindungen sind von Bedeutung auf dem Gebiet der quasi-eindimensionalen (1D) Leiter. Viele dieser Substanzen bestehen aus Molekülen, die durch schwache Wechselwirkungen in Form von Ketten zusammengehalten werden. Parallel zu den Ketten kann eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit auftreten. Diese Verbindungen können metallischen Charakter besitzen, wenn die Moleküle in gleichmäßigen Abständen entlang der Kette angeordnet sind. Solche quasi-eindimensionalen Ketten mit metallischem Charakter sind jedoch bezüglich bestimmter Gitterstörungen (*Peirls Instabilität*) grundsätzlich nicht stabil. So ist in einigen Verbindungen die Kettenstruktur dadurch gestört, daß die Moleküle Dimere, Trimere, Tetramere usw. bilden. Derartige Deformationen oder Übergangsstadien können oberhalb oder unterhalb Raumtemperatur auftreten. Verbindungen mit deformierten Ketten sind Halbleiter, denn durch die ungleichmäßige Anordnung der Moleküle in der Kette wird eine Lücke auf dem Fermi-Niveau geschaffen. Somit hängen elektrische und magnetische Eigenschaften entscheidend von der Kettenstruktur ab. Normalerweise fallen diese Verbindungen in Form tieffarbiger Pulver an; Einkristalle, die schwierig darzustellen sind, besitzen die Form sehr kleiner Nadeln (wenige mm lang), wodurch konventionelle optische Untersuchungen sehr erschwert werden.

Die PAS kann zur Strukturaufklärung solcher Verbindungen wertvolle Beiträge leisten. Abbildung 4 zeigt die Spektren einiger Rhodium-Komplexe. In Abbildung 4a ist das Spektrum der interessanten Rhodium-Verbindung (1) wiedergegeben, in der die beiden Rhodium-Atome physikalisch durch Brückenliganden in einer dimeren Struktur fixiert sind; die Dimere

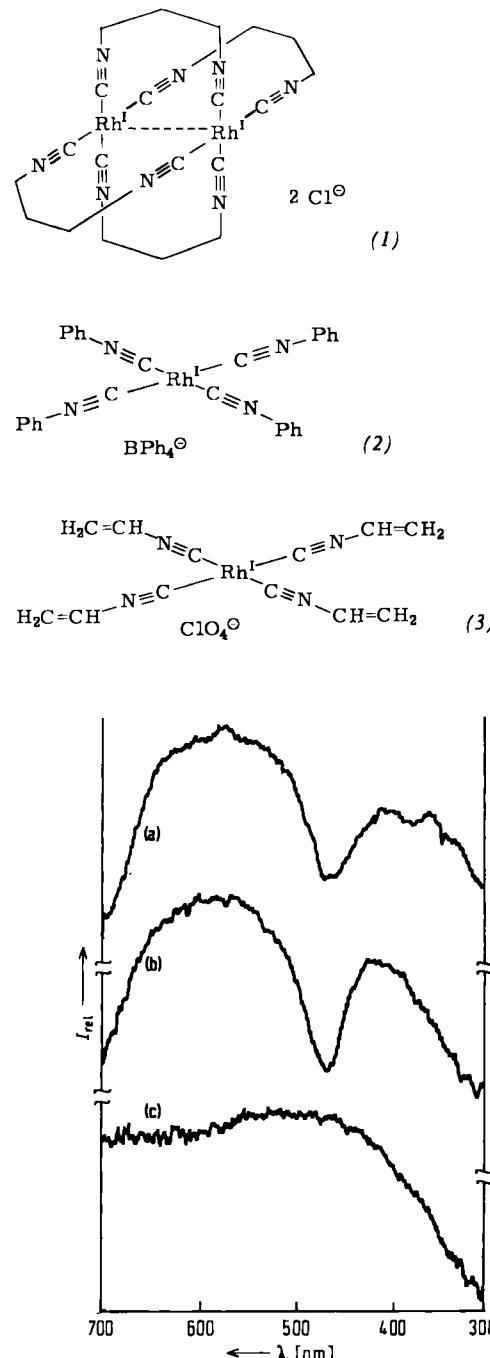


Abb. 4. Optoakustische Spektren einiger Organorhodium-Komplexe. a) Dimeres Rhodium-Komplex (1); b) Rhodium-Komplex (2); c) Rhodium-Komplex (3). Die Absorptionsbande bei 575 nm in (a) und (b) weist auf Dimere hin.

sind nicht Teil einer Kettenstruktur. Wichtig in diesem Spektrum ist die starke Absorptionsbande bei 575 nm, die charakteristisch für die dimere Struktur ist^[7]. Eine ähnliche Bande ist im Spektrum dieser Verbindung in Lösung zu beobachten. Die Abbildungen 4b und 4c zeigen die Spektren der Rhodium-Verbindungen (2) und (3). Hier sind die Rhodium-Atome quadratisch-planar von vier Isocyanid-Liganden umgeben und im Gegensatz zum Dimer (1) zu einer Rhodium-Kette aufgereiht. Trotzdem zeigt das PA-Spektrum von Tetrakis(phenyl-isocyanid)rhodium-tetraphenylborat (2) (Abb. 4b) die starke Rhodium-Rhodium-Bande bei 575 nm, die auf eine Kettenstruktur aus dimeren Gliedern schließen läßt. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Substanz ist, wie für eine ungleichmäßige Anordnung der Rhodium-Atome längs der Kette (dimeren Elementen) zu erwarten, bei Raumtemperatur äußerst gering

$(\sigma \approx 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$. Im Gegensatz dazu enthält das Spektrum von Tetrakis(vinylisocyanid)rhodium-perchlorat (3) (Abb. 4c) keinerlei Hinweise auf ein Dimer, was beweist, daß diese Verbindung aus Ketten mit gleichem Abstand zwischen den Rhodium-Atomen besteht. In der Tat ist die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindung bei Raumtemperatur ($\sigma \approx 2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) die größte bekannte für Rhodium-Ketten-Komplexe^[8]. Alle strukturellen Aussagen, die aus den PA-Spektren in Abbildung 4 abgeleitet wurden, konnten durch Röntgen-Strukturanalysen an Einkristallen bestätigt werden^[8]. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Untersuchung von Iridium-Ketten-Komplexen erzielt^[9].

Diese Beispiele zeigen, daß die PAS eine sehr einfache Möglichkeit bietet, Aussagen über Strukturen und elektrische Eigenschaften von quasi-eindimensionalen Halbleitern zu gewinnen, ohne Einkristalle herstellen oder Röntgen-Strukturanalysen durchführen zu müssen. Auf diese Weise können viele neue Verbindungen ohne großen zeitlichen und finanziellen Aufwand auf mögliche Halbleiter-Eigenschaften geprüft werden.

4.2. Metalle

Die PAS ist zur Untersuchung von Metallen geeignet, wenn deren Reflexionsvermögen durch Zerkleinern oder die Verwendung von Pulvern vermindert wird. Bedingt durch die sehr großen Absorptionskoeffizienten der Metalle können mit der PAS allerdings keine Absorptionsspektren erhalten werden (siehe Abschnitt 5). Die Anwesenheit von Metallen (z.B. auf Oberflächen) kann aber durch den Verlust des Reflexionsvermögens, der aus Zwischen-Band-Übergängen, Plasma-Resonanz usw. resultieren kann, nachgewiesen werden.

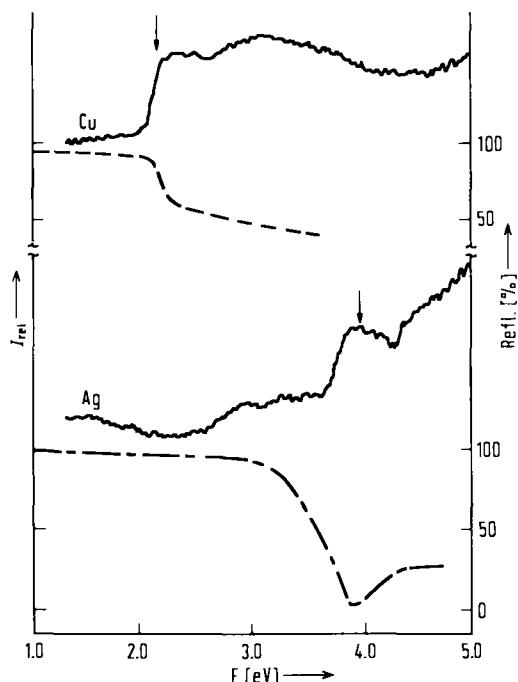


Abb. 5. Optoakustische Spektren von Kupfer und Silber (nach [2]). Die Pfeile kennzeichnen die Stellen in den PA-Spektren, an denen Reflexionsverlust eintritt. Das normale Reflexionsverhalten von Cu (---) und Ag (—) — wie es durch konventionelle Methoden ermittelt wird, ist ebenfalls dargestellt („Refl.“, rechte Ordinate).

Abbildung 5 zeigt die PA-Spektren von Kupfer und Silber und das normale Reflexionsverhalten dieser Metalle. Die scharfen Signale in diesen Spektren, die durch Pfeile gekennzeichnet sind, erscheinen an den Punkten, an denen auch das Reflexionsvermögen erlischt, so daß solche Signale als Hinweis auf das Vorhandensein bestimmter Metalle dienen können. Das Auftreten dieser Banden muß auch bei der Auswahl der Materialien für PA-Zellen beachtet werden (siehe Abschnitt 3).

4.3. Untersuchungen an biologischen Systemen

Eines der aussichtsreichsten Gebiete für die Anwendung der PAS ist die Untersuchung biologischer Systeme. Viele biologische Proben enthalten Wasser, Proteine und lipophile Substanzen, die wegen ihrer starken Lichtstreuung nur nach zeitraubenden Vorarbeiten mit konventionellen optischen Verfahren untersucht werden können. Oft sind z. B. sehr aufwendige Extraktionsprozesse erforderlich, um die interessierenden Verbindungen zu isolieren. Da die Lichtstreuung bei der PAS kein gravierendes Problem ist, können biologische Proben mit diesem Verfahren sehr leicht und direkt untersucht werden. Ein Beispiel dafür ist der Nachweis und die Untersuchung des Oxyhämoglobins im menschlichen Blut. Abbildung 6^[2]

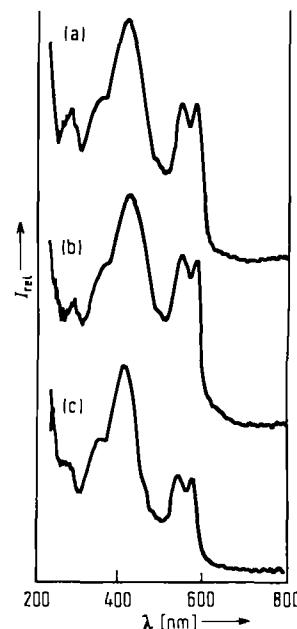


Abb. 6. Optoakustische Spektren von menschlichem Blut und von Blutbestandteilen. a) Vollblut; b) rote Blutkörperchen; c) extrahiertes Hämoglobin (→ Oxyhämoglobin).

zeigt PA-Spektren von a) Vollblut, b) roten Blutkörperchen und c) extrahiertem Hämoglobin. Das charakteristische Spektrum des Oxyhämoglobins ist in allen diesen Abbildungen deutlich erkennbar; die zeitraubenden Extraktionsprozesse, die normalerweise bei solchen Untersuchungen mit konventionellen optischen Verfahren notwendig sind, werden durch Anwendung der PAS entbehrlich. Ähnliche Studien konnten auch an anderen Hämoproteinen wie Cytochrom c und Katalase durchgeführt werden^[6].

Mit der PAS lassen sich komplizierte biologische Systeme, z. B. unversehrtes pflanzliches Material, bequem untersuchen. Abbildung 7 zeigt das PA-Spektrum eines getrockneten Spinat-

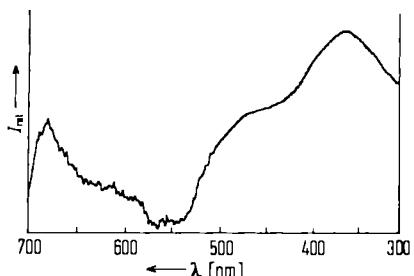


Abb. 7. Optoakustisches Spektrum eines Spinatblattes.

blattes, in dem die Chlorophyll-Banden bei 450 und 650 nm angedeutet sind. So kann die PAS zum Studium von Wachstumsvorgängen bei Pflanzen oder von abnormalen Prozessen an unversehrten und lebenden Objekten eingesetzt werden.

Ein anderes Anwendungsgebiet der PAS besteht in der Identifizierung der Entwicklungsstadien von Bakterien. Es ist sehr schwierig, Bakterien-Kulturen mit konventionellen optischen Methoden zu untersuchen, da die Bakterien das Licht sehr stark streuen. Solche Proben sind jedoch PA-Untersuchungen gut zugänglich. Das PA-Spektrum von *Bacillus subtilis* Var. *niger* (einem weitverbreiteten aeroben Bakterium) im Sporen-Stadium zeigt eine starke Absorptionsbande bei 410 nm. Befindet sich das Bakterium in der vegetativen Phase, dann fehlt diese Bande. Demnach ist es mit der PAS möglich, die Entwicklung von Bakterien-Kulturen zu beobachten und zu überwachen.

Die PAS kann auch zur Untersuchung menschlicher oder tierischer Gewebe-Proben eingesetzt werden, um Hinweise auf pathologische Veränderungen und Krankheitsprozesse zu gewinnen. – An dieser Stelle konnten nur wenige Beispiele aus dem Bereich der Biologie beschrieben werden. Die PAS wird jedoch voraussichtlich auf biologischem und medizinischem Gebiet ihre wichtigsten Anwendungen finden.

4.4. Untersuchungen katalytischer und chemischer Reaktionen

Zur Zeit werden mit der PAS photochemische und katalytische Prozesse untersucht. Ein Beispiel ist die Herstellung polymer-gebundener Katalysatoren aus Übergangsmetall-Komplexen und Polymeren. Diese Katalysatoren werden dann zur Hydrierung und Hydroformylierung von Olefinen eingesetzt. Die PAS ist hier herangezogen worden, um über die Untersuchung der Bindungsverhältnisse in diesen Metall-Polymer-Komplexen die katalysierten chemischen Reaktionen aufzuklären und Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen herzustellen. Die Ergebnisse von PA-Untersuchungen an einem katalytischen Modellsystem, das das wohlbekannte Hexacarbonylwolfram $\text{W}(\text{CO})_6$ enthält, sind in Abbildung 8 zu finden.

In Abbildung 8a, dem PA-Spektrum von $\text{W}(\text{CO})_6$, ist sowohl der Singulett-Triplett-Ligandenfeld-Übergang bei 350 nm als auch der dazugehörige Singulett-Singulett-Übergang bei 310 nm zu erkennen^[10]. In Abbildung 8b ist das PA-Spektrum von $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ wiedergegeben. Das Spektrum dieser Verbindung, die durch Bestrahlung von $\text{W}(\text{CO})_6$ in Anwesenheit von Ammoniak dargestellt wurde, soll den bei $\text{W}(\text{CO})_6$ durch den Ligandenaustausch bedingten Effekt demonstrieren. Die charakteristischen Singulett-Triplett- und Singulett-Singulett-Übergänge von $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ ^[10] bei 457 bzw. 416 nm sind in Form einer breiten Absorptionsbande von 375 bis 475 nm zu beobachten. Abbildung 8c zeigt das PA-Spektrum des Photo-

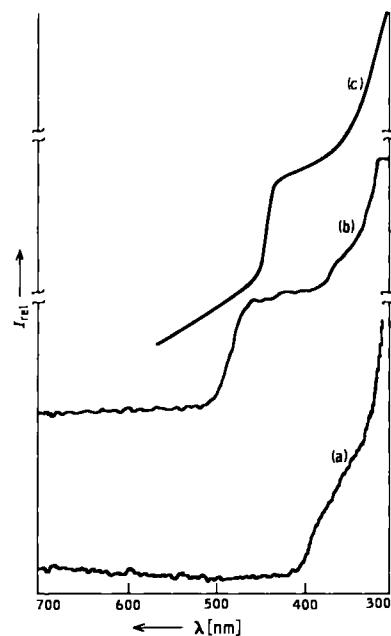


Abb. 8. Optoakustische Spektren einiger Hexacarbonylwolfram-Komplexe.
a) $\text{W}(\text{CO})_6$; b) $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$; c) $\text{W}(\text{CO})_5$ -Polyvinylpyridin-Komplex. Die Komplexe in (b) und (c) sind durch photochemische Reaktionen synthetisiert worden.

toproduktes aus $\text{W}(\text{CO})_6$ und Polyvinylpyridin, das eine deutliche $\text{W}(\text{CO})_5$ -Pyridin-Absorptionsbande aufweist, die derjenigen in Abbildung 8b ähnelt. Die polymer-gebundene $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe katalysiert Isomerisierungen und Hydrierungen von Olefinen^[11]. Die PAS kann also auch zur Untersuchung und Charakterisierung von festen Photoprodukten dienen, die den konventionellen optischen Techniken und den üblichen Verfahren zur Strukturaufklärung (z. B. Röntgen-Strukturanalyse) nicht zugänglich sind.

Ein weniger gut bekannter, aber möglicherweise wirkungsvoller polymer-gebundener Katalysator enthält den Übergangsmetall-Cluster-Komplex Dodecacarbonyltetrarhodium, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$. In Abbildung 9 sind die PA-Spektren von

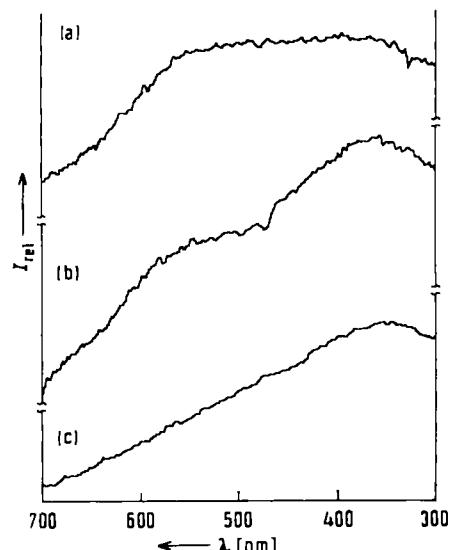


Abb. 9. Optoakustische Spektren einiger Dodecacarbonyltetrarhodium-Komplexe.
a) $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$; b) Produkt der photochemischen Reaktion einer $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ -Lösung mit Polyvinylpyridin; c) Produkt der thermischen Reaktion einer $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ -Lösung mit Polyvinylpyridin (keine UV-Bestrahlung).

a) $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, b) dem Produkt der photochemischen Reaktion einer $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ -Lösung mit Polyvinylpyridin und c) dem Produkt der thermischen Reaktion der gleichen Komponenten (wie b), aber nicht UV-bestrahlt) wiedergegeben. Die Polymer-Metall-Komplexe aus Abbildung 9b und 9c wirken beide als Hydroformylierungs-Katalysatoren; der photochemisch entstandene Katalysator (Abb. 9b) ist der wesentlich aktiver. Diese zusätzliche Aktivität ist mit einer Absorptionsbande (Schulter) bei 600 nm verbunden, die im Spektrum des durch thermische Reaktion erhaltenen weniger wirksamen Katalysators fehlt. Nach längerem Stehen an der Luft verändert sich der photochemisch erzeugte Katalysator, was der Verlust der Absorptionsbande bei 600 nm beweist. Sein PA-Spektrum ähnelt nunmehr dem Spektrum der thermisch hergestellten Verbindung, und er zeigt, im Einklang damit, eine geringere katalytische Aktivität^[12]. Ähnliche Untersuchungen werden zur Zeit an $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ durchgeführt.

Eine andere Anwendungsmöglichkeit der PAS auf diesem Gebiet ist die Verfolgung der Reduktion von Metallverbindungen durch polymere Substrate. So läßt sich zum Beispiel bei der Reaktion von Kalium-tetrachloroplatinat mit Polyvinylpyridin mit der PAS sehr leicht feststellen, wann das Tetrachloroplatinat vollständig zum Metall reduziert ist. Obwohl die Anwendung der PAS zum Studium katalytischer Reaktionen gerade erst begonnen hat, spricht alles dafür, daß sie hier wertvolle Beiträge leisten kann.

Chemisch behandelte oberflächenaktive Gläser, die zunehmende Bedeutung in der synthetischen und analytischen Chemie erlangen, wurden ebenfalls mit der PAS untersucht. Funktionelle Gruppen wie Chelatbildner und Säure-Base-Indikatoren sowie Enzyme können an der Oberfläche dieser Gläser verankert und in einer Vielzahl chemischer Reaktionen eingesetzt werden. Die analytischen Verfahren zur eindeutigen Charakterisierung dieser Gruppen sind jedoch ziemlich primitiv und wenig wirkungsvoll. Mit der PAS konnte man jedoch ihre Anwesenheit nachweisen, ihre chemischen Reaktionen verfolgen und photochemische Abbauprozesse aufklären.

Für Angaben über zahlreiche weitere Anwendungsmöglichkeiten der PAS (z. B. Untersuchungen über Desaktivierungsvorgänge an fluoreszenzfähigen Systemen oder Untersuchungen an Oberflächen) sei auf die Literatur verwiesen^[2, 6].

5. Grenzen der PAS

Die PAS unterliegt einigen Einschränkungen, die sich daraus ergeben, daß im Gegensatz zur konventionellen optischen Spektroskopie kaum quantitative Messungen möglich sind. Es können deshalb keine Absorptionskoeffizienten bestimmt werden. In einigen Fällen enthalten die PA-Spektren darüber hinaus Strukturen, die sowohl durch Absorptions- als auch durch Reflexionsvorgänge entstanden sein können. Weiterhin sind, da keine geeigneten Lichtquellen zur Verfügung stehen, keine Messungen im IR-Bereich jenseits von ca. 1500 nm möglich. Die Hauptschwierigkeiten der PAS liegen jedoch in dem Phänomen der Signalsättigung^[5], das auf dem Beitrag der Wärmeausbreitungsprozesse zum PA-Effekt beruht. Da dieser Punkt sehr wichtig ist und wesentlich zum Verständnis des PA-Effektes beiträgt, soll er im folgenden kurz beschrieben werden.

Wir betrachten eine Probe in einer zylindrischen PA-Zelle (Abb. 10). An der bestrahlten Oberfläche findet auch die Wär-

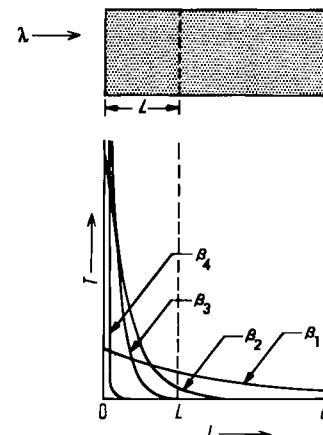


Abb. 10. Schematische Darstellung der Anfangserwärmung der Probe. Die Seite der Probe, die periodisch mit moduliertem monochromatischem Licht (λ) bestrahlt wird, überträgt die thermische Energie. Der optische Absorptionskoeffizient β_1 gilt für nicht vollständige Absorption, β_2 für fast vollständige Absorption, $\beta_3 = a_s$ für das Einsetzen der Sättigung und schließlich β_4 für nahezu vollständige Sättigung (nähere Erläuterungen siehe Text).

meübertragung an das umgebende Gas statt. Die Probe ist durch einen wellenlängenabhängigen optischen Absorptionskoeffizienten $\beta [\text{cm}^{-1}]$ gekennzeichnet. Die Probenoberfläche wird mit periodisch moduliertem Licht der Intensität I bestrahlt, wobei I_0 die Intensität des vom Monochromator einfal-

$$I = I_0 \cos \omega t$$

lenden Lichtes und $\omega = 2\pi f$ die Modulationsfrequenz ist (siehe Abschnitt 2). Die Strahlungsenergie, die von der Probe absorbiert wird, ist proportional

$$\beta e^{-\beta l} \cdot I_0 \cos \omega t$$

wobei l denjenigen Abstand von der Probenoberfläche angibt, in dem die Lichtabsorption in der Probe stattfindet.

Kehrt das System aus einem durch Lichtabsorption angeregten Zustand über thermische Prozesse (strahlungslos) in den Grundzustand zurück, dann tritt am Ort der optischen Absorption ein periodisch wiederkehrender Temperaturanstieg auf. Damit wird in der Probe eine Anfangserwärmung oder -temperaturverteilung erzeugt, deren Amplitude ebenfalls proportional $\beta e^{-\beta l}$ ist und die periodisch mit der Frequenz ω zu- oder abnimmt. Diese Anfangserwärmung wird sich dann von ihrer Quelle (dem Ort der optischen Absorption) in alle Richtungen ausbreiten. Die ursprüngliche Amplitude wird jedoch durch thermische Dämpfungsprozesse während des Ausbreitungsvorganges im Feststoff um den Faktor $e^{-\alpha_s x}$ verkleinert. Der Term a_s ist der Wärmediffusionskoeffizient in cm^{-1} , der sich ergibt aus

$$a_s = (\omega / 2 \alpha_s)^{1/2} \quad (1)$$

mit dem Wärmediffusionsvermögen α_s in cm^2/s ; x ist der Abstand vom Ort der optischen Absorption. Deshalb wird lediglich der Teil der Probe, der sich im Abstand $L = 2\pi/a_s$ von der die Wärmeenergie abgebenden Oberfläche befindet, einen wirkungsvollen Beitrag zur Wärmeübertragung an das umgebende Gas leisten können. Die Teile der Probe, die weiter als L von der Oberfläche entfernt sind, können demnach wegen der thermischen Dämpfung nicht zum PA-Signal beitragen. Der Abstand von der Oberfläche, in dem noch optische

Absorption stattfinden kann, wird durch die optische Dämpfung (den optischen Absorptionskoeffizienten β in $e^{-\beta l}$) bestimmt. Bei niedrigen Werten von β (z.B. β_1 , in Abb. 10) entsteht ein großer Teil der Wärme jenseits von L und kann damit nicht zum PA-Effekt beitragen, d.h. es resultiert ein kleines PA-Signal. Wächst nun der Wert von β beispielsweise auf β_2 an, dann wandert die Anfangserwärmung in das Gebiet zwischen Oberfläche und L (oder anders ausgedrückt: näher an die wärmeübertragende Oberfläche), und das PA-Signal wird größer. Demnach ändert sich das PA-Signal mit β , weil die Größe von β bestimmt, ob die Anfangserwärmung innerhalb des „ansprechempfindlichen“ Gebietes stattfindet, das durch L begrenzt wird, oder außerhalb dieses Gebietes. Im Fall $\beta = \beta_3 = a_s$ tritt die gesamte Erwärmung zwischen der Oberfläche und L auf, und bei weiterem Anstieg von β wird die Erwärmung lediglich näher an der Oberfläche bewirkt. Hier bringt die Änderung von β keine signifikanten Änderungen des PA-Signals mehr mit sich, und damit beginnt die **Sättigung**. Bei höheren Werten von β , z.B. β_4 , findet die Erwärmung direkt an der bestrahlten Oberfläche statt; das PA-Signal verändert sich bei weiterer Zunahme von β nicht mehr. Dies ist die Bedingung für vollständige Sättigung, die für lichtundurchlässige Materialien, z.B. Ruß, erfüllt ist. Wenn $\beta < a_s$, wird das PA-Signal stets proportional β sein, und man erhält das Elektronenanregungsspektrum. Bei $\beta \gg a_s$ wird das PA-Signal unabhängig von β und bleibt damit konstant, wenn β kleiner wird. Im Fall $\beta \gtrsim a_s$ (beispielsweise nahe dem Sättigungsbereich) kann das Absorptionsspektrum dadurch erhalten werden, daß man die Frequenzabhängigkeit von a_s nach Gleichung (1) ausnutzt; erhöht man nämlich die Chopper-Frequenz ω , dann wird a_s größer als β . Mit steigender Frequenz ω nimmt allerdings die Intensität des PA-Signals ab, so daß der Steigerung der Frequenz Grenzen gesetzt sind. Die Frequenzabhängigkeit der Größe des PA-Signals kann jedoch auch zum Nachweis von Sättigungserscheinungen in lichtundurchlässigen Proben dienen ($\beta d \gg 1$, wobei d die Schichtdicke der Probe angibt). Befindet man sich im Sättigungsgebiet, dann ändert sich die Größe des PA-Signals mit ω^{-1} . Bei höheren Frequenzen oder falls $\beta < a_s$ und somit keine Sättigung auftritt, ändert sich bei konstanter Wellenlänge die Signalgröße mit $\omega^{-3/2}$.

Die Größenordnungen der Werte für β , die zur Sättigung führen, können aus dem Wärmediffusionsvermögen a_s abgeschätzt werden. Für die meisten Feststoffe und Flüssigkeiten liegt a_s zwischen 10^0 und $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$; a_s (bei $\omega/2\pi = 100 \text{ Hz}$) liegt dementsprechend zwischen ca. 10 und 500 cm^{-1} . Für $\omega/2\pi = 10^3 \text{ Hz}$ bewegt sich a_s zwischen ca. 50 und 2000 cm^{-1} . Daraus ergibt sich, daß Werte von $\beta \gtrsim 5000 \text{ cm}^{-1}$ bei Chopper-Frequenzen von ca. 10^3 Hz zur Sättigung führen können. Sowohl die Größenordnung von β als auch die oben erwähnte Frequenzabhängigkeit des PA-Signals konnten experimentell bestätigt werden^[5].

Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 zusammengefaßt, in der ein fiktives optisches Absorptionsspektrum und ein PA-Spektrum abgebildet sind. Es wird angenommen, daß im Bereich $\beta < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ keine Sättigung eintritt. Deshalb entspricht in den Wellenlängen-Bereichen, in denen $\beta < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ist, das PA-Spektrum dem optischen Absorptionsspektrum. Bei jeder Wellenlänge in diesem Bereich, z.B. an den Punkten a und b, ist die Frequenzabhängigkeit des PA-Signals durch $\omega^{-3/2}$ gegeben. In demjenigen Wellenlängen-Bereich, in dem $\beta > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ist, wird Sättigung auftreten; die wirkliche Höhe

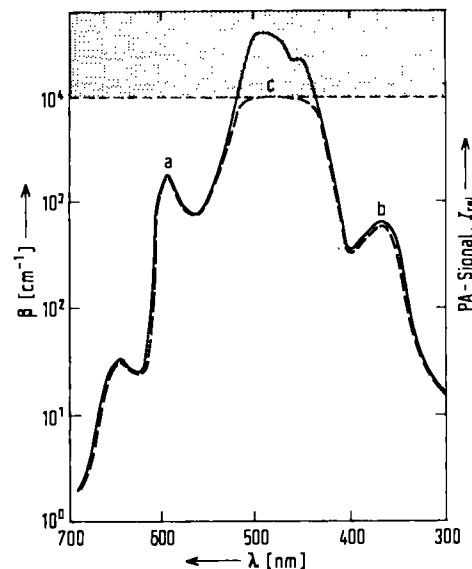


Abb. 11. Verdeutlichung des Effektes der Signalsättigung durch Gegenüberstellung der optischen Absorption (—) (Absorptionskoeffizient β) und des PA-Spektrums (---) (I_{rel}) einer hypothetischen Probe. Im grauen Bereich tritt Sättigung ein (a, b, c siehe Text).

der optischen Absorptionsbande kann im PA-Spektrum nicht bestimmt werden. Die Frequenzabhängigkeit des PA-Signals in diesem Bereich (z.B. am Punkt c) ist durch ω^{-1} gegeben. Die PAS liefert somit immer die *Lage* von Absorptionsbanden, aber sowohl absolute als auch relative Bandenintensitäten können nicht mit den Regeln der konventionellen spektroskopischen Theorien interpretiert werden.

6. Zukünftige Anwendungsbereiche der PAS

In naher Zukunft wird die PAS als allgemeines und nützliches analytisches Verfahren sehr wahrscheinlich Eingang in viele wissenschaftliche Laboratorien finden und sich wegen ihrer Vielseitigkeit und leichten Handhabung viele neue Anwendungsbereiche erschließen. Beispiele sind 1. Untersuchungen organischer und anorganischer Verbindungen bei tiefen Temperaturen; entsprechende Änderungen der PA-Zelle sollten ziemlich leicht möglich sein. 2. Untersuchungen mit polarisiertem Licht an Einkristallen von tieffarbigen Materialien, die nur sehr schwer mit der konventionellen optischen Spektroskopie bearbeitet werden können. 3. Anwendung von Transformations-Verfahren, z.B. der Hadamard-Transformation, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wenn die Lichtintensität wie im nahen IR-Bereich abnimmt. 4. Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren, z.B. Metallociden und Metallocid-Gemischen. Die PAS eignet sich auch zur Verfolgung von Oberflächenreaktionen an Metallkatalysatoren wie Platin und Platin-Rhodium-Legierungen, die in Abgasanlagen für Kraftfahrzeuge und bei Hydrierungs- oder Hydroformylierungsreaktionen Verwendung finden. 5. Ausnutzung der Phasenabhängigkeit des PA-Signals. Dieser letzte Punkt scheint einer der spannendsten Aspekte der PAS zu sein, der Möglichkeiten eröffnen könnte, durch den PA-Effekt quantitative Aussagen zu erzielen. Zur Zeit registrieren typische PA-Spektrometer lediglich die Hälfte des Informationsgehaltes eines Signals (d.h. nur die Amplitude). Die Phasenabhängigkeit des PA-Signals hat zwei Ursachen: a) Die Lebensdauer des angeregten Zustandes; b) die Zeit, die die Erwärmung

mung benötigt, um an die Grenzfläche Probe-Luft vorzudringen. Könnte man eine Reihe von Proben mit annähernd gleichen thermischen, für die PAS relevanten Kennwerten herstellen, dann sollte das Messen der Phasenverschiebung innerhalb einzelner Absorptionsbanden in dieser Reihe Informationen über die Lebensdauer angeregter Zustände sowie über photo- und thermochemische Konstanten und Prozesse ergeben. Solche Messungen konnten bereits an gasförmigen Proben durchgeführt werden^[13]. In ähnlicher Weise liefert die Auswertung der Spektren einer Probe in Phase und außer Phase (90°) grobe Hinweise auf makroskopische Strukturen. Kirkbright^[6] konnte aufgrund von phasenabhängigen Messungen an Spinatblättern eine Schichtstruktur des Blattes nachweisen (d. h. die Oberhaut und das Blattinnere). Bevor die Phasenabhängigkeit des PA-Signals ausgenutzt werden kann, sind weitere theoretische Anstrengungen erforderlich^[14].

Die PAS wird sich voraussichtlich zu einer wertvollen analytischen Methode entwickeln. Neue Anwendungsmöglichkeiten in vielen wissenschaftlichen Bereichen ergeben sich in schneller Folge. Die besten Zukunftsaussichten dürfte die PAS auf chemischem, geologischem, biologischem und medizinischem Gebiet haben.

Der Autor dankt A. Rembaum, A. Gupta und D. Lawson für wertvolle Vorschläge und eine kritische Durchsicht des

Manuskripts. A. Rosencwaig und J. F. McClelland sei für nützliche Diskussionen und die Erlaubnis zur Verwendung von Abbildungen gedankt. Einige der hier besprochenen Befunde ergaben sich bei Arbeiten am Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, die durch den NASA-Contract NAS7-100 gefördert wurden.

Eingegangen am 29. April 1977 [A 208]
Übersetzt von Dr. Ehrfried Büttner, Mainz

- [1] A. G. Bell, Philos. Mag. 11, 510 (1881).
- [2] A. Rosencwaig, Phys. Today 28, 23 (1975); Anal. Chem. 47, 592 A (1975); A. Rosencwaig, A. Gershoff, J. Appl. Phys. 47, 64 (1976).
- [3] J. F. McClelland, R. N. Kniseley, Appl. Opt. 15, 2967 (1976).
- [4] M. J. Adams, A. A. King, G. F. Kirkbright, Analyst 101, 73 (1976).
- [5] J. F. McClelland, R. N. Kniseley, Appl. Opt. 13, 2658 (1976).
- [6] M. J. Adams, B. C. Beadle, A. A. King, G. F. Kirkbright, Analyst 101, 553 (1976).
- [7] N. S. Lewis, K. R. Mann, J. G. Gordon, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 98, 7461 (1976).
- [8] R. Williams, C. H. Hsu, E. Cuellar, J. Gordon, S. Samson, V. Hadek, R. Somoano, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [9] A. Rosencwaig, A. P. Ginsberg, J. W. Koepke, Inorg. Chem. 15, 2540 (1976).
- [10] M. S. Wrighton, D. L. Morse, H. B. Gray, K. K. Ottesen, J. Am. Chem. Soc. 98, 1111 (1976).
- [11] A. Gupta, R. B. Somoano, noch unveröffentlicht.
- [12] R. B. Somoano, A. Gupta, W. Volksen, A. Rembaum, R. Williams: Organometallic Polymers. Academic Press, New York 1978.
- [13] K. Kaya, C. L. Chatelain, M. B. Robin, N. A. Kuebler, J. Am. Chem. Soc. 97, 2153 (1975).
- [14] M. J. Adams, G. F. Kirkbright, Spectrosc. Lett. 9, 255 (1976).

¹⁷O-NMR-Spektroskopie zur Lösung chemischer Probleme

Von Walter G. Klemperer^[*]

Die NMR-Spektroskopie des Isotops ¹⁷O, eines Quadrupolkerns mit geringer natürlicher Häufigkeit, wurde bisher wegen experimenteller Schwierigkeiten nur beschränkt zur Lösung chemischer Probleme herangezogen. Ein Vergleich der aus systematischen Studien strukturell verwandter Verbindungen erhaltenen Daten zeigt jedoch, daß nichtäquivalente Sauerstoffatome für gewöhnlich große Unterschiede in den chemischen Verschiebungen aufweisen und daß für ¹⁷O in spezifischen chemischen Umgebungen charakteristische Werte der chemischen Verschiebung beobachtet werden. Die gegenwärtige Verfügbarkeit von ¹⁷O-angereichertem Material und von Fourier-Transform-NMR-Geräten läßt für die nahe Zukunft eine ausgiebige Anwendung der ¹⁷O-NMR-Technik zur Lösung struktureller Probleme erwarten.

1. Einführung

Sauerstoff ist das häufigste Element der Erde. Es bildet mit allen Elementen außer Helium, Neon und Argon Verbindungen. Die Stereochemie sauerstoffhaltiger Verbindungen ist folglich auch von besonderer Bedeutung. Seit der ersten Beobachtung eines ¹⁷O-NMR-Signales im Jahre 1951^[11] wurden zahlreiche Anwendungen dieser Technik beschrieben. Die NMR-Spektroskopie des ¹⁷O-Kernes wurde jedoch im Ver-

gleich zur NMR-Spektroskopie der Kerne ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P und ¹¹B nur relativ selten zur Lösung stereochemischer Probleme herangezogen. Das ist nicht überraschend, weil das Isotop ¹⁷O nur eine geringe natürliche Häufigkeit und ein beträchtliches elektrisches Quadrupolmoment aufweist. Dadurch wird die Beobachtung von NMR-Signalen erheblich erschwert. Die Fortschritte der Meßtechnik und die verbesserte Verfügbarkeit von ¹⁷O-angereichertem Material haben diese Schwierigkeiten jedoch vermindert. Daher sollte das Interesse an der ¹⁷O-NMR-Spektroskopie wieder steigen.

Dieser Aufsatz soll einer noch weitgehend ungenutzten Möglichkeit der ¹⁷O-NMR-Spektroskopie, nämlich der Anwendung zur Aufklärung struktureller Fragen, gewidmet sein. Zu-

[*] Prof. Dr. W. G. Klemperer
Department of Chemistry
Columbia University
New York, N. Y. 10027 (USA)