

Spektroskopische Charakterisierung physiko-chemischer Systeme

Dem Department Physik der Universität Paderborn zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegte

Dissertation
von
M. Sc. Volker Wiedemeier

Erstgutachter: Prof. Dr. Artur Zrenner

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Warnecke

Kurzfassung

Das originäre Ziel dieser Arbeit ist die spektroskopische Analyse chemischer Stoffsysteme hinsichtlich der Vermessung, bzw. Aufnahme von Konzentrationsfeldern im Mikroreaktor und die entsprechende Charakterisierung des Mikroreaktorsystems. Eng verbunden damit ist die Realisierung, bzw. die Anpassung/Weiterentwicklung entsprechender Messverfahren, welche zum einen eine Adaption des Reaktorsystems und zum anderen eine physikalische Zugänglichkeit bezüglich des Stoffsystems ermöglichen. Hierbei ist die μ -Raman-Spektroskopie geradezu für die Betrachtung von Mehrkomponenten-Systemen prädestiniert und stellt die Hauptmethode dieser Arbeit dar. Für eine spätere, alternative Charakterisierung mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) werden zudem mögliche Stoffsysteme spektroskopisch charakterisiert.

Die Leistungsfähigkeit des konfokalen Raman-Setups wird zunächst an verschiedenen Festkörpersystemen demonstriert. Nach erfolgreicher Umsetzung des Aufbaus mit zugehöriger Adaption des Flachbett-Mikroreaktorsystems erfolgt die Bestimmung relevanter Systemparameter und die Validierung der Flachbett-Mikroreaktor-Methode (FMR-Methode). Das beinhaltet seitens des Mikroreaktor-Systems vor allem die Betrachtung der Stationarität und die Überprüfung der antizipierten Tiefenhomogenisierung, welche für eine Überführung der dreidimensionalen Auswertung (Aufnahme/Anpassungsrechnung) von Konzentrationsfeldern in eine zweidimensionale notwendig ist. Neben verschiedenen Prototypprozessen soll vor allem die Chemisorption betrachtet werden. Seitens der Fluoreszenzanalyse wird zur Aufklärung des Stoffübergangs Flüssigkeit/Gas in diesem Kontext das Quenching bei Ruthenium und bei einem Sauerstoff/Kupfer-Ligandenkomplex vorcharakterisiert. Bei der Sulfitoxidation soll die Reaktion zunächst direkt mittels Sauerstoff-Messungen im Batch-Reaktor betrachtet werden, um entsprechende Einflüsse des Sauerstoff-Markers Ruthenium (Anwendung Blasensäule) auf den Oxidationsprozess zu untersuchen (Katalyse, etc.). Für die Untersuchung dieser Oxidationsreaktion im Mikroreaktor soll als verstärkendes Kriterium die Raman-Spektroskopie eingesetzt werden. Im Hinblick auf die geringe Raman-Streuung in Fluidsystemen sind geeignete Methoden zur Signalverstärkung zu untersuchen und deren Anwendbarkeit für den FMR zu diskutieren. Exemplarisch sollen diesbezüglich zunächst Prototypprozesse im Fluidsystem charakterisiert und letztendlich die Sulfitoxidation näher betrachtet werden.

Abstract

The original aim of this work is the spectroscopic analysis of chemical material systems with regard to the determination of concentration fields inside the microreactor and corresponding characterization of the microreactor system. Closely connected to this is the realization and the adaption/enhancement respectively of appropriate measurement techniques, which enables an adaption of the microreactor system on the one hand and a physical accessibility with regard to the material system on the other. Here the μ -Raman spectroscopy is almost predestined for the inspection of multi-component systems and represents the main procedure in this work. For a subsequent, alternative characterization by means of laser induced fluorescence (LIF) possible material systems will be spectroscopically characterized.

The performance of the confocal Raman setup is demonstrated on different solid state systems. Determination of relevant system parameters and the validation of the flat microreactor method (FMR method) is carried out after a successful realization of the setup with corresponding adaption of the flat microreactor system. On the part of the microreactor system this particularly contains the examination of the stationarity and the verification of the anticipated depth homogenization which is required for a transformation of the three-dimensional evaluation (detection/adaption calculation) of concentration fields in a two-dimensional one. Besides different prototype processes the chemisorption has to be primarily examined. In this context on the part of fluorescence analysis the quenching of ruthenium and of oxide/copper-ligand complex is preliminary characterized for the determination of the mass transfer liquid/gas. At the sulfite oxidation the reaction has to be directly analyzed in a batch reactor by means of oxide measurements to determine the influence of the oxide marker ruthenium (application to the bubble column) on the oxidation process (catalysis, etc.). For the investigation of this oxidation reaction in the microreactor the Raman spectroscopy should be applied as reinforcing criteria. Regarding the low Raman scattering in fluidic systems adequate methods for signal enhancement are to be analyzed and their applicability to the FMR to be discussed. Referring to this prototype processes in the fluid system have to be characterized exemplarily and finally the sulfite oxidation has to be contemplated more closely.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	6
Einleitung	7
1. Theoretische Grundlagen	10
1.1 Diffusionsprozesse/Reaktionskinetik	10
1.2 Aspekte der Spektroskopie	15
1.2.1 Allgemeine Betrachtung.....	15
1.2.2 Konfokale Anwendung	19
1.2.3 Fluoreszenzspektroskopie	21
1.2.4 Ramanspektroskopie	23
1.2.5 Beispiele zur Raman-Spektroskopie	30
2. Experimenteller Aufbau.....	39
2.1 Fluoreszenzanalyse.....	39
2.2 Aufbau zur μ-Raman-Spektroskopie	40
2.3 Reaktorsystem	44
3. Ergebnisse	48
3.1 Validierung der FMR-Methode	48
3.1.1 Parameter des optischen Systems.....	48
3.1.2 Güte der Stationarität im FMR.....	51
3.1.3 Analyse zur Tiefenhomogenisierung.....	55
3.1.4 Modellbasierte Auswertung	56
3.2 Prinzipielle Validierung, Komplexierung von Ca^{2+}	58
3.3 „Quench“-Prozesse bei der Oxidation.....	60
3.4 Spektroskopische Analyse mittels μ-Raman.....	66
3.4.1 Veresterungsreaktion von Essigsäure und Ethanol	66
3.4.2 Modellreaktion von $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$	71
3.4.3 Sulfitoxidation von Natriumsulfit	73
4. Zusammenfassung und Ausblick	80
Anhang: XY-Scanroutine der μ-Raman-Spektroskopie.....	83
Literaturverzeichnis	87
Abbildungsverzeichnis	94
Publikationsliste.....	97
Tagungsbeiträge	98
Danksagung.....	99

Einleitung

Die Intensivierung chemischer Prozesse im Bereich der chemischen Industrie bedingt ein tieferes Verständnis von Stofftransport und chemischer Reaktion [RD+05]. Gerade im Bereich der chemischen Technik spielen hierbei chemische Reaktionen in der strömenden Flüssigphase mit zuvor gekoppelter Absorption aus der Gasphase eine zentrale Rolle. Um den Massentransport im Falle einer konsekutiven Reaktion zu beschreiben, bedarf es der Kenntnis der inhärenten Kinetik. Für das Auslösen einer chemischen Reaktion müssen die Edukte über mehrskalige Transportprozesse zusammengebracht werden, wobei deren Einfluss auf die chemische Kinetik von den Reaktions- und Mischzeiten abhängt. Als Mischzeit wird hier die Dauer bezeichnet, welche von der anfänglichen Segregation der Edukte bis zur nahezu homogenen Verteilung auf molekularer Ebene reicht. Liegt die Mischdauer in der gleichen Größenordnung wie die Reaktionszeit, so bezeichnet man die chemische Reaktion als mischungsmaskiert [PS74] [Rys92]. Nur chemische Reaktionen, die in der Größenordnung von einigen Sekunden ablaufen, sind nicht mischungsmaskiert, so dass nur hier die inhärente Kinetik unverfälscht aufgenommen werden kann. Bei Flüssigphasen-Reaktionen mit kleineren Zeitskalen lässt sich zur Ermittlung der kinetischen Parameter einerseits ein rein experimenteller und andererseits ein modellbasierter Ansatz verfolgen. Da im rein experimentellen Ansatz die Voraussetzung, dass die Zeitskala der Mischprozesse kleiner sein soll als die der Reaktionen, nicht eindeutig belegt werden kann, wäre ein alternativer Prozess die Anpassung eines Modells (z.B. Konvektions-Diffusions-Reaktions-Modell, KDR), an experimentell vermessene Konzentrationsfelder. In diesem Kontext lässt sich modellbasiert die lokal gültige Kinetik, bei der die Reaktionszeiten im Bereich von 1 ms bis 1 s liegen, über die laserinduzierte Fluoreszenzmikroskopie oder die konfokale Raman-Spektroskopie in einem stationär betriebenen Flachbett-Mikroreaktor mit laminaren Strömen bestimmen. Bei entsprechenden Energieinträgen (bis 1 kW/kg) kann bei chemischen Reaktionen eine homogene molekulare Vermischung vorausgesetzt werden, die sich in der Flüssigphase im Bereich von einigen Zehntel- bis Tausendstelsekunden abspielt.

Dabei kann für die Ermittlung der jeweiligen Phasengrenzen die auch in dieser Arbeit untersuchte Sulfitoxidation herangezogen werden [ZL+05]. Der ablaufende Prozess ist jedoch komplex und die kinetischen Daten sind nicht zweifelsfrei bestimmt, was als Ursache die Außerachtlassung von Transportmechanismen bei der kinetischen Auswertung haben kann. Auch bei der ebenfalls in dieser Dissertation betrachteten Kupfer-Oxidation in salzsauren Lösungen sind die Parameter nicht eindeutig festgelegt [BPO96] [PGR85]. Obwohl hier der Reaktionsmechanismus weniger komplex ist, wurde die Kinetik für die Analyse von Prozessen an den Phasengrenzen bislang noch nicht ausreichend untersucht.

Für den modellbasierten Ansatz ist es notwendig, unter definierten Strömungsverhältnissen chemische Kinetiken zu messen und dann entsprechend modellbasiert auszuwerten. Hier bietet sich vor allem die Verwendung von Mikroreaktoren an [BSW06] [NAM05]. Unter laminaren Strömungsbedingungen ($Re \approx 1$) ermöglicht die Verwendung des Mikroreaktors das definierte Einstellen der Zeitskalen für Diffusion und Reaktion in gleicher Größenordnung [KV+98] [FHZ03]. Mittels Anpassungsrechnung, welche auf dem KDR-Modell beruht, können dann aus den experimentell erfassten Konzentrationsfeldern die kinetischen Parameter bestimmt werden.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert:

Im ersten Kapitel werden die wesentlichen theoretischen Grundlagen dieser Arbeit vorgestellt. Dies beinhaltet sowohl Aspekte der Diffusions-/Reaktionskinetiken als auch der angewandten Analyseverfahren. Eine allgemeine Betrachtung der Spektroskopie ist dabei eng verknüpft mit den physikalischen Effekten der Fluoreszenz und der inelastischen Streuung (Raman-Effekt). Schließlich werden hier auch konkrete Beispiele zur Raman-Spektroskopie angeführt, welche im Rahmen dieser Promotion an Halbleiterstrukturen durchgeführt wurden und die Leistungsfähigkeit dieser Untersuchungsmethode unterstreichen.

Im folgenden zweiten Kapitel werden die verwendeten Analyseverfahren hinsichtlich ihrer experimentellen Instrumentarisierung vorgestellt. So werden die Aufbauten zur Fluoreszenzanalyse und zur konfokalen Raman-Spektroskopie näher betrachtet, was neben den optischen Aufbauten auch Aspekte der Regelungs- und Steuertechnik beinhaltet. Schließlich wird dann auch auf das adaptierte Reaktorsystem eingegangen.

Der Hauptteil dieser Arbeit findet sich im dritten Kapitel, in dem die Ergebnisse bezüglich der spektroskopischen Charakterisierung physiko-chemischer Systeme präsentiert werden. Nach einer Betrachtung der wesentlichen Parameter des optischen Systems erfolgt eine Validierung der FMR-Methode bezüglich Stationarität, Tiefenhomogenisierung, modellbasierter Auswertung und Prototypprozessen. Zur Aufklärung der Absorption aus einer Gasphase in die Flüssigphase (Stoffübergang: Flüssigkeit/Gas) wurden hier, hinsichtlich der Detektierbarkeit, Quenchprozesse bei der Oxidation betrachtet. Als Prototypprozesse wurden dabei das Quenchen der Fluoreszenz von Ruthenium und die Chemisorption Sauerstoff/Kupfer-Ligandenkomplex mittels Fluoreszenzspektroskopie analysiert. In Bezug auf die Raman-spektroskopische Erfassung von Konzentrationsfeldern im Flachbett-Mikroreaktor wurden Vorcharakterisierungen an verschiedenen Reaktionssystemen durchgeführt. So werden hier beispielsweise Ergebnisse zur

Veresterungsreaktion von Essigsäure und Ethanol, der Reaktion H₂O/D₂O und vor allem der Sulfitoxidation vorgestellt und diskutiert.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick auf künftige Forschungsvorhaben.

1. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wesentlichen, für das Verständnis der Arbeit benötigten theoretischen Grundlagen erläutert. Im ersten Teil werden chemische Abläufe, wie Diffusionsprozesse und Reaktionen, näher diskutiert und die Flachbett-Mikroreaktor-Methode (FMR-Methode) vorgestellt. Auf die wesentlichen Aspekte der spektroskopischen Methoden wird dann im zweiten Teil eingegangen, wobei zunächst die Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie näher erläutert werden. Das Kapitel schließt mit einer Einführung in die Ramanspektroskopie.

1.1 Diffusionsprozesse/Reaktionskinetik

Die Diffusion stellt einen auf der thermischen Eigenbewegung von Teilchen beruhenden physikalischen Prozess dar, welcher das Ausgleichsstreben von Teilchen in einem System beschreibt. Im Fall unterschiedlicher Konzentrationen folgt daraus, dass mehr Teilchen aus dem Bereich höherer Konzentration in den Bereich niedrigerer Konzentration wechseln als umgekehrt. Aufgrund dieser höheren statistischen Wahrscheinlichkeit kommt es zu einer Stoffdurchmischung und somit zu einem Konzentrationsausgleich.

Analog zu der Wärmeleitungsgleichung nach Fourier lässt sich die Gleichung für den Teilchenfluss J bei konstanter Temperatur und konstantem Druck wie folgt aufstellen:

$$J = -K \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \quad (1.1)$$

Hier beschreibt μ das chemische Potential, K einen stoffspezifischen Koeffizienten und x die Diffusionslänge. Der Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential und der Stoffkonzentration lässt sich folgendermaßen formulieren [GH+04]:

$$\mu = \mu_0 + RT \cdot \ln \left(\frac{c}{c_0} \right) \quad (1.2)$$

Dabei stellt μ_0 das chemische Potential im Standardzustand, R die universelle Gaskonstante, c die Stoffkonzentration im Allgemeinen und c_0 die Anfangskonzentration dar. Durch Einsetzen des Ausdrucks für das chemische Potential in die Gleichung für den Teilchenstrom erhält man:

$$J = -K \frac{RT}{c} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.3)$$

An dieser Stelle kann der Diffusionskoeffizient D eingeführt werden, der über die Stokes-Einstein-Gleichung wie folgt mit der bisher verwendeten Konstante K verknüpft ist:

$$D = -K \frac{RT}{c} \quad (1.4)$$

Damit lässt sich durch Einsetzen der Diffusionskonstante das erste Fick'sche Gesetz wie folgt formulieren [AA10]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.5)$$

Aus dem Massenerhaltungssatz folgt für die Konzentration [QC+09]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} \quad (1.6)$$

Wird nun der Ausdruck für das erste Fick'sche Gesetz in dieser Gleichung angewandt, folgt daraus direkt das zweite Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.7)$$

Die hier eingeführte Diffusionskonstante lässt über die Stokes-Einstein-Beziehung mit der Temperatur T , der Viskosität η des Lösungsmittels und dem effektiven Radius r der gelösten Teilchen verknüpfen [Isl04]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (1.8)$$

Chemische Reaktionen lassen sich anhand ihrer Geschwindigkeit in Abhängigkeit der Konzentration in verschiedene Ordnungen unterteilen. Bei einer Reaktion nullter Ordnung ist die Geschwindigkeit unabhängig von der Konzentration, so dass sich die Gleichung wie folgt mit der Reaktionsgeschwindigkeit v , der Konzentration c_A des Stoffes A zum Zeitpunkt t und der Reaktionskonstante k ausdrücken lässt:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \quad (1.9)$$

Diese Ordnung tritt bei katalytischen oder photochemischen Reaktionen auf. Im Falle chemischer Reaktionen erster Ordnung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich

von der vorliegenden Konzentration des Stoffes ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich dementsprechend wie folgt definieren:

$$\nu = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (1.10)$$

In Abhängigkeit der Ausgangskonzentration $c_{A,0}$ des Stoffes A lässt sich die zeitliche Entwicklung der Reaktion anhand einer Exponentialfunktion beschreiben:

$$c_A = c_{A,0} \cdot e^{-kt} \quad (1.11)$$

Beispiele für Reaktionen erster Ordnung sind katalytische Vorgänge oder radioaktive Zerfallsprozesse. Zur Beschreibung von Reaktionen zweier Edukte zu einem oder zu mehreren Produkten eignen sich hier eher Reaktionen zweiter Ordnung. Hier besteht eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu den Konzentrationen c_A und c_B beider Ausgangsstoffe A und B:

$$\nu = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (1.12)$$

Mit $c_{B,0}$ als Ausgangskonzentration des Stoffes B folgt dann für die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der chemischen Reaktion:

$$c_A = c_{A,0} \frac{(c_{A,0} - c_{B,0}) \cdot e^{(c_{A,0} - c_{B,0})kt}}{c_{A,0} \cdot e^{(c_{A,0} - c_{B,0})kt} - c_{B,0}} \quad (1.13)$$

Exemplarisch soll nun der Fall einer zweidimensionalen irreversiblen Reaktion betrachtet werden, die bei laminarer Strömung mit der Geschwindigkeit U zwischen zwei benachbarten Edukten A und B abläuft. Für die Reaktion, bei der das Produkt P gebildet wird, lässt sich mit der Reaktionsrate k folgende Gleichung aufstellen [BO+03]:

$$U \frac{dc_{A/B}}{dx} = D_{A/B} \frac{d^2 c_{A/B}}{dy^2} - k c_A c_B \quad (1.14)$$

Die Indizes A und B bezeichnen hier das jeweilige Edukt, für das die Gleichung gilt. Die Koordinate x gibt dabei die Richtung in Flussrichtung der Edukte und y die Richtung orthogonal dazu an. Analog zu der Gleichung für die Edukte lässt sich die Reaktions-Diffusions-Gleichung für das Produkt P aufstellen:

$$U \frac{dc_P}{dx} = D_P \frac{d^2 c_P}{dy^2} - k c_A c_B \quad (1.15)$$

Für die Reaktanden werden je nach Lage unterschiedliche Ausgangswerte für die Konzentrationen angenommen. Zur Erläuterung des Sachverhaltes ist in Abbildung 1 ein Schema der Reaktion dargestellt.

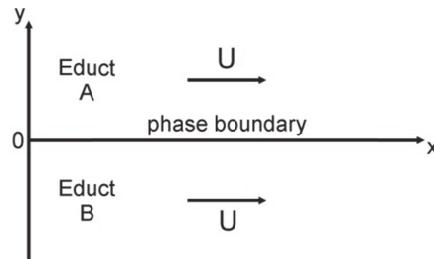


Abb. 1.1: Schema zur Veranschaulichung der Phasengrenze zweier laminar strömender Flüssigkeiten.

Auf der Seite des Edukts A werden oberhalb der Phasengrenze folgende Ausgangswerte gesetzt:

$$c_A = c_{A,0} ; \quad c_B = 0 \quad (1.16)$$

Unterhalb der Phasengrenze im Bereich des Eduktes B gilt analog dazu:

$$c_B = c_{B,0} ; \quad c_A = 0 \quad (1.17)$$

Die Beschreibung der Diffusionsreaktion erfolgt dabei über einen sechsdimensionalen Parameterraum, bestehend aus der Reaktionsrate, den drei Diffusionskoeffizienten des Produktes und der Edukte sowie den Ausgangskonzentrationen der Edukte. Die Ausdrücke der Reaktions-Diffusions-Gleichungen lassen sich durch die Einführung einer charakteristischen Länge ℓ in eine dimensionslose Darstellung überführen. Diese ist wie folgt definiert:

$$\ell^2 = \frac{\sqrt{D_A D_B}}{k \sqrt{c_{A,0} c_{B,0}}} \quad (1.18)$$

Durch Anwenden dieser charakteristischen Länge auf die Koordinaten x und y lassen sich neue dimensionslose Koordinaten X und Y einführen [GR88]:

$$X = \frac{x \sqrt{D_A D_B}}{\ell^2 U} ; \quad Y = \frac{y}{\ell} \quad (1.19)$$

Es lassen sich ebenfalls dimensionslose Konzentrationen c_a und c_b einführen, die folgendermaßen gebildet werden:

$$c_a = \frac{c_A}{c_{A,0}} ; \quad c_b = \frac{c_B}{c_{B,0}} \quad (1.20)$$

Aus der Anwendung dieser neuen Variablen auf die Reaktions-Diffusions-Gleichung (1.14) ergibt sich für das Edukt A:

$$\frac{dc_a}{dX} = \chi \frac{d^2 c_a}{dY^2} - \frac{c_a c_b}{\beta} \quad (1.21)$$

Für das Edukt B folgt analog aus der Reaktions-Diffusions-Gleichung:

$$\frac{dc_b}{dX} = \frac{1}{\chi} \frac{d^2 c_b}{dY^2} - \beta c_a c_b \quad (1.22)$$

Zur besseren Übersichtlichkeit sind hier die Variablen β und χ eingeführt, für die gilt:

$$\chi = \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} ; \quad \beta = \sqrt{\frac{c_{A,0}}{c_{B,0}}} \quad (1.23)$$

Die Reaktions-Diffusions-Gleichung kann unter der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient D_P des Produktes dem des Edukts A entspricht und dabei wesentlich kleiner ist als der des Reaktanden B, in der dimensionslosen Form geschrieben werden:

$$\frac{dc_p}{dX} = \frac{1}{\chi} \frac{d^2 c_p}{dY^2} + c_a c_b \quad (1.24)$$

Die hier verwendete dimensionslose Konzentration c_p wird über die Ausgangskonzentrationen der Edukte und die Konzentration c_P des Produktes bestimmt:

$$c_p = \frac{c_P}{\sqrt{c_{A,0} c_{B,0}}} \quad (1.25)$$

Die Reaktionsrate wird durch die beschriebenen Modifikationen der Reaktions-Diffusions-Gleichungen eliminiert. Somit zeigt sich, dass die Reaktionsrate keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsdynamik besitzt. Durch eine Variation der Rate würde sich im Wesentlichen eine Änderung der Skalierung ergeben, allerdings die Struktur unverändert

bleiben. Auf diese Weise kann die Beschreibung der Reaktion auf ein zweidimensionales Problem zurückgeführt werden, welches sich durch die Kenntnis der Terme β und χ lösen lässt.

Für eine weitere Vereinfachung zur Beschreibung der Reaktionsprozesse im Mikroreaktor lassen sich zusätzlich weitere dimensionslose Kennzahlen einführen. So beschreibt die Damköhlerzahl erster Ordnung Da_I das Verhältnis der aus der Reaktion herrührenden Stofftransformation zum konvektiven Stofftransport. Mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k , der charakteristischen Länge l , der Geschwindigkeit v des Transportmediums und der Konzentration c der betrachteten Reaktionskomponente folgt für eine Reaktion zweiter Ordnung:

$$Da_I = \frac{k \cdot l \cdot c}{v} \quad (1.26)$$

Die Damköhlerzahl zweiter Ordnung Da_{II} wird über das Verhältnis zwischen Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit definiert:

$$Da_{II} = \frac{k \cdot l^2 \cdot c}{D} \quad (1.27)$$

Hier geht zusätzlich der mit D bezeichnete Diffusionskoeffizient der betrachteten Reaktionskomponente mit in die Gleichung ein.

1.2 Aspekte der Spektroskopie

1.2.1 Allgemeine Betrachtung

Die Spektroskopie beschreibt die Aufspaltung von Strahlung in die einzelnen Energieanteile. Für diese spektrale Zerlegung werden disperse Elemente eingesetzt. Im Folgenden soll nun die auf Beugung basierte Zerlegung mittels Gitter kurz erläutert werden.

Die wellenlängenabhängige Änderung des Beugungswinkels α_n , mit einer Gitterkonstanten g und dem Einfallswinkel α_i , kann wie folgt beschrieben werden [Hec05]:

$$g(\sin(\alpha_i) - \sin(\alpha_n)) = n\lambda \quad (1.28)$$

Für die Ordnung $n=0$ ergeben sich somit gleiche Winkel für den einfallenden und den gebeugten Strahl, was zur Überlagerung aller Wellenlängen führt.

Durch die Verwendung von Blaze-Gittern wird erreicht, dass Einfalls- und Beugungswinkel nicht von der einzelnen Rille abhängen sondern vielmehr von der Normalen zur Gitteroberfläche. Die Positionen der Maxima im Beugungsmuster sind durch die Reflexion an der Rillenoberfläche und somit den Blaze-Winkel (Winkel der Rille relativ zur Gitterebene) gegeben.

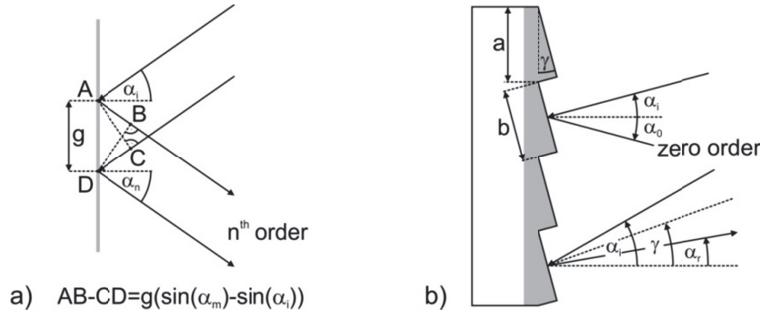


Abb. 1.2: a) Strahlverlauf bei der Beugung n-ter Ordnung am Reflexionsgitter. b) Verlauf der Strahlen 0. und n-ter Ordnung am Blaze-Gitter.

Wird von einer unendlich kleinen, inkohärenten Lichtquelle ausgegangen, so kann als spektrale Breite dieser Quelle der Winkelabstand $\Delta\varepsilon$ zwischen den Nullstellen der Bestrahlungsstärke auf beiden Seiten des Hauptmaximums angesehen werden:

$$\Delta\varepsilon = \frac{2\pi}{N} \quad (1.29)$$

Dabei stellt der Ausdruck N die Zahl der jeweiligen Maxima dar. Bei schiefem Lichteinfall kann der Term ε neu definiert werden zu:

$$\varepsilon = \frac{k \cdot g}{2} (\sin(\alpha) - \sin(\alpha_i)) \quad (1.30)$$

Die Winkelbreite einer Spektrallinie $\Delta\alpha$ ergibt sich zu:

$$\Delta\alpha = \frac{2\lambda}{Ng \cos(\alpha_n)} \quad (1.31)$$

Wird die Reflexion von Licht an einem Blaze-Gitter betrachtet, dessen Fortpflanzungsvektor nahezu senkrecht auf der Rillenoberfläche steht, so liegt die so genannte Autokollimation vor, bei der die Winkeldispersion D_{Auto} unabhängig von der Gitterkonstanten g wird:

$$D_{Auto} = \frac{2 \tan(\alpha_i)}{\lambda} \quad (1.32)$$

Darüber hinaus kann bei der Überlappung zweier Spektrallinien bei hinreichend kleinem Abstand das chromatische Auflösungsvermögen eines Spektrometers \mathfrak{R} eingeführt werden, für das gilt:

$$\mathfrak{R} = \frac{\lambda}{(\Delta\lambda)_{min}} \quad (1.33)$$

Dabei bezeichnet λ die mittlere Wellenlänge zwischen den beiden Linien und $(\Delta\lambda)_{min}$ den kleinsten auflösbaren Unterschied der beiden.

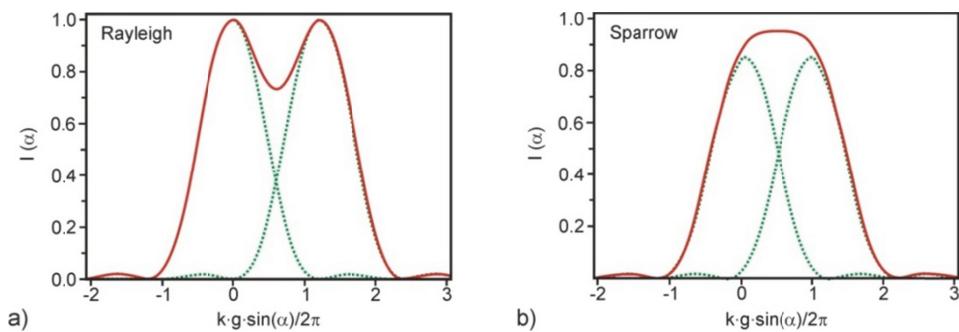


Abb. 1.3: Vergleich der Intensitätsverläufe zweier gleich starker Lichtquellen im Falle des a) Rayleigh-Kriteriums und b) des Sparrow-Kriteriums.

Nach dem Rayleigh-Kriterium können zwei Quellen mit gleicher Intensität noch aufgelöst werden, wenn das Hauptmaximum der einen Quelle im ersten Minimum der anderen Quelle liegt. Der Winkelabstand entspricht dann einer halben Linienbreite, so dass mit Gleichung (1.31) folgt:

$$(\Delta\alpha)_{min} = \frac{\lambda}{Ng \cos(\alpha_n)} \quad (1.34)$$

Wird die Winkeldispersion betrachtet, so ergibt sich:

$$(\Delta\alpha)_{min} = \frac{(\Delta\lambda)_{min} n}{g \cos(\alpha_n)} \quad (1.35)$$

Für das Auflösungsvermögen ergibt sich daraus schließlich:

$$\mathfrak{R} = \frac{N \cdot g \cdot (\sin(\alpha_n) - \sin(\alpha_i))}{\lambda} \quad (1.36)$$

Die Intensitätsverteilung, die sich nach der Beugung beispielsweise einer kreisförmigen Linse ergibt, lässt sich durch die Airy-Funktion beschreiben:

$$I = I_0 \left(\frac{2J_1(kaq/r)}{kaq/r} \right)^2 \quad (1.37)$$

Hier beschreibt J_1 eine Besselfunktion 1. Ordnung, während a den Linsenradius, k den Wellenvektor, r den Abstand der Linse zum Schirm und q den Radius des so genannten Beugungsscheibchens bezeichnet.

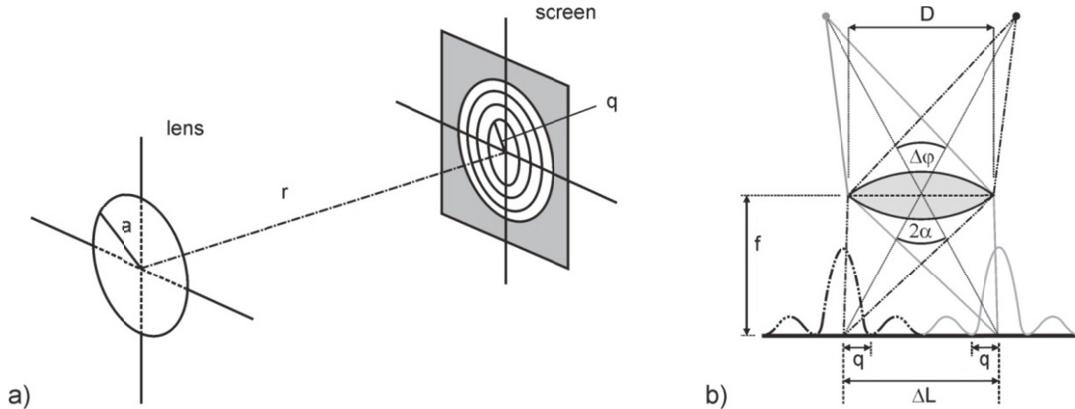


Abb. 1.4: a) Prinzip-Skizze zur Fraunhofer-Beugung. b) Strahlenverlauf bei der Beugung an einer kreisförmigen Linse.

Über die Nullstellen der Besselfunktion lassen sich die Positionen der Minima für die Airy-Funktion definieren, für deren erstes Minimum folgende Bedingung gilt:

$$\frac{kaq}{r} = 3,83 \quad (1.38)$$

Mit dem Zusammenhang $k=2\pi/\lambda$ folgt somit für den Radius q der Airy-Scheibe:

$$q = 1,22 \frac{r\lambda}{2a} \quad (1.39)$$

Im Falle einer Linse im Abstand f ihrer Brennweite zum Schirm ($r=f$) ergibt sich mit einem Durchmesser D der Linse ($D=2a$) und über die Kleinwinkelnäherung $\Delta\alpha=q/f$ folgender Ausdruck für den kleinsten auflösbar Winkel:

$$\Delta\alpha = 1,22 \frac{\lambda}{D} \quad (1.40)$$

Für den minimalen Abstand $d_{Rayleigh}$ beider Punkte folgt dann mit der numerischen Apertur NA ($NA=D/f$) und der Kleinwinkelnäherung $\tan(\alpha)=\alpha$:

$$d_{Rayleigh} = 0,61 \frac{\lambda}{NA} \quad (1.41)$$

1.2.2 Konfokale Anwendung

Im Gegensatz zu konventionellen Mikroskopie- und Spektroskopiemethoden erfolgt im konfokalen Modus keine gleichzeitige Aufnahme aller Punkte eines Objektes, sondern eine punktweise Anregung und Detektion des Signals. Daher wird für eine vollständige Aufnahme einer Probe eine entsprechende Abrasterung benötigt. In einem optischen Aufbau können beispielsweise kreisförmige Blenden für einen punktförmigen Charakter der Anregungsquelle oder des Detektors sorgen. Im konfokalen Modus werden Informationen, die nicht aus der Fokusebene stammen, durch die vor dem Detektor liegende Lochblende geblockt (Abbildung 1.5a). Somit tragen nur die Signale aus der fokalen Ebene zur Bildentstehung bei, wodurch zu der lateralen Auflösung des Systems noch eine zusätzliche Tiefenschärfe hinzukommt. Durch die Aufnahme mehrerer Ebenen und eine anschließende Stapelung dieser kann somit bei hinreichender Transparenz der Probe eine dreidimensionale Tomografie erreicht werden.

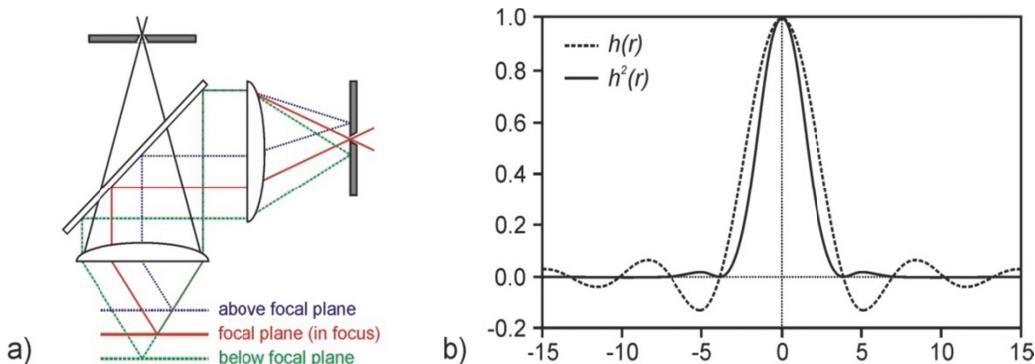


Abb. 1.5: a) Schematische Abbildung zur Erläuterung des konfokalen Modus.
b) Amplituden- (gestrichelte Linie) und Intensitätsverlauf (durchgezogene Linie) der Punktspreizfunktion für eine einfache Linse.

Im Allgemeinen erfolgt die Bestimmung des Auflösungsvermögens über die numerische Apertur NA einer Linse und die Wellenlänge λ . Die Tiefenauflösung eines konfokalen Aufbaus entsteht durch das Ausblenden der Feldanteile, die nicht aus der Fokusebene stammen. Hier ergibt sich mit einem Brechungsindex n die axiale Auflösungsgrenze d_{axial} zu:

$$d_{axial} = 0,64 \frac{\lambda}{n - \sqrt{n^2 - NA^2}} \quad (1.42)$$

Bei der Betrachtung der lateralen Auflösung lässt sich über die Punktspreizfunktion die durch eine Linse verursachte Intensitäts-, bzw. Amplitudenverteilung in einer Ebene beschreiben (Abb. 1.5b). Im Gegensatz zum Auflösungskriterium von Rayleigh handelt es sich hier um die so genannte Einzelpunkt-Auflösung. Die Amplitudenverteilung lässt sich

über eine radialsymmetrische Funktion $h(r)$ beschreiben, die eine Besselfunktion J_1 erster Art und erster Ordnung enthält [CK96]:

$$h(r) = \frac{2J_1(\nu)}{\nu} \quad (1.43)$$

Das Argument der Besselfunktion ist über die Wellenlänge und die numerische Apertur definiert:

$$\nu = \frac{2\pi}{\lambda} r \cdot NA \quad (1.44)$$

Die laterale Auflösung eines konventionellen Mikroskops folgt aus der Halbwertsbreite der Amplitudenverteilung der Punktspreizfunktion. Daraus ergibt sich für die Auflösungsgrenze folgender Ausdruck:

$$d_{lat} = 0,51 \frac{\lambda}{NA} \quad (1.45)$$

Da im konfokalen Fall die Anregung und die Detektion durch das Objektiv erfolgen, und dieses somit zweimal durchlaufen wird, muss hier die aus dem konventionellen Fall bekannte Amplitudenfunktion quadriert werden. Die laterale Auflösung für den konfokalen Modus wird dann aus der Halbwertsbreite dieser Funktion gewonnen, für die gilt:

$$d_{lat} = 0,37 \frac{\lambda}{NA} \quad (1.46)$$

Die Unterdrückung des Streulichtes durch die Lochblende und die Quadrierung der Funktion, durch die eine Abschwächung der Nebenmaxima erzielt wird, sorgen bei der konfokalen Anordnung für eine erhebliche Kontrastverbesserung im Vergleich zur konventionellen Mikroskopie. Für den dreidimensionalen Fall, bei dem auch der axiale Intensitätsverlauf betrachtet wird, lässt sich die Punktspreizfunktion entsprechend erweitern, so dass folgende Proportionalität zur Intensität gilt:

$$I(u) \propto \left(\frac{\sin\left(\frac{u}{4}\right)}{\frac{u}{4}} \right)^4 \quad (1.47)$$

Hier wurde ein dimensionsloser Parameter u eingeführt, der sich über die Brennweite f und den Abstand d zur Brennebene wie folgt definieren lässt:

$$u = \frac{2\pi}{\lambda} NA^2 f \left(1 - \frac{f}{d} \right) \quad (1.48)$$

Ausgehend von einem punktförmigen Objekt kann das axiale Auflösungsvermögen d_z über die Halbwertsbreite bestimmt werden:

$$d_z = 1,26 \frac{\lambda}{NA^2} \quad (1.49)$$

Da bei einer Lochblende aufgrund ihres endlichen Durchmessers nicht von einer punktförmigen Detektion ausgegangen werden kann, wird das theoretische Auflösungsvermögen eingeschränkt. Liegt der Durchmesser des Laserfokus, der über die ersten Minima der Airy-Funktion festgelegt werden kann, in der Größenordnung der Lochblende oder darunter, so wird das örtliche Auflösungsvermögen nicht eingeschränkt. Mit dem Durchmesser der Lochblende nimmt dabei die Tiefenauflösung d_z linear ab. Mit dem Blendenradius a und der Vergrößerung M des Objektivs gilt:

$$d_z = \frac{a\sqrt{2}}{M \cdot NA} \quad (1.50)$$

Die Verknüpfung von Blendenradius und Vergrößerung in Bezug auf die axiale Auflösung erfordert somit bei der Auswahl der Lochblende eine Berücksichtigung des verwendeten Objektivs. Ausgehend von dem jeweiligen physikalischen Effekt und der Messmethode muss so ein Kompromiss gefunden werden, der das axiale Auflösungsvermögen und die Stärke des Messsignals vereint.

1.2.3 Fluoreszenzspektroskopie

In nahezu allen naturwissenschaftlichen Disziplinen stellt die Fluoreszenzspektroskopie aufgrund breiter und selektiver Markertechniken eine elementare Analysemethode dar. Darüber hinaus weist sie eine hohe Sensitivität auf und ermöglicht bei konfokaler Anwendung eine dreidimensionale Analyse und Visualisierung. Durch Bestrahlung mit Laserlicht werden hier Fluoreszenzfarbstoffmoleküle auf ein höheres Energieniveau angeregt, von dem aus sie unter Abgabe von Strahlung wieder in den Grundzustand übergehen können. Nach der Stokes'schen Regel kann das Fluoreszenzsignal nur eine gleich große (Resonanzfluoreszenz) oder wegen vorhergehender strahlungsloser Übergänge eine größere Wellenlänge als das Anregungslicht besitzen (Rotverschiebung). Durch die Verwendung geeigneter Filter wird bei der Fluoreszenzspektroskopie das Anregungssignal geblockt, während das Fluoreszenzlicht den Filter passiert und vom Detektor erfasst wird (siehe Abbildung 1.6).

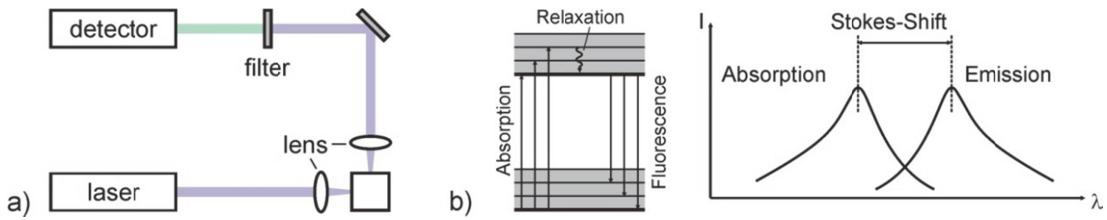


Abb. 1.6: a) Schematische Abbildung zur Erläuterung der Fluoreszenzspektroskopie.
b) Darstellung der strahlungslosen Relaxation während der Fluoreszenz und des daraus resultierenden Stokes-Shiftes.

Fluoreszenz

Allgemein spricht man bei einem strahlenden Übergang eines Stoffes aus einem elektronisch angeregten, thermisch relaxierten Zustand in den Grundzustand von Lumineszenz (Anregung photonischen Ursprungs → Photolumineszenz). Es folgt dann eine Unterteilung bezüglich der Lebensdauer des angeregten Zustandes, bzw. der Zeit wie schnell die Emission erfolgt. Bei Lebensdauern im Bereich von 10^{-10} s – 10^{-7} s wird die Strahlung als Fluoreszenz und bei 10^{-5} s – 10^3 s als Phosphoreszenz bezeichnet. Neben diesen strahlenden Übergängen kann es auch zunächst zu strahlungslosen Relaxationen (internal conversions) kommen. In einem Jablonski-Diagramm sind die Übergänge innerhalb der verschiedenen Energiezustände eines Moleküls schematisch dargestellt (siehe Abb. 1.7).

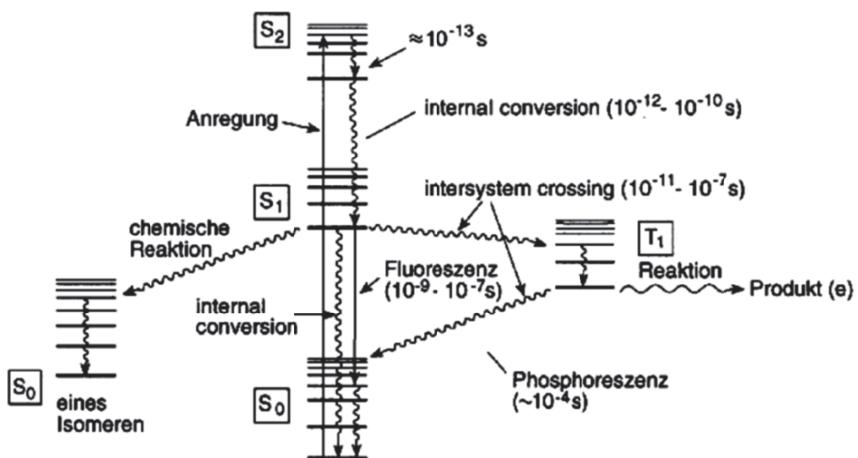


Abb. 1.7: Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der Übergänge innerhalb eines Moleküls. Hier bezeichnen geschwungene Linien strahlungslose Übergänge, während gerade Linien Strahlungsübergänge repräsentieren [LKK08].

Hier können bei der Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz auch die Übergänge berücksichtigt werden. Zunächst soll zur besseren Beschreibung die so

genannte Multiplizität M der elektronischen Zustände eingeführt werden, die sich mit der Summe S der Elektronenspins im betrachteten Zustand wie folgt schreiben lässt [LKK08]:

$$M = 2S + 1 \quad (1.51)$$

Im Grundzustand S_0 , der mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt ist, beträgt der Gesamtspin $S=0$, wodurch sich für die Multiplizität der Wert $M=1$ ergibt. Man spricht hier auch von einem Singulett-Grundzustand. Wird eines der Elektronen angeregt, behält aber seinen Spin bei, was für den Fall den energetisch günstigsten Zustand beschreibt, so ist auch hier die Multiplizität $M=1$ und es liegt ein angeregter Singulett-Zustand vor. Kehrt sich durch Zufuhr von Energie der Spin des angeregten Elektrons um, so ergibt sich für den Gesamtspin $S=1$ und die Multiplizität $M=3$. Dieser Zustand ist dann der angeregte Triplet-Zustand. Die grafische Darstellung dieses Sachverhaltes findet sich in Abbildung 1.8.

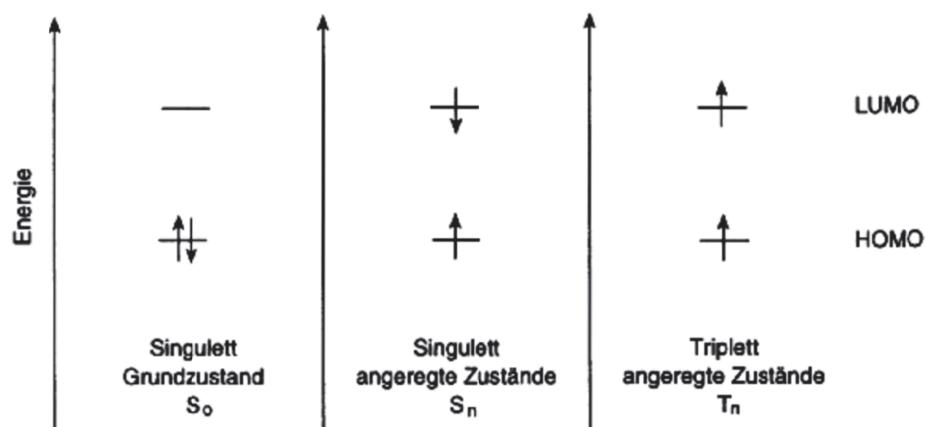


Abb. 1.8: Schema zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Elektronenzustände in Abhängigkeit der jeweiligen Spinausrichtungen [LKK08].

Befindet sich ein Elektron im angeregten Zustand S_1 , so kann es zum einen direkt in den Grundzustand S_0 übergehen, bei dem Fluoreszenz auftritt, oder über das strahlungslose „intersystem crossing“ zunächst in den Triplet-Zustand T_1 und von dort aus in den Grundzustand S_0 , unter Erzeugung von Phosphoreszenz, wechseln. Der Unterschied zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz lässt sich also auch daran festmachen, aus welchem angeregten Zustand (Singulett, Triplet) heraus die Relaxation erfolgt.

1.2.4 Ramanspektroskopie

Im Gegensatz zur Fluoreszenzspektroskopie ist die Raman-Spektroskopie von der Anregungswellenlänge unabhängig. Der Raman-Effekt (Entdeckung 1928 C. V. Raman) basiert auf der inelastischen Streuung von Licht an Materie, wobei hier charakteristische

Schwingungs- und Rotationsübergänge betrachtet werden. Bei der Streuung kann zunächst zwischen elastischer (Rayleigh-Streuung) und inelastischer unterschieden werden. Während bei der elastischen Streuung das gestreute Photon dieselbe Energie besitzt, wie das eingestrahlte, kann im Fall der inelastischen Streuung das gestreute Photon eine, im Vergleich zum eingestrahlten, erhöhte (Stokes-Streuung) oder eine erniedrigte Energie (Anti-Stokes-Streuung) besitzen. Abhängig von der Betrachtung der gemessenen Ramanspektren lassen sich unterschiedliche Informationen über die untersuchten Proben gewinnen. Mittels Raman-Spektroskopie können beispielsweise Informationen über die Materialkomposition (energetische Verschiebung, Linienbreite), die Stoffkonzentrationen (Signalstärke) und Verspannungen/Versetzung (Bandenverschiebung) gewonnen werden.

Klassische Betrachtung

Bei der klassischen Beschreibung des Raman-Effektes wird angenommen, dass die Änderung der Polarisierbarkeit eines Moleküls durch eine elektromagnetische Welle hervorgerufen wird, welche ein Dipolmoment induziert. Ohne angelegtes elektromagnetisches Feld lässt sich die Auslenkung eines Moleküls, das mit der Frequenz ω_0 schwingt, mittels folgender Gleichung beschreiben:

$$\vec{x} = \vec{x}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (1.52)$$

Das von der elektromagnetischen Welle induzierte Dipolmoment $\vec{\mu}_{ind}$ setzt sich zusammen aus dem Polarisierungstensor $\vec{\alpha}$ und dem elektromagnetischen Feld \vec{E} :

$$\vec{\mu}_{ind} = \vec{\alpha} \vec{E} \quad (1.53)$$

Die allgemeinste Form des Polarisierungstensors lautet dabei wie folgt:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.54)$$

Im Fall isotroper Medien kann der Tensor vereinfacht und als Skalar behandelt werden. Hier lässt sich die Polarisierbarkeit mit der Ortskoordinate x in Form einer Taylorreihe entwickeln:

$$\alpha(x) = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dx_0} \right) x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha}{dx_0^2} \right) x^2 + \dots \quad (1.55)$$

Für die weiteren Berechnungen werden hier nur die Terme bis zur 1. Ordnung betrachtet. Die Schwingung des ebenfalls in der Beschreibung des Dipolmoments enthaltenen elektromagnetischen Feldes mit der Frequenz ω_{em} lässt sich analog zur Schwingung des Moleküls anhand folgender Gleichung beschreiben:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_{em} t) \quad (1.56)$$

Demnach lässt sich das induzierte Dipolmoment wie folgt ausdrücken:

$$\vec{\mu}_{ind} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dx_0} \right) x_0 \cos(\omega_0 t) \right] \vec{E}_0 \cos(\omega_{em} t) \quad (1.57)$$

Für eine Umformung dieser Gleichung kann folgender trigonometrischer Ausdruck verwendet werden:

$$\cos(a) \cdot \cos(b) = \frac{1}{2} (\cos(a+b) + \cos(a-b)) \quad (1.58)$$

Das Dipolmoment ergibt sich somit nach der trigonometrischen Umformung zu:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{ind} &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_{em} t) + \frac{1}{2} \vec{E}_0 x_0 \left(\frac{d\alpha}{dx_0} \right) \cos([\omega_{em} - \omega_0]t) \\ &\quad + \frac{1}{2} \vec{E}_0 x_0 \left(\frac{d\alpha}{dx_0} \right) \cos([\omega_{em} + \omega_0]t) \end{aligned} \quad (1.59)$$

Die Rayleigh-Streuung, bei der sowohl die Polarisierbarkeit α_0 als auch die Frequenz ω_{em} der elektromagnetischen Welle unverändert bleiben, wird durch den ersten Term der Gleichung ausgedrückt. Im zweiten Term sind eine Veränderung der Polarisierbarkeit und eine Verringerung der Frequenz der elektromagnetischen Welle um die Frequenz ω_0 enthalten, die typisch für die Stokes-Streuung sind. Die Anti-Stokes-Streuung wird durch den dritten Term der Gleichung beschrieben, bei dem neben der Polarisierbarkeitsänderung eine Erhöhung der Frequenz der eingestrahlten Welle enthalten ist. Die Polarisierbarkeitsänderung ist wesentlich für die Ramanaktivität eines Stoffes und tritt bei antisymmetrischen Schwingungen und bei Deformationsschwingungen auf (Abb. 1.9).

Je nach Auslenkung ändert sich bei diesen beiden Schwingungsarten der Polarisationsellipsoid, während seine Form bei der symmetrischen Stretschwiegung erhalten bleibt (nicht Raman-aktiv).

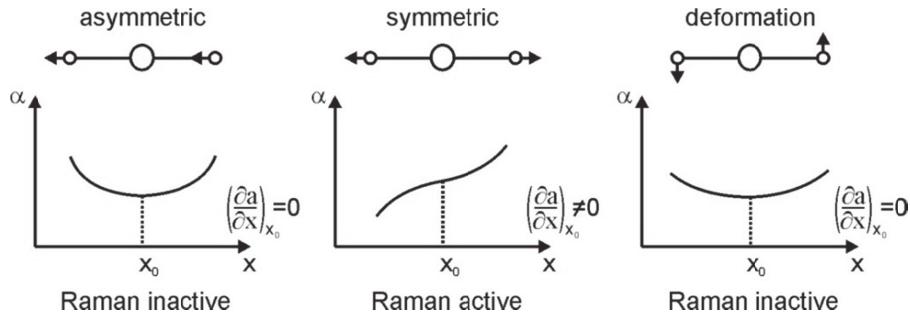


Abb. 1.9: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Schwingungsarten und Polarisationsänderungen zur Erläuterung der Ramanaktivität.

Nach dem Alternativverbot, welches ein gleichzeitiges Auftreten von Raman- und Infrarotaktivität untersagt, ist die symmetrische Schwingungsart IR-aktiv ($d\mu/dx \neq 0$).

Quantenmechanische Beschreibung

Die quantenmechanische Beschreibung des Raman-Effektes erfolgt über die Anregung auf ein energetisch höheres virtuelles Niveau und die Relaxation auf ein energetisch niedrigeres. Bei der Rayleigh-Streuung erfolgt die Anregung vom Grundzustand aus auf einen virtuellen Schwingungszustand durch Absorption der Energie des einfallenden Lichtes. Von diesem angeregten Zustand aus erfolgt eine Rekombination in den Grundzustand unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung. Da das Ausgangsniveau dem Endniveau entspricht, sind auch die Energien und somit die Frequenzen, bzw. Wellenlängen des eingestrahlten und ausgesandten Lichtes identisch.

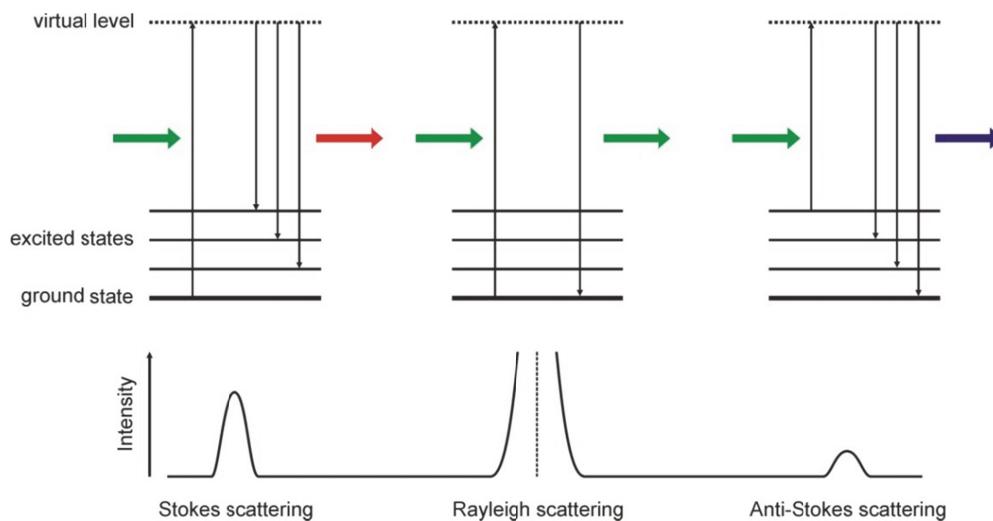


Abb. 1.10: Schema zur Erläuterung der Übergänge bei den verschiedenen Streuungsarten (Stokes-, Rayleigh- und Anti-Stokes-Streuung).

Bei der Stokes-Streuung erfolgt die Relaxation hingegen auf ein bereits angeregtes Niveau. Somit verbleibt ein Teil der eingestrahlten Energie in Form von Schwingungsenergie, so dass das beim Übergang abgestrahlte Licht eine geringere Energie und somit eine kleinere Frequenz als das eingestrahlte besitzt. Bei der Anti-Stokes-Streuung erfolgt die Anregung auf ein virtuelles Niveau nicht aus dem Grundzustand, sondern von einem angeregten Schwingungszustand. Die Rekombination auf ein Niveau unterhalb des ursprünglichen angeregten Schwingungszustandes bei der Absorption führt zur Aussendung von Strahlung mit höherer Frequenz. Im Vergleich zur Anti-Stokes-Streuung weist die Stokes-Streuung eine deutlich höhere Intensität auf. Dies ist darin begründet, dass die Wahrscheinlichkeit, dass das System sich im Grundzustand, d.h. dem Ausgangszustand der Stokes-Streuung, befindet, wesentlich höher ist. Das Verhältnis zwischen den Systemen im angeregten Zustand (N_i) und im Grundzustand (N_0) lässt sich über die Boltzmann-Verteilung beschreiben:

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{i\hbar\nu}{k_B T}} \quad (1.60)$$

Hier bezeichnet i die Ordnung des Niveaus, auf welches das System energetisch angehoben wird. Der Ausdruck $\hbar\nu$ stellt dabei die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Niveaus dar, k_B die Boltzmannkonstante und T die vorherrschende Temperatur.

Basierend auf dem Hooke'schen Gesetz lässt sich eine parabolische Funktion des Potentials analog zum Fall des harmonischen Oszillators herleiten und eine entsprechende Quantisierung belegen. Bei der Annahme des harmonischen Potentials handelt es sich jedoch um eine grobe Näherung, da in diesem Modell der Anstieg der Abstoßungskräfte zwischen den Atomen für geringe Abstände, ebenso wie die Dissoziation der Atome nicht berücksichtigt wird. Die Einbeziehung dieser Erscheinungen würde sich zum einen in einem steileren Verlauf der Potentialkurve für kleine Atomabstände und zum anderen durch das Anstreben eines diskreten Wertes bei großen Atomabständen äußern. Die Funktion, die die beschriebenen Atomeigenschaften einbezieht, ist das Morse-Potential:

$$V(x) = E_D \left(1 - e^{-\sqrt{(k/2E_D)}(x-x_0)} \right)^2 \quad (1.61)$$

In der Beschreibung des Potentials bezeichnet E_D die Dissoziationsenergie, d.h. die Energie, die zur Lösung der Atombindung nötig ist, vermehrt um die Grundzustandsenergie ($E_0 = 0,5 \hbar\omega$).

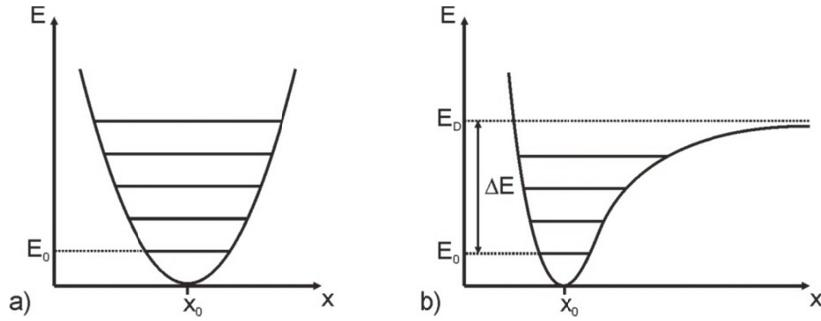


Abb. 1.11: Grafische Darstellung des a) harmonischen und b) Morse-Potentials zur Beschreibung der potentiellen Energie.

Die Beschreibung des Morse-Potentials durch eine Taylorreihenentwicklung besitzt folgende Form:

$$V(x) = \frac{1}{2}k_1 x^2 - \frac{1}{3}k_2 x^3 + \dots \quad (1.62)$$

Wird dieser Ausdruck in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt, so folgen die Energieniveaus [Sho73]:

$$E_N(x) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{(\hbar\omega)^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2}{4E_D} \quad (1.63)$$

Durch Einführung des Parameters $A_0 = \hbar\omega\sqrt{2E_D}$ kann diese Gleichung weiter zusammengefasst werden:

$$E_N(x) = E_D + \frac{1}{2} \left[\sqrt{2E_D} - A_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2 \quad (1.64)$$

Die quantenmechanische Beschreibung des Raman-Effektes kann auch über die Störungsrechnung erfolgen. Dabei wird zunächst der Erwartungswert $\langle M \rangle$ betrachtet, der den Übergang von einem Zustand $|i\rangle$ in den Zustand $|k\rangle$ über das Integral der Wellenfunktionen Ψ beschreibt:

$$\langle M \rangle = \int \Psi_k^* \mu \Psi_i d^3r \quad (1.65)$$

Bei dem Raman-Effekt beschreibt μ den Operator für das Übergangsdiopolmoment, der sich anhand einer Taylorreihe entwickeln lässt:

$$\mu(x) = \mu(x_0) + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_{x_0} x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2} \right)_{x_0} x^2 + \dots \quad (1.66)$$

Eingesetzt in die Gleichung für den Übergangserwartungswert folgt:

$$\langle \Psi_k | \mu | \Psi_i \rangle = \mu_0 \langle \Psi_k | \Psi_i \rangle + \mu_1 \langle \Psi_k | x | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \mu_2 \langle \Psi_k | x^2 | \Psi_i \rangle + \dots \quad (1.67)$$

Die Wellenfunktionen Ψ_i und Ψ_k stehen senkrecht zueinander, so dass gilt:

$$\langle \Psi_k | \Psi_i \rangle = 0 \quad (1.68)$$

Unter Vernachlässigung der quadratischen und höheren Terme vereinfacht sich Gleichung (1.65) somit zu:

$$\langle M_{ik} \rangle = \langle \Psi_k | \mu | \Psi_i \rangle = \mu_1 \langle \Psi_k | x | \Psi_i \rangle \quad (1.69)$$

Damit dieser Übergang einen von Null unterschiedlichen Wert annimmt, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Das Dipolmoment muss sich mit dem Ort ändern, damit der Term für das Übergangsdiopolmoment μ_1 nicht verschwindet, das wie folgt über die Taylorreihenentwicklung definiert ist:

$$\mu_1 = \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_{x_0} \quad (1.70)$$

Des Weiteren muss der Ausdruck $\langle \Psi_k | x | \Psi_i \rangle$ symmetrisch sein, damit das Integral dieser Funktion nicht verschwindet, das folgende Form besitzt:

$$\int \Psi_k^* x \Psi_i d^3 r \neq 0 \quad (1.71)$$

Bei einem harmonischen Oszillator sind nur Übergänge in direkt benachbarte Energiezustände erlaubt, wodurch $\Delta n = \pm 1$ gilt. Im Fall anharmonischer Potentiale müssen bei der Näherungsrechnung auch höhere Terme der Taylorreihe berücksichtigt werden (elektrische Anharmonizität). Auch sind die Wellenfunktionen der Schwingungen gegenüber denen des harmonischen Oszillators verändert, was ebenfalls in die Rechnungen einfließen muss (mechanische Anharmonizität). Daher sind für den anharmonischen Oszillator auch Übergänge höherer Ordnungen erlaubt.

1.2.5 Beispiele zur Raman-Spektroskopie

Die hier vorgestellten exemplarischen Beispiele für Raman-spektroskopische Analysen von Halbleitersystemen entspringen Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen (CeOPP, ISFH), welche im Rahmen dieser Promotion erfolgten. Die Ergebnisse aus diesen Analysen unterstreichen die Leistungsfähigkeit der umgesetzten Untersuchungsmethode. Es wird zunächst eine Messung zur Identifizierung der Struktur einer mit Galliumnitrid (GaN) überwachsenen kubischen Siliziumcarbid-Probe (3C-SiC) vorgestellt, der eine Ausführung über die Bestimmung der Kristallinität hydrogenierter Dünnschicht-Siliziumproben folgt. Das Teilkapitel schließt dann mit Untersuchungen zur Strukturänderung von Zinktellurid-Proben durch Bestrahlung mit hoher Leistungsdichte ab.

Strukturidentifizierung am Materialsystem GaN-3C-SiC

Aufgrund ihrer vergleichsweise großen Bandlücken und ihrer hohen chemischen und mechanischen Stabilitäten sind Gruppe-III-Nitride häufig verwendete Materialien im Bereich der Optoelektronik [Wu09]. Dabei treten die Nitride in der stabilen Wurtzit- und der metastabilen kubischen Zinkblendestruktur auf [YZ+99]. Während die Wurtzitstruktur in der Halbleiterindustrie bereits etabliert ist, steigt das Interesse an der Herstellung von Bauelementen basierend auf der kubischen Struktur [WY+97]. Diese bietet gegenüber der hexagonalen Struktur einige Vorteile, wie z.B. richtungsunabhängige elektrische Eigenschaften (symmetrische Kristallstruktur) oder die Unterdrückung spontaner elektrischer Polarisation. Im Rahmen der Anwendung des Nanoheteroepitaxie-Prozesses für das Aufwachsen von Galliumnitrid-Strukturen (c-GaN) auf strukturiertem 3C-SiC/Si (001) wurde hier die Raman-Spektroskopie angewandt, um die aufgewachsenen Schichten auf ihre Kristallisationsart (hexagonal oder kubisch) hin zu untersuchen. Dabei wurde hier im Speziellen untersucht, ob das kubische Wachstum durch die Verwendung von Steg- oder Säulenstrukturen bevorzugt wird. Als Ausgangsmaterial für die Strukturierung (AG Lischka) wurden kommerziell erhältliche SiC-Substrate (525 µm, NOVASIC 100-C502) verwendet, die mittels Niederdruck-chemischer Gasphasenabscheidung (Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD) mit einer 12 µm dicken 3C-SiC-Schicht überwachsen wurden. Die Strukturierung erfolgte dabei nach entsprechender Lithografie (Photolithografie, Nanokugellithografie) mittels anisotropem reaktivem Ionenätzen (Reactive Ion Etching, RIE) mit den Prozessgasen Sauerstoff (O_2) und Schwefelhexafluorid (SF_6) bei einem Druck von 100 mTorr. Auf die strukturierten Proben wurde dann nano-heteroepitaktisch eine kubische GaN Schicht von 440 nm Dicke aufgewachsen, die eine geringe Gitterfehlانpassung (3,5 %) zum Substrat besitzt. Weiterhin wurde eine unstrukturierte Referenzprobe mit einer 440 nm dicken, planaren c-

GaN-Schicht erzeugt. Die Ergebnisse der Raman-Messungen an diesen Proben, sowie Rasterelektronenaufnahmen der strukturierten Probe sind in Abbildung 1.12 dargestellt.

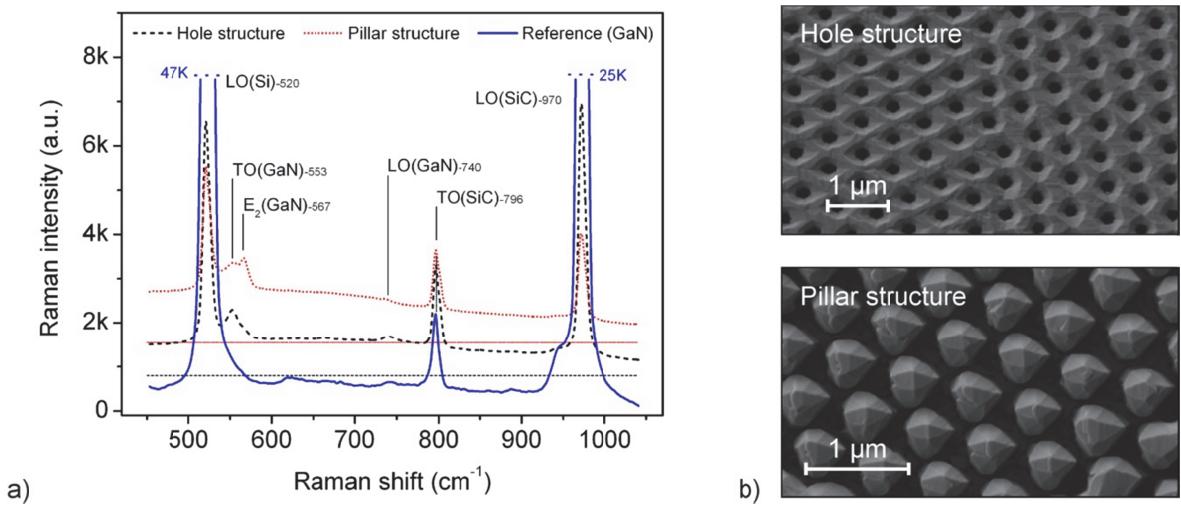


Abb. 1.12: a) Gegenüberstellung der Raman-Spektren unterschiedlich strukturierter, mit GaN überwachsener 3C-SiC/Si-Substrate und einer GaN-Referenzprobe (Integrationszeit: 100s, Mittelungszahl: 108). b) REM-Aufnahmen der Stegstruktur (oben) und der Säulenstruktur (unten) [Kem10].

In allen Spektren tritt die longitudinal optische (LO) Mode des Siliziumsubstrates bei 520 cm^{-1} auf, ebenso wie die charakteristischen longitudinal und transversal optischen (TO) Phononen des Siliziumcarbids bei 796 cm^{-1} und 970 cm^{-1} [FT+95]. Auch die LO-Linie des kubischen Galliumnitrids bei 740 cm^{-1} ist in allen Spektren, wenn auch nur schwach, zu erkennen [TL+99]. In den Spektren der strukturierten Proben ist die TO-Mode des c-GaN bei 553 cm^{-1} deutlich zu erkennen, während sie bei der planaren Referenzprobe in dem Ausläufer des Si(LO)-Signals liegt. Bei der planaren Oberfläche liegt im Gegensatz zu den strukturierten Schichten nur eine geringe Signalstreuung vor, so dass hier das Signal des Substrates dominiert. Zusätzlich tritt im Spektrum der säulenartig strukturierten Probe die E₂-Mode des hexagonalen GaN auf [TL+99], die in ihrer Intensität das Signal der kubischen Phase übersteigt. Somit begünstigen säulenartige Strukturen das Wachstum hexagonaler Nitridstrukturen, wobei allerdings auch kubische Anteile zu beobachten sind.

Kristallinität hydrogenisierter Dünnschicht-Siliziumproben

Silizium findet vermehrt Anwendung für die Integration von III-V Halbleitern zur Herstellung von optoelektronischen Strukturen [PB+91]. Hier sind besonders dünne Filme von Interesse, die im Bereich der Solartechnologie eingesetzt werden können [YY+99], [Ber99]. Dabei weist hydrogenisiertes mikrokristallines Silizium gegenüber amorphen Strukturen eine verbesserte Filmstabilität bei Bestrahlung, eine geringere elektronische

Defektdichte, bessere Transportparameter der photonisch erzeugten Ladungsträger und eine höhere Absorption im hohen Wellenlängenbereich auf. Dieses komplexe Material setzt sich aus kristallinen und amorphen Siliziumphasen mit entsprechenden Korngrenzen zusammen. Es wurde gezeigt, dass sich bei einer Kristallinität von 50 % die beste Effizienz für diese Art der Solarzellen einstellt [KM+98].

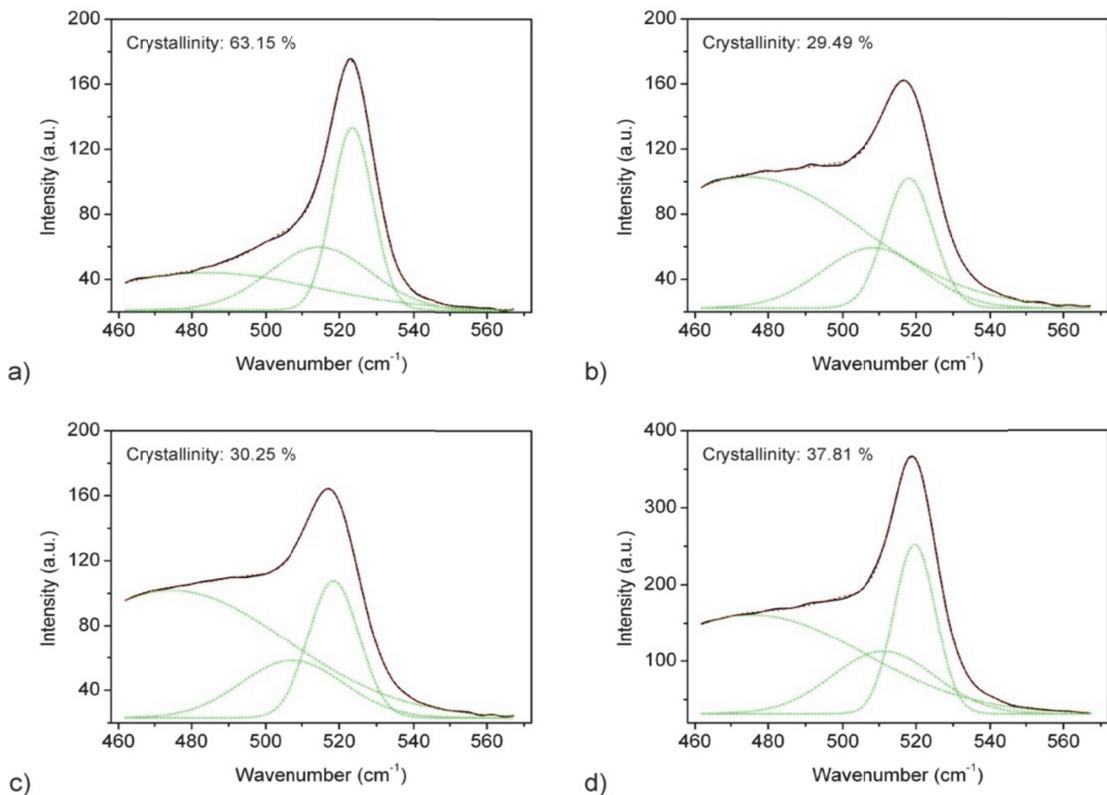


Abb. 1.13: Darstellung der gemessenen Raman-Spektren mit angefitteten Gaußkurven zur Ermittlung der unterschiedlichen Kristallinitäten: a) $\phi_c = 63,15 \%$, b) $\phi_c = 29,49 \%$, c) $\phi_c = 30,25 \%$ und d) $\phi_c = 37,81 \%$.

Zur Überprüfung der Güte von siliziumbasierten Dünnschicht-Solarzellen kann daher die Ramanspektroskopie herangezogen werden, mit deren Hilfe die strukturelle Zusammensetzung bestimmt werden kann [XX+10]. Das gemessene Ramansignal kann durch drei Gauß'sche Kurven angenähert werden, die sich den unterschiedlichen Phasen zuordnen lassen. So findet sich ein schmaler Peak bei 520 cm^{-1} , welcher der TO-Mode des kristallinen Siliziums entspricht. Ein weiterer bei 510 cm^{-1} wird defekten Stellen der kristallinen Phase, wie Kristallitstrukturen mit Durchmessern von weniger als 10 nm, einer Wurtzitphase oder Streckungen der Bindungen an Korngrenzen zugeordnet. Bei 480 cm^{-1} findet sich ein breites Signal, das der amorphen Phase des Siliziums entspringt. In Abbildung 1.13 sind exemplarisch die gemessenen Spektren von Proben unterschiedlicher Kristallinität mit den entsprechenden angefitteten Kurven dargestellt. Aus dem Verhältnis

der Flächen I_i unter den jeweiligen Kurven lässt sich die Kristallinität ϕ_c wie folgt berechnen [WK+93] [DV+04]:

$$\phi_c = \frac{I_{510} + I_{520}}{\sigma I_{480} + I_{510} + I_{520}} \quad (1.72)$$

Hier bezeichnet σ das Verhältnis der integrierten Ramanquerschnitte von amorphem und kristallinem Silizium. Abhängig von den optischen Absorptionskoeffizienten wurden für dieses Werte zwischen 0,1 und 0,88 empirisch ermittelt [TG+82] [BCC77]. Unter Einbeziehung von optischen Absorptionseffekten, Einflüssen des Streuquerschnitts, Effekten durch den Abzug des Hintergrundes und anderer Faktoren kann für die folgenden Berechnungen ein Wert von $\sigma = 1$ angenommen werden, so dass sich die Kristallinität aus dem Verhältnis der Summe der Intensitätsintegrale aus der kristallinen Phase zu der Summe der integralen Werte aller auftretenden Signale ergibt. Die Zusammenfassung der auf diese Weise ermittelten Werte ist in Tabelle 1.1 dargestellt.

<i>Wavenumber / cm⁻¹</i>	<i>Area_{93 PC5 1}</i>	<i>Area_{94 PC5 1}</i>	<i>Area_{95 PC5 1}</i>	<i>Area_{101 PC5 1}</i>	<i>Area_{102 PC5 1}</i>
480	1676,20	6204,33	6144,72	9779,27	5505,96
510	1330,16	1283,74	1227,13	2820,48	1262,88
520	1542,57	1311,22	1437,49	3125,62	1075,10
Crystallinity / %	63,15	29,49	30,25	37,81	29,81

Tab. 1.1: Zusammenfassung der integralen Flächen für die gefitteten Gaußkurven bei 480 cm^{-1} , 510 cm^{-1} und 520 cm^{-1} und daraus ermittelter Kristallinitäten.

Strukturänderung im Materialsystem ZnTe durch hohen Leistungseintrag

Während strukturelle Effekte durch Probenbestrahlung von Lasern mit hoher Leistungsdichte im Wesentlichen für das Materialsystem Cadmiumtellurid (CdTe) beschrieben wurden [SL+04] [HV+08], gibt es für Zinktellurid (ZnTe) nur sehr wenige Untersuchungen, die sich mit der Detektion von Raman-Moden des Tellurs beschäftigen. Im Rahmen von Raman-Messungen an ZnTe wurde bei der Bestrahlung mit hoher Leistungsdichte des Anregungslasers eine Erhöhung der Signale bei 120 cm^{-1} und 140 cm^{-1} festgestellt, die sich den Linien des Tellurs zuordnen lassen. Durchgeführt wurden die Messungen an epitaktischen ZnTe Schichten (Dicke ca. 120 nm), die mittels der Methode der so genannten „Isothermal Closed Space Sublimation Epitaxy“ (ICSSE) auf (001) Galliumarsenid (GaAs) aufgewachsen wurden [LP+01] [ML+07]. In Abbildung 1.14 ist das Raman-Spektrum einer Messung mit hohem Energieeintrag linear und logarithmisch dargestellt.

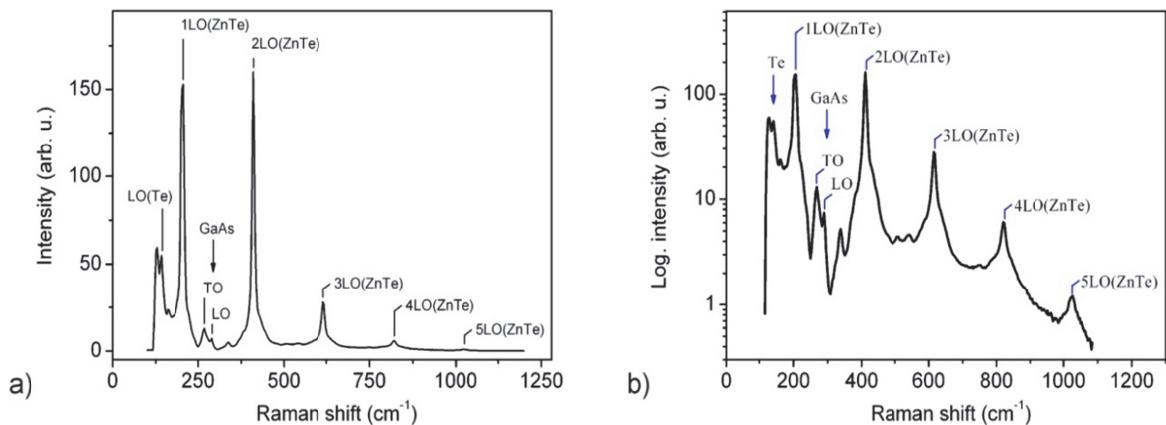


Abb. 1.14: Übersichtsspektrum einer auf GaAs aufgewachsenen ZnTe-Schicht in linearer und logarithmischer Darstellung. Die Messung wurde hier mit Einstrahlung hoher Leistungsdichte ($P \approx 5 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$) durchgeführt (Integrationszeit: 20 s, Mittelungszahl: 30).

In den hier dargestellten Spektren sind die LO-Moden des Zinktellurids aufgrund der resonanten Anregung bis zur 5. Ordnung bei den Wellenzahlen 203 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , 615 cm^{-1} , 820 cm^{-1} und 1024 cm^{-1} zurückzuverfolgen. Zusätzlich sind hier die TO- und LO-Linien des Galliumarsenids bei 268 cm^{-1} und 283 cm^{-1} zu erkennen, ebenso wie zwei Linien bei 129 cm^{-1} und 141 cm^{-1} , die dem Tellur zugeordnet werden können [PD71]. Um zu verifizieren, dass das Auftreten dieser Signale aus einer Strukturänderung, ausgelöst durch Bestrahlung mit hoher Leistungsdichte, resultiert, wurde zunächst ein Spektrum mit niedrigem Energieeintrag ($7 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$) aufgenommen, die Probe 20 s lang der hochenergetischen Strahlung von $5 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ ausgesetzt und anschließend erneut mit geringer Leistungsdichte vermessen (Abbildung 1.15).

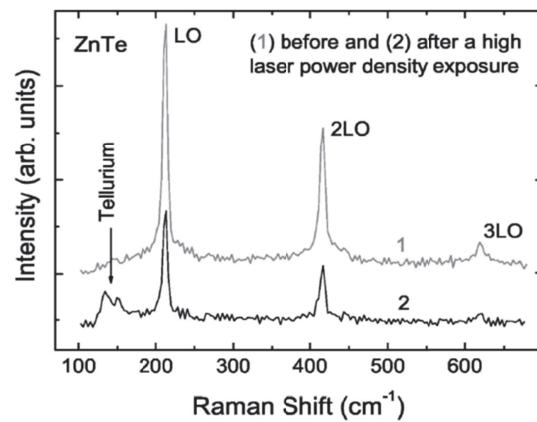


Abb. 1.15: Vergleich der Raman-Spektren vor (1) und nach (2) der Bestrahlung mit hoher Leistungsdichte ($5 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$). Die Erfassung der Messwerte selbst erfolgte dabei mit geringem Energieeintrag von $7 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$ [LB+10].

Hier ist die Herausbildung der Tellur-Phononen im Spektrum, das nach der Bestrahlung aufgenommen wurde, deutlich zu erkennen. Ebenso ist eine Abnahme der Intensitäten der LO-Linien des Zinktellurids zu beobachten, woraus gefolgert werden kann, dass sich hier eine Anreicherung von Te auf der Probenoberfläche vollzieht, die durch Änderungen des Verbundmaterials ZnTe geschieht. Das Fehlen des GaAs-Signals in den Spektren spricht hier für einen reinen Oberflächeneffekt, was auch durch vergleichende Analysen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie bestätigt wurde [LB+10]. Es wurde des Weiteren mit Strahlung hoher Energiedichte eine Struktur in die Probenoberfläche geschrieben und anschließend Raman-spektroskopisch vermessen. Die Flächescans, ausgewertet für die LO-Mode des Tellurs (141 cm^{-1}) und das 1LO-Phonon des Zinktellurids (203 cm^{-1}), sind in Abbildung 1.16 aufgeführt. In der Abbildung ist bei der Auswertung für das Te-Signal deutlich die Intensitätserhöhung an den Stellen zu sehen, an der die Struktur in die Probenoberfläche geschrieben wurde. Ebenso ist an den gleichen Stellen in der für die ZnTe-Mode ausgewerteten Fläche eine Intensitätsminderung zu beobachten, was sich mit den Erkenntnissen aus Abbildung 1.15 deckt.

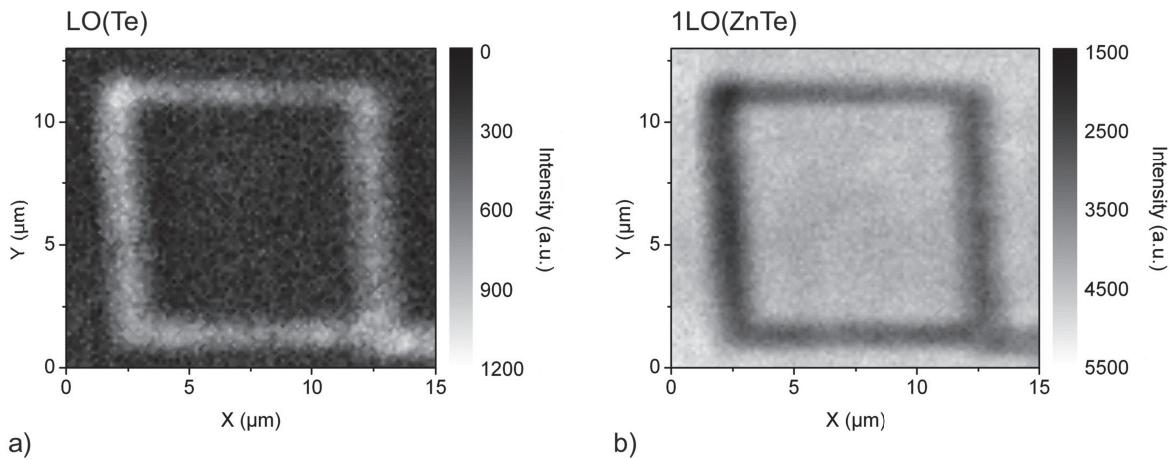


Abb. 1.16: Mittels Raman-Spektroskopie vermessene Flächescans einer in ZnTe geschriebenen Struktur, ausgewertet a) für die LO-Mode des Tellurs (141 cm^{-1}) und b) für das 1LO-Phonon des Zinktellurids (203 cm^{-1}) [LB+10].

Zusätzlich wurde mit dieser Messung gezeigt, dass es sich bei diesem Effekt um einen permanenten, irreversiblen Prozess handelt. Die Maximaltemperatur T_{\max} , die hier durch den Laser auf die Probe eingetragen wird, lässt sich anhand folgender Gleichung berechnen [Lax78]:

$$T_{\max} = T_K + (T_0 - T_K) \cdot \exp\left(\frac{P}{2\pi^{1/2}r_0 A}\right) \quad (1.73)$$

Hier ist T_0 die Temperatur der ZnTe-Rückseite ($T_0 = 300 \text{ K}$), P die auftreffende Laserleistung ($P = 10 \text{ mW}$) und r_0 der Radius der Strahltaille ($r_0=0,5 \mu\text{m}$). Für den Term

der Referenztemperatur T_K gilt bei ZnTe $T_K = 0$ [WC09] und der Faktor A folgt aus der Gleichung für die Temperaturleitfähigkeit $\kappa(T)$ [Sla72]:

$$\kappa(T) = \frac{A}{T - T_K} \quad (1.74)$$

Mit dem Wert $\kappa(T) = 0,18 \text{ W/cmK}$ [Sla72] folgt ein Wert von $A = 54 \text{ W/cm}$. Somit ergibt sich für die Maximaltemperatur durch den Energieeintrag des Lasers ein Wert von etwa 837 K, der weit unterhalb der Schmelztemperatur des ZnTe von 1511 K liegt, so dass hier ein rein thermischer Prozess ausgeschlossen werden kann. Vielmehr kann es sich hier um eine photochemische Reaktion handeln [LB10], bei der auch die Diffusion von Zink in das GaAs-Substrat eine Rolle spielen könnte, da diese Art der p-Dotierung des GaAs ohne großen Energieaufwand möglich ist [KP+91] [BS+95]. Für eine weitere Untersuchung dieses Effektes wurden leistungsabhängige Messungen durchgeführt, die zum einen durch die Verstellung der Probenhöhe unter einem fixen Laserfokus und zum anderen durch den Einsatz von Neutraldichtefiltern zur Variation der Laserleistung realisiert wurden. Hier wurde bei beiden Verfahren für jeden Messpunkt lateral auf eine neue Position der Probe verfahren, um etwaige Oberflächenänderungen nicht in die neue Messung einfließen zu lassen. In Abbildung 1.17 sind die beiden Verfahren schematisch dargestellt.

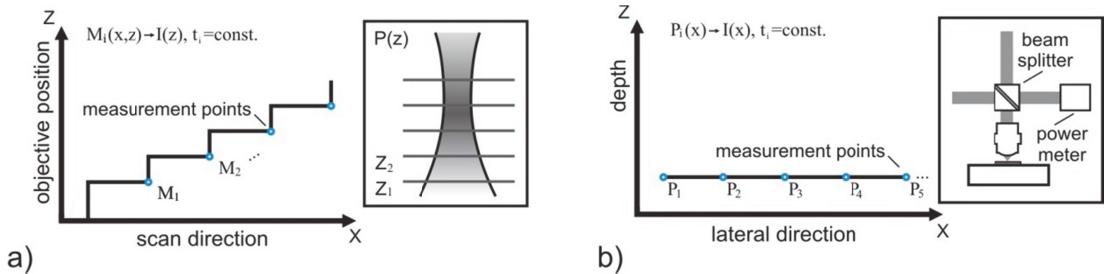


Abb. 1.17: Übersicht über die Messverfahren zur leistungsabhängigen Untersuchung der Strukturänderung am Materialsystem ZnTe bei Bestrahlung mit hoher Laserleistung. Die Einstrahlungsleistung wurde variiert über a) die Änderung der Probenposition bei ortsfestem Laserfokus und b) den Einsatz von Neutraldichtefiltern bei gleichbleibender axialer Probenposition.

Durch die axiale Positionsänderung der Probe wurde durch den Gauß'schen Strahlverlauf des Lasers die Größe des Fokus $w(z)$ auf der Oberfläche und damit die Leistungsdichte geändert. Die Gleichung, über die sich der Fokalradius ergibt, lautet mit dem Radius der Strahltaille w_0 , der Rayleigh-Länge z_R und der axialen Probenposition z wie folgt:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (1.75)$$

Über Ramanmessungen der Signale für Te und ZnTe konnte somit bei einer Bestrahlungsdauer von 4 s die Fokusposition erhalten werden, bei der die Anreicherung von Te auf der Oberfläche beginnt (Abbildung 1.18a). Hier wurde anhand des LO(Te)-Signals bei einer Abweichung von je 1 μm von der Oberfläche das Einsetzen der Strukturveränderung registriert, so dass in Gleichung (1.75) für z ein Wert von $z = 1 \mu\text{m}$ eingesetzt werden konnte. Zusammen mit den übrigen bekannten Werten ($w_0 = 0,5 \mu\text{m}$, $z_R = 1,48 \mu\text{m}$) folgt so ein Wert für den Radius an der entsprechenden Position von $w(z) = 604 \text{ nm}$, aus dem bei einer Leistungsdichte im Fokus von $6,37 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ hier eine minimale Leistungsdichte von $4,36 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ für die Strukturänderung der ZnTe-Oberfläche bei einer Bestrahlung von 4 s folgt. Über die leistungsabhängigen Messungen mit den Neutraldichtefiltern konnte dieser Wert verifiziert werden.

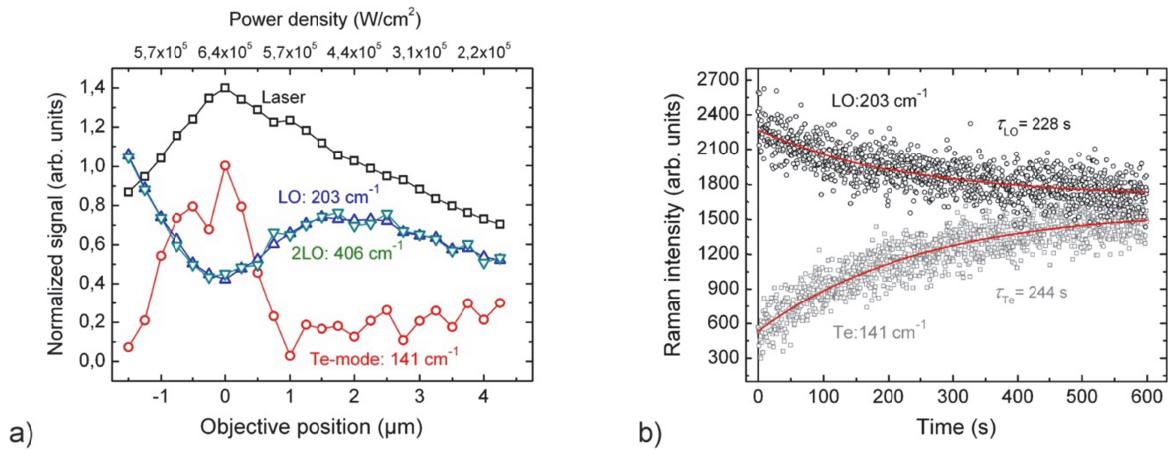


Abb. 1.18: a) Normierte Darstellung des Verlaufs der Ramanintensitäten der LO(ZnTe)- und LO(Te)-Moden sowie des Rayleigh-Signals in Abhängigkeit der Probenhöhe. b) Zeitliche Entwicklung der Ramansignale des LO(ZnTe)- und des LO(Te)-Phonons mit entsprechenden Fits.

Die zeitliche Entwicklung dieses Prozesses könnte sich anhand der unterschiedlichen Energieeinträge auf die Probe aufgrund der gaußförmigen Intensitätsverteilung des Laserlichtes erklären lassen (Abb. 1.19a). So herrscht im Zentrum des Strahls die größte Leistungsdichte, die nach außen hin abnimmt, wobei für die Abnahme folgende Gleichung gilt [ST75]:

$$I(x, y) = \frac{2P_0}{\pi w^2} \exp\left(-\frac{2x^2 + 2y^2}{w^2}\right) \quad (1.76)$$

Hier bezeichnen P_0 die vollständige Laserleistung, x und y die Koordinaten der zur Strahlachse orthogonal verlaufenden Ebene und w den Strahlradius an der Stelle, an der die Leistung auf $1/e^2$ abgefallen ist.

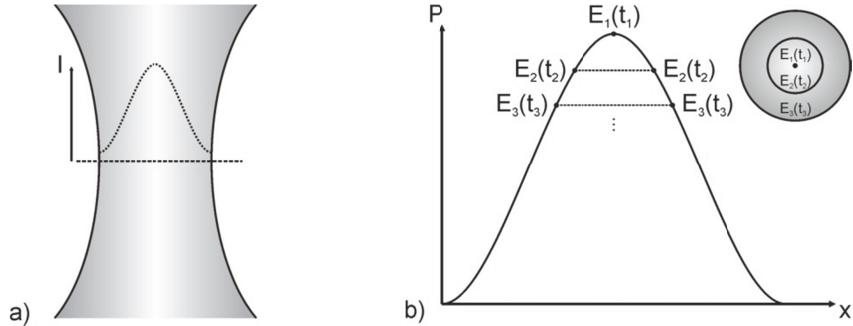


Abb. 1.19: a) Schematische Darstellung zur Gauß'schen Intensitätsverteilung im Laserstrahl. b) Übersicht der Orte unterschiedlicher Leistung auf der Gauß-Kurve zur Erläuterung der zeitlichen Entwicklung des Strukturänderungsprozesses.

Durch diese Intensitätsverteilung erfolgt die Bestrahlung der im Fokus liegenden Bereiche mit unterschiedlichen Leistungsdichten (Abb. 1.19b), so dass hier der für die Zinkdiffusion nötige Energieeintrag erst nach unterschiedlichen Zeiten erreicht wird. Dabei setzt der Prozess am Punkt des Maximums der Verteilung unmittelbar ein, während nach außen hin eine längere Zeitspanne benötigt wird, um der Probenoberfläche die nötige Energie zuzuführen. Der Abfall der Intensität für die LO(ZnTe)-Linie, bzw. der Anstieg des LO(Te)-Signals lassen sich dabei durch Exponentialfunktionen annähern. Somit kann für das Zinktellurid eine Zeitkonstante von 228 s und für das Tellur eine Konstante von 244 s ermittelt werden.

2. Experimenteller Aufbau

Die hier eingesetzten Setups sind hinsichtlich optischem Design und Probengeometrie modular gehalten, was eine fortlaufende Weiterentwicklung bzw. Anpassung ermöglicht. So können hier je nach physikalischer Fragestellung unterschiedliche Anregungs- und Detektionssysteme integriert werden. Auch können aufgrund der Verwendung von unendlich-korrigierten Objektiven planare Optiken (z.B. Spiegel, Strahlteiler, Filter, etc.) zum System hinzugefügt oder entfernt werden. Im Folgenden wird zunächst auf die für die Fluoreszenzanalyse verwendeten Aufbauten eingegangen. Das Hauptaugenmerk dieses Kapitels liegt auf der Beschreibung des konfokalen Raman-Setups für eine örtlich und spektral hochauflöste Analyse. Dieses Kapitel schließt mit der Betrachtung des Mikroreaktorsystems und dessen einzelnen Komponenten.

2.1 Fluoreszenzanalyse

Zur Fluoreszenzanalyse wurden zum einen ein kommerzielles Spektralphotometer und zum anderen ein einfach gehaltener experimenteller Aufbau eingesetzt (Abb. 2.1).

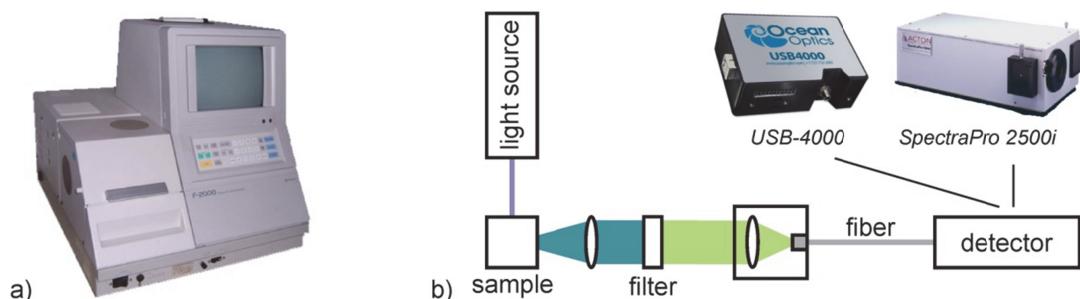


Abb. 2.1: a) Fotografie des kommerziellen Spektralphotometers (Hitachi, F-2000) und b) schematische Darstellung des Aufbaus zur Fluoreszenzanalyse mit entsprechenden Detektoreinheiten [Act03] [Oce08].

Da die Anregungswellenlänge der jeweiligen Fluoreszenz primär von den entsprechenden Banden der verwendeten Fluorophore abhängt, kommen unterschiedliche Lichtquellen zum Einsatz. Dies reicht von diodengepumpten Festkörperlasern (z.B. MBL-473-100) bis hin zu einer Weißlichtquelle (WLS, Super-K Koheras, 380 nm – 1750 nm) mit nachgeschaltetem AOTF (Acusto-Optical Tunable Filter). Im Fall der WLS ermöglicht das AOTF parallel bis zu 8 separate Kanäle zur Anregung (450 nm – 880 nm). Nach Anregung der Probe wird das Fluoreszenzlicht von einer Linse gesammelt und nach entsprechender Filterung detektiert. Für die Separation von Fluoreszenzlicht und Anregungslicht wird ein entsprechender Fluoreszenzfilter eingesetzt und somit das Licht der Anregungswellenlänge geblockt. Das zu erfassende Fluoreszenzlicht wird dann über einen Monomode-Koppler

auf die Lichtfaser fokussiert und gelangt über diese zum angeschlossenen Detektor. Entsprechend den Anforderungen können hier verschiedene Detektoreinheiten eingesetzt werden. Im Fall geringer Signale dient ein Photonenzählmodul (Si-Avalanche-Photodiode) für die Aufnahme der integralen Fluoreszenzintensität. Für die spektral aufgelöste Analyse stehen ein fasergekoppeltes Spektrometer (USB4000, Ocean Optics) bzw. ein Acton-Spektrometer mit adaptierter CCD-Kamera (Andor-Idus) zur Verfügung. Die Spektroskopie erfolgte hier im Hinblick auf die Anwendung im Mikrokanal in konfokaler Anordnung, also mit entsprechend geringem Messvolumen.

2.2 Aufbau zur μ -Raman-Spektroskopie

Die quantitative Erfassung der Konzentrationsfelder erfolgt im Rahmen dieser Arbeit mittels konfokaler Raman-Spektroskopie (alternativ auch mittels konfokaler Fluoreszenz-Mikroskopie). Bei diesem konfokal umgesetzten Analyseverfahren erfolgt die Probenanregung (fokussierter Laserstrahl) und Signaldetektion (vorgeschaltete Lochblende) punktförmig, was für eine örtlich hoch aufgelöste Analyse eine Abrasterung der Probe bedingt. In Verknüpfung mit dem Raman-Effekt und entsprechender Anpassung der Anregungs- und Detektoreinheiten kann dann eine örtlich hochauflöste Spektroskopie erfolgen (Abbildung 2.2).

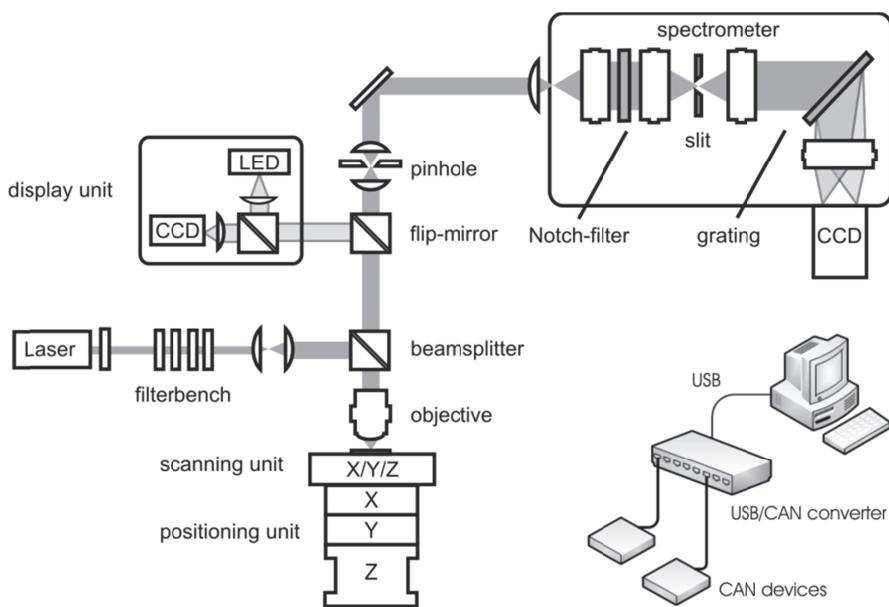


Abb. 2.2: Schematische Abbildung zum verwendeten konfokalen Raman-Setup. Dieses beinhaltet den optischen Aufbau (Anregungssystem, konfokale optische Einheit, Detektionspfad), das Spektrometer (inkl. CCD) sowie das Positionier- u. Rastersystem [Ber09].

Als Anregungslichtquelle wird hier ein diodengepumpter, einmodiger Festkörperlaser mit 50 mW Ausgangsleistung (Impex, MSL-50) verwendet, dessen Emissionswellenlänge bei 532 nm liegt. Über Neutraldichtefilter, die in den optischen Pfad schaltbar sind, kann eine entsprechende Leistungsregulierung der Anregung erfolgen. Über einen Strahlteiler (Verhältnis Transmission/Reflexion: 50/50) wird der Strahl dann in das Objektiv (Mitutoyo, OBJ Plan Apo SL 100x) eingekoppelt und auf die Probe fokussiert. Die Kollimation erfolgt hier ebenfalls über das Objektiv. Da dieses auf unendlich korrigiert ist, wird entsprechend ein paralleler Strahl ausgekoppelt. Im Detektionspfad ist für einen konfokalen Spektroskopiebetrieb ein Lochblenden-Modul eingebracht. Zwischen zwei Linsen, die jeweils über eine 3D-Positioniereinheit ausgerichtet werden können, befindet sich eine austauschbare Lochblende, über die je nach Fragestellung die konfokale Auflösung angepasst werden kann.

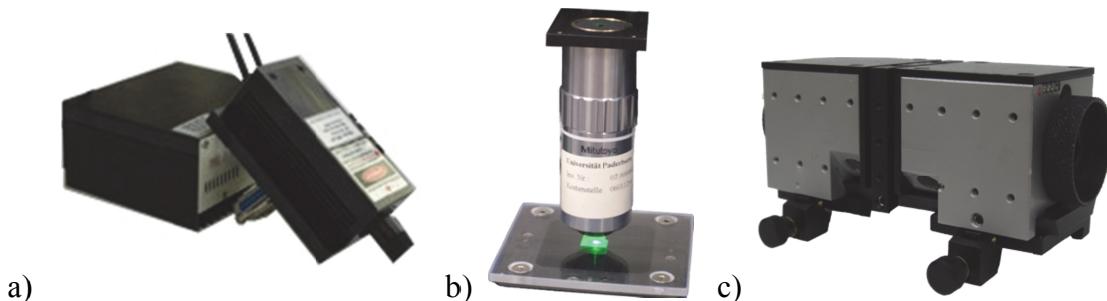


Abb. 2.3: *Fotografische Abbildungen a) des verwendeten festkörpergepumpten Diodenlasers (DPSSL), b) des eingesetzten unendlich-korrigierten Objektivs ($NA = 0,7$; $WD = 6 \text{ mm}$) und c) des Lochblenden-Moduls.*

Das Licht, das die Lochblende passiert, wird auf den Eintrittspalt des Spektrometers (KOSI, Holospec f/1.8i) fokussiert. Neben entsprechend angepassten Objektiven ist in der Basiseinheit des Spektrometers ein Notch-Filter (KOSI, Super-Notch) installiert, der auf die Wellenlänge des elastisch gestreuten Lichtes (hier: $\lambda_{Rayleigh} = 532 \text{ nm}$) angepasst ist und eine optische Dichte von $OD = 6$ aufweist. Für die optische Dichte gilt:

$$OD = \log_{10} \left(\frac{P_{in}}{P_{trans}} \right) \quad (2.1)$$

Hierbei stellt P_{in} die Eingangsleistung und P_{trans} die transmittierte Leistung dar. Das nachgeschaltete holographische Transmissionsgitter, das hier als dispersives Element dient, ist ebenfalls auf das Rayleigh-gestreute Licht abgestimmt und beugt das ankommende Signal in erster Ordnung auf eine adaptierte CCD-Kamera (Andor Newton, BI). Dabei wird das Licht in zwei Spuren aufgespalten, so dass sich ein vergleichsweise großer Wellenzahlenbereich ($0 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$) auf dem Chip abbilden lässt.

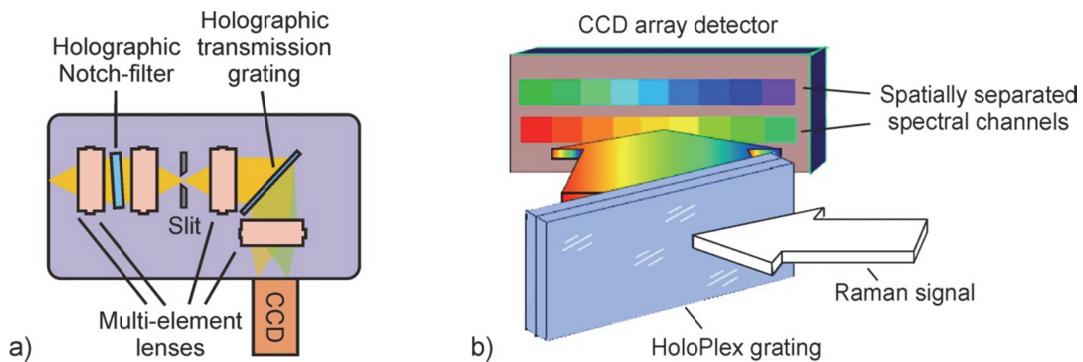


Abb. 2.4: a) Skizzierter Aufbau des Spektrometers mit Notch-Filter, Transmissionsgitter und entsprechenden Objektiven. b) Schema der Spurerzeugung auf der CCD-Kamera durch die Beugung am Transmissionsgitter.

Bei einer Pixelgröße von $26 \mu\text{m} \times 26 \mu\text{m}$ weist die Kamera eine Auflösung von 1024×255 Pixeln und eine Quanteneffizienz von mehr als 90 % im betrachteten Wellenlängenbereich auf.

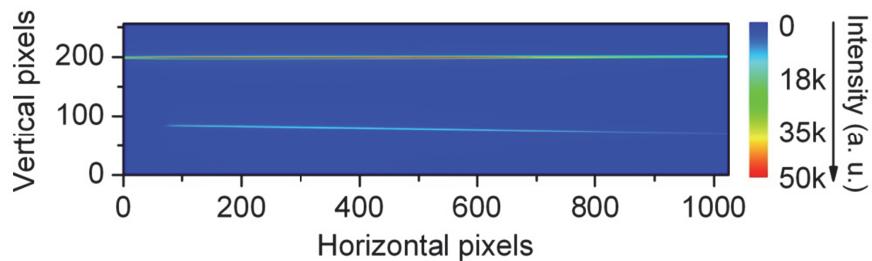


Abb. 2.5: Aufnahme der beleuchteten Spuren auf dem CCD-Chip nach Lichtbeugung der Strahlung einer Weißlichtquelle am holografischen Gitter.

Die für den konfokalen Fall benötigte Abrasterung wird durch Bewegung der Probe bei einem fixen Fokus unter Einsatz einer entsprechenden Positioniereinheit realisiert. Diese setzt sich aus einem XY-Positioniersystem, bestehend aus zwei rechtwinklig zueinander angeordneten Linearverstellern (CN110) und einem auf dem Spindelantrieb beruhenden Hubversteller für die axiale Verstellung (Z-Richtung), zusammen. Die Versteller für die laterale Positionierung besitzen mit 35 mm einen großen Verstellbereich, der mit 50 nm Schrittweite mit hoher Genauigkeit abgefahren werden kann. Die Verstellgenauigkeit des Hubverstellers beträgt 1 μm bei einem maximalen Verstellweg von 25 mm. Auf diesem Positioniersystem ist ein kommerzielles Nano-Positioniersystem (piezosystem jena, TRITOR 200/20 SG) implementiert, das bei eingeschaltetem Regelkreis („closed-loop“-Modus) einen lateralen Verstellbereich von $180 \mu\text{m} \times 180 \mu\text{m}$ und eine maximale Verstellhöhe von $20 \mu\text{m}$ besitzt, deren einzelne Positionen mit einer Genauigkeit von 4 nm angesteuert werden können. Im ungeregelten Modus erhöhen sich die Abmessungen des Messvolumens auf $220 \mu\text{m} \times 220 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ bei einer Auflösung von 0,4 nm [PIE05].

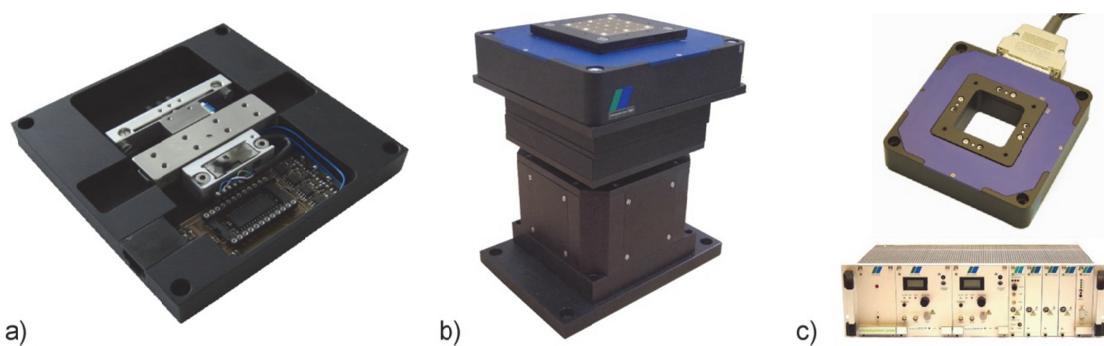


Abb. 2.6: Fotografische Abbildung a) des Linearverstellers CN110, b) des Hubverstellers mit aufgesetztem XY-Positioniersystem und Nano-Positionierer und c) des Nano-Positioniersystems TRITOR 200/20 SG mit Steuerungseinheit.

Die Ansteuerung der Versteller (CN110, Hubversteller) wird hier über ein CAN-Bus System (Controller Area Network) realisiert, das über einen USB/CAN-Umsetzer, der so genannten „CAN-Box“, mit einem Rechner verbunden ist. An den Umsetzer sind technische Steuergeräte, die autonom Aufgaben übernehmen (CAN-Devices), angeschlossen, denen jeweils eine Kennziffer (ID) zugeordnet ist. Da das CAN-BUS-System ein Multimastersystem repräsentiert, können von den einzelnen Steuergeräten Nachrichten, die sich aus der Ziel-ID des Empfängers und dem eigentlichen Inhalt (z.B. Messwerte, Befehle) zusammensetzen, gesendet und empfangen werden. Diese Nachrichten werden über den Bus versendet und von dem jeweiligen Gerät über die ID entschlüsselt.

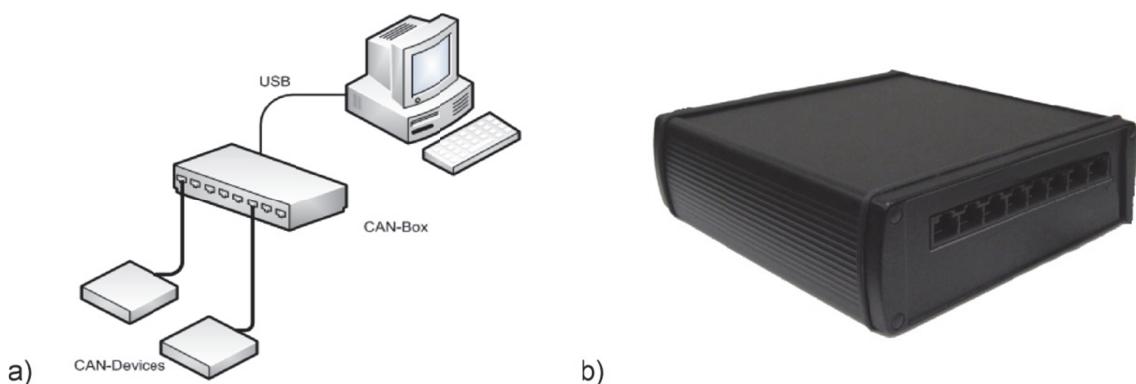


Abb. 2.7: a) Schematische Darstellung der Topologie des CAN-Bus-Systems und b) Fotografie des verwendeten CAN/USB-Umsetzers

Der Nano-Positionierer wird über eine zum System gehörige Controllereinheit, die über eine serielle Schnittstelle mit dem Messrechner verbunden ist, angesteuert. Die entsprechenden Daten (2D- bzw. 3D) werden über einen automatisierten Messprozess

erfasst. Mittels entsprechender Software erfolgt dann die Analyse der aufgenommenen Spektren mit zugehörigen Ortsangaben, wodurch eine Visualisierung mittels Abbildung der örtlichen Variation einer charakteristischen Messgröße (maximaler/integraler Wert einer Raman-Mode, Raman-Shift) realisiert wird.

Die Raman-Spektroskopie stellt eine herausragende Methode für die Analyse von Vielkomponenten-Gemischen dar, da sie eine stoffspezifische Sensitivität aufweist. Bei konfokaler Anordnung und entsprechender Kalibrierung erlauben die spezifischen Raman-Moden eine direkte, örtlich aufgelöste Erfassung der unterschiedlichen Edukt- und Produktkonzentrationen.

2.3 Reaktorsystem

Die Einheiten des verwendeten Mikroreaktorsystem sind der eigentliche Mikrokanal (mikroglas chemtech GmbH) mit angepasstem Einbaumodul, die Mikroliter-Spritzenpumpe (Harvard Apparatus) sowie das Leitungssystem mit geeigneten Filtern. Die Spritzenpumpe ist mit zwei Spritzen bestückt, deren Kolbenschub durch einen Schrittmotorantrieb realisiert wird. Die Edukte (in flüssiger Phase) werden über Zuleitungen dann in den Reaktor gepumpt.

Der Reaktor (Borosilikat) weist eine T-förmige Geometrie auf, mit jeweils rechteckigen Querschnittsflächen der Reaktorarme (2x Zulaufarme, 1x Mischkanal).

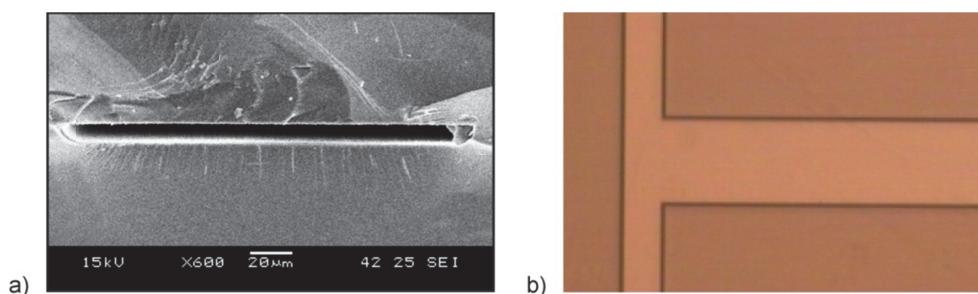


Abb. 2.8: a) REM-Aufnahme der „rechteckigen“ Querschnittsfläche des Reaktionskanals und b) Mikroskop-Aufnahme des T-förmigen Mikroreaktors.

Bei einer durchgehenden Tiefe des Reaktors von 10 µm wurde die Breite der Zuläufe auf 100 µm und die des Mischkanals auf 200 µm dimensioniert.

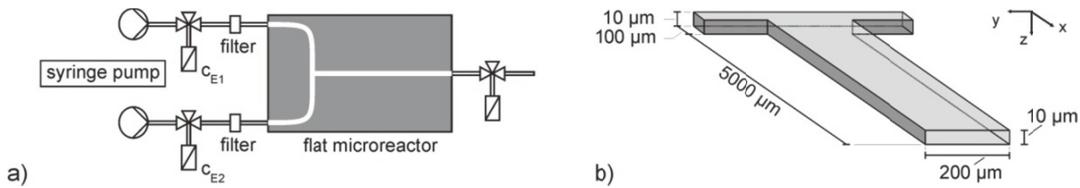


Abb. 2.9: Schemata zum verwendeten Reaktorsystem (a) und zur Veranschaulichung der Reaktorgeometrie (b). Die angedeuteten Koordinaten entspringen dem Laborsystem. Der Mikrokanal wurde durch einen lithografischen Schreibprozess in fotosensitivem Glas (Foturan) realisiert.

Der Betrieb des FMR erfolgt unter laminaren Strömungsbedingungen quasistationär. Mit den eingestellten Strömungsgeschwindigkeiten (250 µl u. 1 ml Spritzenvolumen, bei gleicher Kolbenlänge) von $v_m = 2,1 \cdot 10^{-4}$ m/s bis $8,3 \cdot 10^{-2}$ m/s ergibt sich bei der vorliegenden Reaktorgeometrie eine laminare Strömung mit Reynoldszahlen von $Re < 1$.

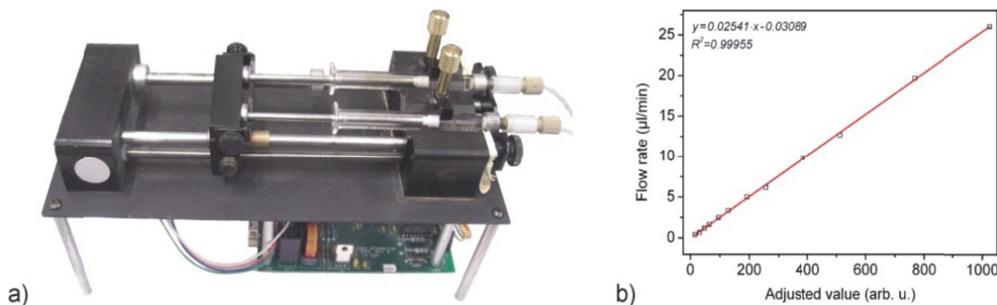


Abb. 2.10: a) Fotografische Abbildung der verwendeten Spritzenpumpe mit eingebauten 1 ml-Spritzen und b) Kalibrierkurve der Pumpe bei Verwendung der Spritzen mit einem Volumen von 1 ml.

Aus dem Quotienten von konstantem Volumenstrom \dot{V} und durchströmter Querschnittsfläche A ergibt sich die mittlere Strömungsgeschwindigkeit v_m . Mit der kinematischen Viskosität ν und dem hydraulischen Durchmesser d_H (hier $1,905 \cdot 10^{-4}$ m) folgt für die Reynoldszahl:

$$Re = \frac{v_m \cdot d_H}{\nu} \quad (2.2)$$

Der hydraulische Durchmesser ist dabei mit dem Umfang U folgendermaßen definiert:

$$d_H = 4 \frac{A}{U} \quad (2.3)$$

Bei Reynoldszahlen $Re > 10$ liegt keine laminare Strömung vor, sondern es kommt zu turbulenten Verwirbelungen, wie in folgender grafischen Darstellung von numerischen Rechnungen (Abb. 2.11) abgebildet. Dabei zeigt die oberste der drei dargestellten

Auswertungen den laminaren Verlauf, während nach unten hin mit größer werdenden Reynoldsahlen gerechnet wurde.

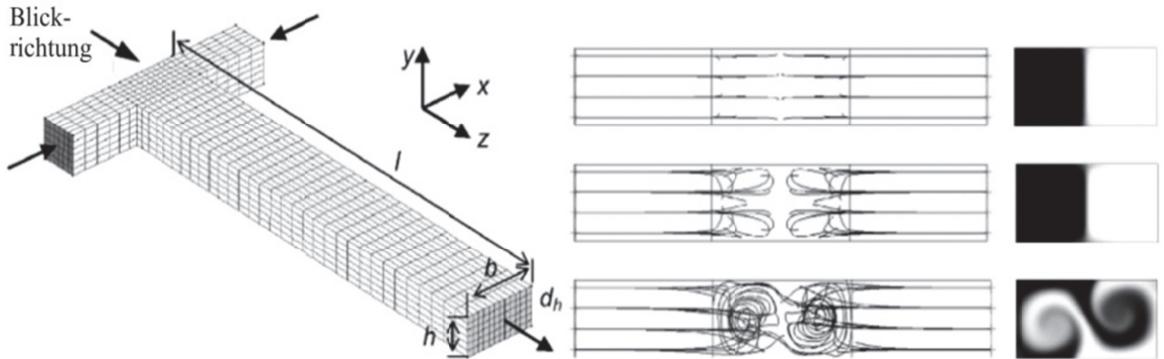


Abb. 2.11: Grafische Darstellung numerischer Berechnungen zum Strömungsverlauf in einem Mikrokanal mit rechteckigen Querschnittsflächen. Die rechts abgebildeten Stromlinien- und Konzentrationsverläufe repräsentieren nach unten hin steigende Reynoldsahlen [KEW04].

Die hydrodynamischen Verweilzeiten wurden so gewählt, dass diese in der Größenordnung der zu erwartenden Reaktionszeiten liegen, was eine hinreichend genaue Abbildung des Reaktionsverlaufes in axialer Richtung ermöglicht.

Aus der Geometrie des FMR (Höhe d_1 , Breite d_2 , Länge L) und den gewählten Strömungsbedingungen ergibt sich aus dem Gesetz von Hagen-Poiseuille analytisch eine axiale Komponente $w(y,z)$ wie folgt mit der dynamischen Viskosität η [WB+10]:

$$w(x,y) = \frac{16\Delta p}{\eta L \pi^4} \sum_{\substack{i,j \in \mathbb{N} \\ ungerade}} \frac{d_1^2 d_2^2}{ij(i^2 d_2^2 + j^2 d_1^2)} \sin\left(\frac{in}{d_1}z\right) \sin\left(\frac{jn}{d_2}y\right) \quad (2.4)$$

Für den Verlauf der Geschwindigkeitskomponente ergibt sich in Abhängigkeit der Tiefe (z -Richtung) ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil (Hagen-Poiseuille), während sich quer zum Kanal (y -Richtung) in guter Näherung ein Plug-Flow-Profil ausbildet (s. Abb. 2.12).

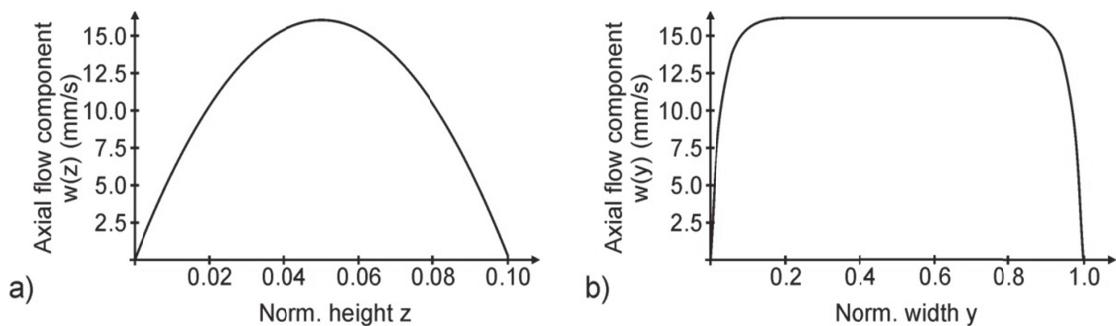


Abb. 2.12: Geschwindigkeitsprofile für laminare Strömung im FMR bei einem Verhältnis 1:10 der Kanalhöhe zur -breite: a) Parabolisches Profil für die Abhängigkeit in z (Tiefe) und b) Plug-Flow-Profil für die Abhängigkeit in y (quer zum Kanal).

Durch die Wahl der Breite des Reaktionskanals, die der Summe der Breite der beiden Zuläufe entspricht, bleibt die Durchflussfläche erhalten, woraus eine konstante Flussgeschwindigkeit resultiert, was somit zu einer weiteren Minderung von Verwirbelungen oder ähnlichen Turbulenzen führt.

3. Ergebnisse

Zunächst erfolgt eine Betrachtung der FMR-Methode, wobei speziell die Validierung der antizipierten Annahmen von zentraler Bedeutung ist. Gemäß der Aufgabenstellung dieser Arbeit werden die weiteren Ergebnisse nun in zwei Bereiche unterteilt. Zum einen finden sich hier Resultate zur spektroskopischen Vorcharakterisierung von Stoffsystmen hinsichtlich Ihrer Eignung für eine modellbasierte Auswertung (FMR-Methode) auf Basis der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF). Zum anderen werden Ergebnisse bezüglich der Raman-basierten Analyse präsentiert, was sowohl experimentelle als auch methodische Aspekte beinhaltet.

3.1 Validierung der FMR-Methode

Bei der FMR-Methode basiert die experimentelle Ermittlung der kinetischen Parameter auf der Transformation einer zeitlichen Auflösung ($\tau = 1 \text{ s} \dots 1 \text{ ms}$) in eine örtliche, was nur bei einem stationären System mit der erforderlichen Genauigkeit erfolgen kann. Ist diese Stationarität gegeben, so kann mit dem jeweiligen Auflösungsvermögen der Analysemethode die örtliche Konzentrationsvariation ermittelt werden. Aus diesem Grund werden zunächst die Parameter des optischen Systems näher betrachtet. Es folgt eine Diskussion zur Systemstationarität, die auf experimentellen Daten basiert. Schließlich wird die Annahme der axialen Homogenisierung theoretisch und experimentell validiert.

3.1.1 Parameter des optischen Systems

Um in konfokalen Systemen eine vom Objektiv unabhängige Darstellung optischer Größen zu erhalten, werden diesem zwei dem System eigene Einheiten zugeordnet. Für laterale Größen wird dabei die Airy-Einheit (AE) eingeführt, die den Durchmesser der Airy-Scheibe repräsentiert und deren Definition mit der mittleren Wellenlänge $\bar{\lambda}$ wie folgt lautet:

$$\text{AE} = 1,22 \frac{\bar{\lambda}}{NA} \quad (3.1)$$

Analog dazu lässt sich für den axialen Fall die Rayleigh-Einheit (RE) definieren:

$$\text{RE} = \frac{n\bar{\lambda}}{NA^2} \quad (3.2)$$

Hier stellt NA die numerische Apertur des Objektivs und n die Brechzahl bezüglich des umgebenden Mediums dar. Die mittlere Wellenlänge $\bar{\lambda}$ ergibt sich mit der

Anregungswellenlänge λ_{exc} und der Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes λ_{fluo} durch folgende Beziehung:

$$\bar{\lambda} = \frac{\lambda_{fluo} \cdot \lambda_{exc}}{\sqrt{\lambda_{fluo}^2 + \lambda_{exc}^2}} \quad (3.3)$$

Beispielsweise ergibt sich für die Betrachtung der Fluoreszenz von Fluo-4 eine mittlere Wellenlänge von $\bar{\lambda} = 493$ nm. Mit einer numerischen Apertur NA des eingesetzten Objektivs von 0,7 folgt für das konfokale Fluoreszenzmikroskop eine Airy-Einheit von AE ~ 850 nm und mit dem Brechungsindex $n = 1$ von Luft (Trockenobjektiv) eine Rayleigh-Einheit von RE ~ 1 µm. Bei der µ-Raman-Anwendung ergeben sich entsprechende Werte.

Das axiale und laterale Auflösungsvermögen wird meist über das Halbwertsbreiten-Kriterium festgelegt (Einzelpunkt-Auflösung). Je nach Durchmesser d_{Bl} der konfokalen Blende wird zwischen geometrischer ($d_{Bl} > 1$ AE) und wellenoptischer ($d_{Bl} < 0,25$ AE) Konfokalität unterschieden. Wie bereits in den theoretischen Grundlagen erläutert, ist zur quantitativen Beschreibung die laterale und axiale Auflösung durch die jeweilige Halbwertsbreite (FWHM) des zentralen Maximums der Punktspreizfunktion (Point Spread Function, PSF) definiert. In den beiden experimentellen Aufbauten wird standardmäßig eine Lochblende von ca. 5 AE eingesetzt. Ausgehend von einer homogenen Ausleuchtung ergibt sich dann für die laterale Auflösung $d_{lateral}$ auf Basis der Halbwertsflächen der PSF_{exc}:

$$d_{lateral} = \Delta x_{FWHM} = 0,51 \frac{\lambda_{exc}}{NA} \quad (3.4)$$

Analog gilt hier für die axiale Auflösung d_{axial} :

$$d_{axial} = \Delta z_{FWHM} = 0,88 \frac{\lambda_{exc}}{n - \sqrt{n^2 - NA^2}} \quad (3.5)$$

Die konkrete Bestimmung des lateralen Auflösungsvermögens erfolgt experimentell anhand der Analyse einer definierten Teststruktur mit bekannten Abmessungen. Die axiale Auflösung wurde nach dem Halbwertsbreitenkriterium bestimmt.

In nachfolgender Tabelle sind nun die Ergebnisse bezüglich des örtlichen Auflösungsvermögens zusammengefasst:

<i>Auflösung</i>	<i>theoretisch</i>	<i>experimentell</i>
d_{lateral}	490 nm	500 nm
d_{axial}	2800 nm	2800 nm

Tab. 3.1: Tabellarische Zusammenfassung der theoretisch und experimentell ermittelten Werte für die laterale und axiale Auflösung des μ -Raman-Setups.

Bei der konfokalen Ramanspektroskopie wird zu jedem Punkt ein komplettes Spektrum aufgenommen, so dass zur örtlichen Auflösung noch eine spektrale Auflösung r_s definiert werden kann. Diese hängt neben der Pixelgröße d_{pixel} (26 μm) des CCD-Chips auch von der linearen Dispersion d_{linear} des Gitters ($2,3 \text{ cm}^{-1}$) und der Spaltbreite b_s (25 μm) ab. Mit $r_s = d_{\text{lin}} \cdot b_s \cdot d_p^{1/2}$ ergibt sich somit eine spektrale Auflösung von $2,2 \text{ cm}^{-1}$. Die Kalibrierung des Spektrometers, d.h. die Zuordnung der Pixel zu der entsprechenden Wellenzahl, erfolgte mittels definierter Ramanlinien einer Kalibrierungsleuchte (Xenon) und alternativ mit den Banden von Toluol (Abb. 3.1).

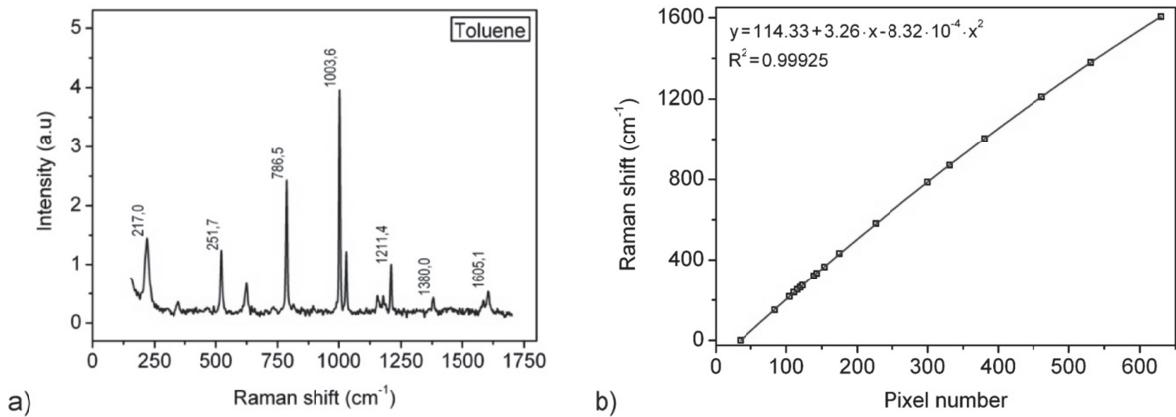


Abb. 3.1: a) Raman-Spektrum von Toluol und b) darauf basierende Kalibrierfunktion für den CCD-Chip.

In diesem Beispiel kann anhand der bekannten Ramanlinien von Toluol eine definierte Zuordnung von Wellenzahl und entsprechendem Pixel erfolgen.

3.1.2 Güte der Stationarität im FMR

Betrachtet man die Bestimmung bzw. Anpassung (KDR, KD) der kinetischen Parameter im FMR unter dem Aspekt der Fehlertoleranz, so zeigt sich, dass die Güte der Stationarität die dominierende Größe für die Genauigkeit der Bestimmung dieser Parameter darstellt. Da die Stationarität prinzipiell nicht von der Analysemethode abhängt, erfolgt konsequenterweise für die Toleranzabschätzung eine Separation von Reaktorsystem und optischem System. Somit wird unter Betrachtung relevanter Bestimmungsgrößen eine vom optischen System entkoppelte Güte Γ definiert, welche den Grad der Abweichung von der Stationarität angibt. Es gilt:

$$\Gamma = \frac{1}{\sqrt{\frac{(\Delta C_m)^2}{A} + \frac{(\Delta y_0)^2}{B} + \frac{(\Delta R)^2}{C} + D}} \quad (3.6)$$

Dabei gilt $\Gamma=1$ für die vollständige Stationarität und $\Gamma=0$ für einen vollständig unstationären Zustand. Hier bezeichnet ΔC_m die Abweichung von der „mittleren Konzentration“ und Δy_0 den Fehler der Keilausdehnung, während ΔR hier für die Abweichung von der Linearität der Konzentrationsänderung steht, welche auch zum Fehler der „mittleren Konzentration“ beiträgt. Die Güte soll hier als parameterrelevante und spezifische Größe für das tatsächliche Reaktorsystem verstanden werden, welche neben der Stationarität auch eine laminare Strömung fordert. Prinzipiell ist dann diese Güte experimentell bestimmbar, wobei deren Ortsabhängigkeit (Messbereich im Kanal) hier zunächst vernachlässigt wurde. Für das realisierte Reaktorsystem wurden die Koeffizienten A, B, C, D experimentell zu folgenden Werten bestimmt:

A	$1,52 \cdot 10^{-20} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
B	$0,065 \mu\text{m}^2$
C	$1,55 \cdot 10^{-22} \text{ mol}^2/\mu\text{m}^2\text{l}^2$
D	0,46

Tab. 3.2: Übersicht der experimentell ermittelten Koeffizienten zur Bestimmung der Stationarität im verwendeten Reaktorsystem

So ergibt sich beispielsweise bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für eine beliebige Messung an ein Reaktorsystem der Güte Γ eine Fehlgrenze von:

$$\Delta D = \frac{\Delta D_{\text{Stationär}}}{\Gamma} \quad (3.7)$$

Für den Fall vollständiger Stationarität ($\Gamma=I$) kann dann eine dem optischen System eigene Genauigkeit der Koeffizientenbestimmung zugewiesen werden, welche durch die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung berechnet werden kann. Der Fehler ist dann reduziert und durch das optische Auflösungsvermögen und die Genauigkeit der Intensitätsmessung bestimmt (Einzelfehler für Gauß'sche Berechnung). Hieraus lassen sich die Folgefehler für Konzentrationsänderung und mittlere Konzentration C_m bestimmen. Insgesamt ergibt sich ein relativer Fehler von:

$$\frac{\Delta D}{D} = 0,008 \quad (3.8)$$

Somit kann bei absoluter Stationarität hier die Diffusionskonstante mit einem Fehler von 0,8% bestimmt werden.

Im Reaktor kann je nach Ursache der Störung eine Modulation der Strömung durch Pulsen längs des Kanals (x) oder quer dazu (y) beobachtet werden. Abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit benötigt das System anfangs eine gewisse Zeit t_s , um ein Gleichgewicht auszubilden, so dass anschließend Stationarität vorliegt.

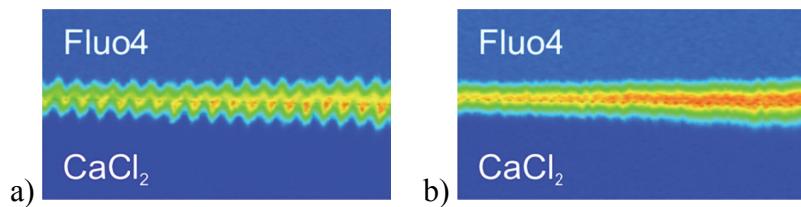


Abb. 3.2: Konfokale Fluoreszenzaufnahmen einer Konfokalebene im FMR (Reaktion: $\text{CaCl}_2 + \text{Fluo-4}$) a) mit einer quasistationären Störung quer zur Strömungsrichtung und b) derselbe Ausschnitt unter gleichen Bedingungen, wobei der Schrittmotortreiber für die Pumpe durch einen mit sin/cos Ansteuerung ersetzt wurde.

Weist die Quelle der Störung eine konstante Frequenz bzw. Änderung auf, so bildet sich nach der Zeit t_s (Gleichgewicht) eine quasistationäre Störung des Flusses im Reaktor aus, welcher zeitlich moduliert ist (Abb. 3.2a). Solche Störungen röhren hauptsächlich vom getakteten Vorschub der Spritzenpumpe her, wobei der Grad der Störung zudem maßgeblich vom Durchmesser der eingesetzten Spritzen abhängt. Um dies zu vermeiden, wurde der kommerzielle Treiber für die Spritzenpumpe durch einen Treiber ersetzt, welcher eine sin/cos-Spannung zur Ansteuerung des Schrittmotors liefert, somit erfolgt der Kolbenschub gleichmäßiger, was zu einer starken Reduktion des Pulses führt (Abb. 3.2b). Um die Stationarität graphisch zu belegen, wurden 2 Messungen örtlich sukzessiv aufgenommen, wobei zwischen den hintereinander geschalteten Messungen eine Zeit von 30 Minuten lag (Abb. 3.3). Die Rasterschrittweite betrug hier jeweils 5 μm in y-Richtung

und 20 μm in x-Richtung. Betrachtet wird hier die Neutralisationsreaktion $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{CO}_3$ (beidseitig Fluoreszein), wobei der Volumenstrom für die erfassten Konzentrationsfelder 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ betrug (Fluoreszenzanregung bei 473 nm, Emission bei 515 nm).

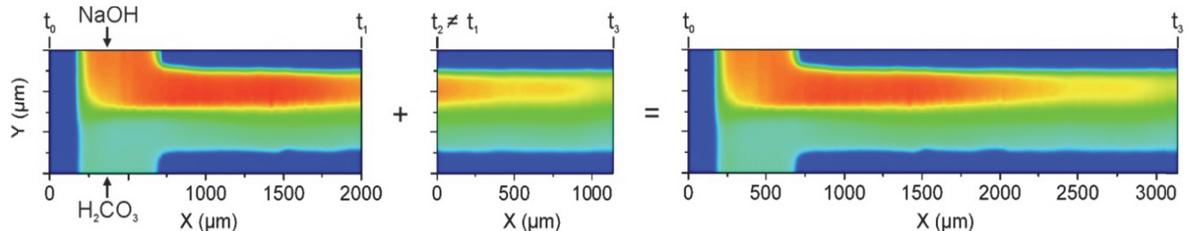


Abb. 3.3: Konfokale Abbildungen zweier zeitlich versetzt (30 Minuten) aufgenommenen Bereiche, die aneinander anschließen. Die Darstellung rechts zeigt die zusammengefassten konfokalen Aufnahmen.

Die Konzentrationsfelder gehen örtlich nahtlos ineinander über, was eine hinreichende Stationarität belegt. Zudem zeigt sich auch eine zeitliche Konstanz bezüglich der Signaldetektion, bei der die Niveaus der Intensitätswerte am Grenzübergang beider Messungen sehr gut übereinstimmen.

Hinsichtlich einer genaueren Parameterbestimmung ist eine optimierte Erfassung der Konzentrationsfelder notwendig. In diesem Kontext erfolgte eine Anpassung der Analytik, um etwaige Schwankungen im Mess- und Reaktor-System erfassbar zu machen und entsprechend zu berücksichtigen. Dies wurde hier mittels differentieller Messtechnik umgesetzt. Für jeden erfassten Messpunkt erfolgt umgehend, nachgeschaltet die Aufnahme eines jeweiligen Referenzpunktes.

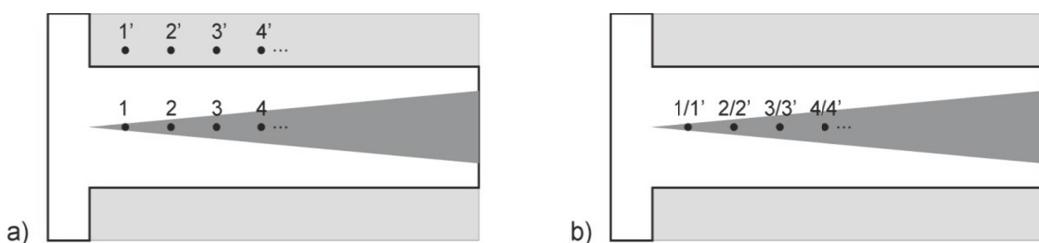


Abb. 3.4: Schema zur Veranschaulichung der differentiellen Messtechnik mit a) örtlicher Variation zwischen Mess- und Referenzwert und b) zeitlichem Versatz zwischen der Aufnahme beider Messwerte.

Hier werden zwei Ansätze für die Wahl des Referenzpunktes verfolgt. Zum einen wird auf einen außerhalb des Kanals liegenden Ort verfahren, und dort der Referenzwert erfasst, zum anderen wird unter Beibehaltung der Position direkt im Anschluss an die Messwerterfassung der Referenzwert aufgenommen. Somit können etwaige Systemschwankungen erfasst werden und durch Differenzbildung eine entsprechende Korrektur der konfokalen Abbildung erfolgen, bzw. bei angepasster Integrationszeit

stationäre Schwankungen im Fluidsystem charakterisiert werden (störungsmodulierte Anpassung). Zu diesem Zweck wurde die Scanroutine entsprechend angepasst. In Abbildung 3.5 ist exemplarisch das aufgenommene Konzentrationsfeld mit und ohne differentielle Messtechnik bei örtlicher Variation vergleichend darstellt.

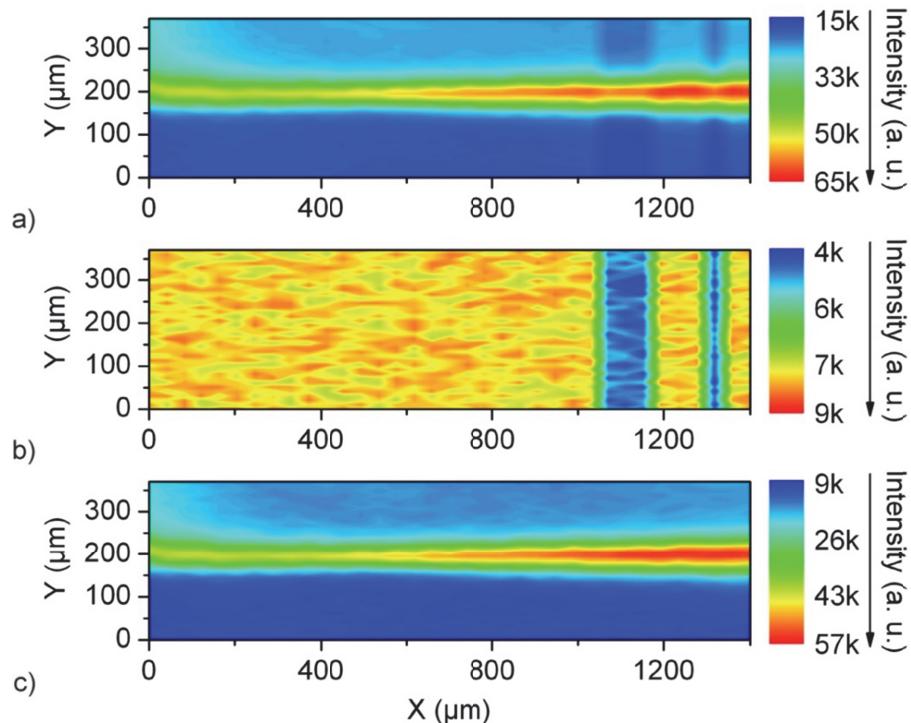


Abb. 3.5: Gegenüberstellung der gemessenen Konzentrationsfelder bei Anwendung der Differenzmessung: a) Konzentrationsfeld mit Störungen, b) gemessenes Referenzfeld u. c) differenzkorrigiertes Konzentrationsfeld.

Eine alternativ angedachte störungsmodulierte Rasterung oder Funktionskorrektur ist hierbei nur dann von Vorteil, wenn diese mit der differentiellen Methode verknüpft wird. Nur im Fall absolut stationärer Störungen kann diese Methode für sich allein ein korrigiertes Konzentrationsfeld liefern (zufällige Schwankungen im System würden hier nicht erfasst).

Fazit:

Aus sukzessiv aufgenommenen Konzentrationsfeldern konnte eine hinreichend gute Stationarität des Systems belegt werden, wobei sich eine hohe Stabilität seitens der erfassten Signalstärke zeigt. Störungen seitens der Anregungsquelle konnten mittels Anwendung der differentiellen Messtechnik ausgeglichen werden. Während sich dieses Verfahren für die Fluoreszenzanalyse gut anwenden lässt, so ist diese Methode aufgrund der damit verbundenen erhöhten Messzeit (zusätzliche Verstellzeit, Aufnahmezeit des Referenzspektrums) nur bedingt für die Raman-Spektroskopie geeignet.

3.1.3 Analyse zur Tiefenhomogenisierung

Um die zweidimensionale Auswertung von Konzentrationsprofilen sicherzustellen, ist die Arbeitshypothese homogener Profile in vertikaler Richtung mittels Simulationsrechnungen (Abb. 3.6) und Messungen (Abb. 3.7b) überprüft worden.

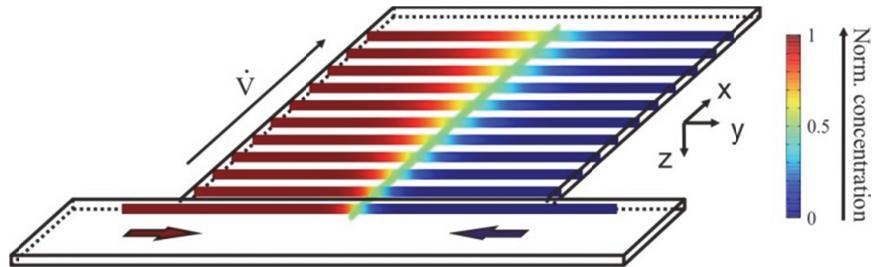


Abb. 3.6: Plot einer Simulationsrechnung, der die Entwicklung der Konzentrationsprofile auf Querschnitten des Mikroflachbettkanals in unterschiedlicher axialer Distanz vom Eingang (unten) in Schritten von $10 \mu\text{m}$ zeigt.

Der dargestellte Plot zeigt die Entwicklung der am Eingang des FMR (im Bild unten) vorgegebenen segregierten Dreieckskonzentrationsprofile in Strömungsrichtung (x) in Schritten von $10 \mu\text{m}$. Aufgrund der kurzen Diffusionswege ist die Konzentration in vertikaler Richtung bereits nach $50 \mu\text{m}$ homogen verteilt.

Experimentell wurde diese Tiefenhomogenisierung durch Aufnahmen konfokaler Schnittebenen (x, y) unterschiedlicher Tiefe (z) validiert (Abb. 3.7). Diese tiefenaufgelöste Analyse wurde für verschiedene Stoffsysteme durchgeführt, wobei die Schrittweite in z -Richtung an die Tiefendiskriminierung angepasst wurde. Exemplarisch sind für die Reaktion CaGreen+CaCl₂ die normierten Konzentrationsprofile quer zur Flussrichtung (y) aus verschiedenen Tiefen (z) bei einer Entfernung zum Einlass von $150 \mu\text{m}$ (x) gegenübergestellt.

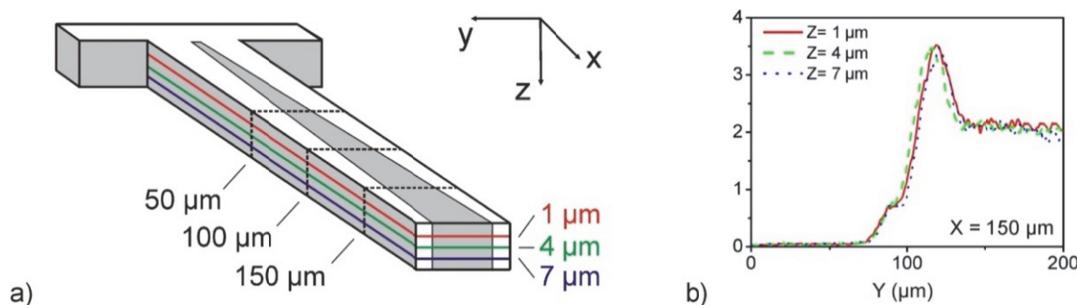


Abb. 3.7: a) Schematische Darstellung zur Erläuterung der geometrischen Verhältnisse für die Tiefenanalyse und b) exemplarische Darstellung der Konzentrationsprofile in unterschiedlichen Tiefen bei $X=150 \mu\text{m}$.

Die kongruente Überlagerung der Profile im Mischkanal konnte hier bereits bei einer Entfernung von 50 µm vom T-Stück nachgewiesen werden. Betrachtet man für eine Tiefe die Entwicklung des Konzentrationsprofils entlang der Flussrichtung (x), erkennt man die zu erwartende Verbreiterung entsprechend des sich ausbreitenden Reaktionskeils. Im Falle einer Tiefenhomogenisierung muss sich ein entsprechendes Verhalten der örtlichen Konzentrationsvariation für unterschiedliche Tiefen (z) ergeben.

Fazit:

Experimentell zeigt sich eine äußerst gute Übereinstimmung der tiefenaufgelösten Konzentrationsprofile für die verschiedenen Entferungen in x-Richtung, womit eine Tiefenhomogenisierung belegt ist. Die Beschränkung auf die horizontalen und axialen sowie die Vernachlässigung der vertikalen Transportmechanismen in der modellbasierten Auswertung ist damit gerechtfertigt.

3.1.4 Modellbasierte Auswertung

Die Auswertung der Konzentrationsprofile erfolgt modellbasiert durch Anpassung der kinetischen Parameter eines auf „first principles“ basierten Modells an die experimentellen Speziesfelder. Aufgrund der stationären Strömung reduziert sich die Modellierung auf die Transportgleichungen für die chemischen Spezies. Für den Fall einer einfachen Reaktion vom Typ $A + B \xrightarrow{k} P$ mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k , können diese mit den Spezies-Konzentrationen c_i , deren Diffusionskoeffizienten D_i und der axialen Geschwindigkeitskomponente $w(x,y)$ analog zu den Gleichungen (1.14) und (1.15) aufgestellt werden:

$$w(z,y) \frac{\partial c_A}{\partial x} = D_A \Delta c_A - kc_A c_B \quad (3.9)$$

$$w(z,y) \frac{\partial c_B}{\partial x} = D_B \Delta c_B - kc_A c_B \quad (3.10)$$

$$w(z,y) \frac{\partial c_P}{\partial x} = D_P \Delta c_P - kc_A c_B \quad (3.11)$$

Dabei wird im Modell angenommen, dass sich die einzelnen Koordinaten x , y und z in folgenden Bereichen aufhalten:

$$0 < x < L \quad (3.12)$$

$$-\frac{b}{2} < y < \frac{b}{2} \quad (3.13)$$

$$-\frac{h}{2} < z < \frac{h}{2} \quad (3.14)$$

Hier bezeichnen h , b , L die Höhe, Breite und Länge des Mischkanals. Die Diffusion entlang der Stromlinien, d.h. in x -Richtung ist vernachlässigbar, so dass gilt:

$$\Delta c_i = \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \quad (3.15)$$

Da die Konzentrationsprofile in guter Näherung unabhängig von der vertikalen Höhe z sind, kann anstelle von $c_i(z,y)$ das Höhenmittel verwendet werden:

$$C_i(y) = \int_{-h/2}^{h/2} c_i(z,y) dx \quad (3.16)$$

Aus den Gleichungen (3.12) bis (3.14) und der Tatsache, dass in y -Richtung in guter Näherung ein „Plug-Flow-Profil“ vorliegt, folgen dann durch Integration über die Höhe die endgültigen Beziehungen. In dimensionsloser Formulierung lauten diese:

$$\frac{\partial c_A^*}{\partial x^*} = \frac{1}{Pe_A} \frac{\partial^2 c_A^*}{\partial y^{*2}} - \frac{b}{L} Da_I c_A^* c_B^* \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial c_B^*}{\partial x^*} = \frac{1}{Pe_B} \frac{\partial^2 c_B^*}{\partial y^{*2}} - \frac{b}{L} Da_I c_A^* c_B^* \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial c_P^*}{\partial x^*} = \frac{1}{Pe_P} \frac{\partial^2 c_P^*}{\partial y^{*2}} - \frac{b}{L} Da_I c_A^* c_B^* \quad (3.19)$$

Hier wurden mit x^* und y^* dimensionslose Koordinaten eingeführt, die folgendermaßen definiert sind:

$$x^* = \frac{x}{b} \quad \text{mit } 0 < x^* < \frac{L}{b} \quad (3.20)$$

$$y^* = \frac{y}{b} \quad \text{mit } -\frac{1}{2} < y^* < \frac{1}{2} \quad (3.21)$$

Zusätzlich wurde hier die Péclet-Zahl Pe_i verwendet, die sich über die Kanalbreite b , den jeweiligen Diffusionskoeffizienten D_i und die Geschwindigkeitskomponente w wie folgt ausdrücken lässt:

$$Pe_i = \frac{bw}{D_i} \quad (3.22)$$

In den Gleichungen (3.17) bis (3.19) wurde hier ebenfalls die Damköhler-Zahl Da_I erster Ordnung eingesetzt, wobei in deren Definition c_{ref} eine Bezugskonzentration darstellt:

$$Da_I = \frac{kc_{ref}L}{w} \quad (3.23)$$

Für diese Gleichungen gelten dabei für die Edukte und das Produkt ($i = A, B, P$) zusätzlich folgende Randbedingungen mit der Einlasskonzentration $c_{i,in}^*$:

$$c_i^* = c_{i,in}^* \quad \text{bei } x^* = 0 \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial c_i^*}{\partial y^*} = 0 \quad \text{bei } y^* = \pm \frac{1}{2} \quad (3.25)$$

Daraus folgt ein System partieller DGL's in nur einer Raumvariablen. Die numerische Lösung des Modells und die Anpassung der Modellparameter erfolgt mittels eines entwickelten Programms, basierend auf dem Software-Tool *Matlab*.

Fazit:

Die Reduzierung auf nur eine Raumvariable erlaubt eine zeitlich effiziente numerische Berechnung und somit die Parameteranpassung durch nichtlineare Regression. Im Falle der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten einer Komponente reduziert sich das Gleichungssystem auf eine Komponentengleichung ohne Reaktionsterm.

3.2 Prinzipielle Validierung, Komplexierung von Ca^{2+}

Um das Ziel der prinzipiellen Validierung der FMR-Methode zu erreichen, wurde zunächst auf die Stoffsystemanforderung der Eignung als Modell für Chemisorptionsprozesse verzichtet. Dadurch sind Reaktionssysteme einsetzbar, die einfachen Mechanismen folgen. Ein solches ist der Nachweis von Ca^{2+} Ionen in wässrigen Lösungen. Eine Reaktion mit Fluorophoren (z.B. Fluo-4, Calcium-Green) ermöglicht die Quantifizierung mittels laserinduzierter Fluoreszenz. Die Struktur von Fluo-4 ist in Abbildung 3.8a dargestellt. Die betrachtete Reaktion ist die Komplexierung von Calcium durch Fluo-4 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Fluo-4} \rightarrow$

[Ca-Fluo-4]), woraus bei entsprechender Anregung eine Fluoreszenz resultiert. Das Absorptionsmaximum von Fluo-4 liegt bei 494 nm und die Fluoreszenzwellenlänge bei 516 nm. Die Anregung des Fluo-4/Ca²⁺-Komplexes erfolgte für die durchgeführten Analysen bei einer Wellenlänge von 473 nm, welche noch hinreichend in der Absorptionsbande von Fluo-4 liegt (42% des Absorptionsmaximums). Für die Kalibrierung von Fluoreszenzintensität und Stoffkonzentration wurde eine Reihe mit unterschiedlicher Fluo4-Konzentration im Mikroreaktor konfokal vermessen.

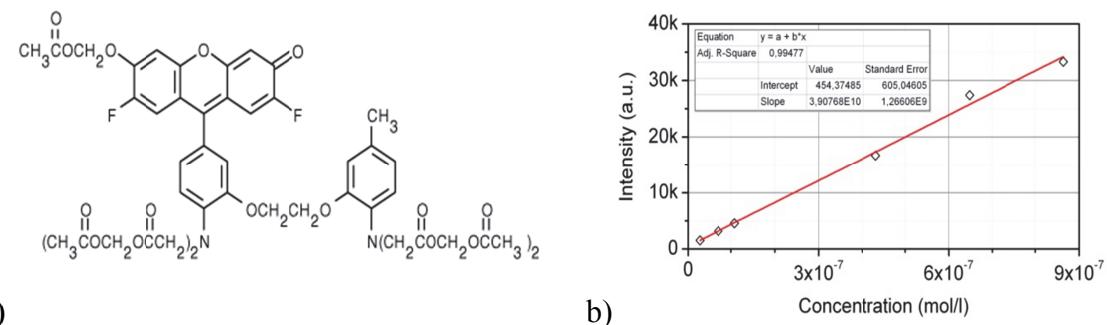


Abb. 3.8: a) Struktur von Fluo-4 und b) Kalibrierungskurve: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Stoffkonzentration.

Wie in Abbildung 3.8b gezeigt, ergibt sich im relevanten Konzentrationsbereich ein linearer Zusammenhang zwischen Fluo-4-Konzentration und Fluoreszenzintensität. Dabei ist in dem Diagramm, wie auch in einigen folgenden eine tabellarische Übersicht eingefügt, in der die angefittete Funktion mit ihren Parametern und der Güte der Anpassung angegeben ist. Basierend auf diesem funktionalen Zusammenhang werden der aufgenommenen örtlichen Intensitätsverteilung die entsprechenden Konzentrationsfelder zugeordnet. Beachtet werden muss hier die pH-Wert-Abhängigkeit der Fluoreszenz, so dass zur Stabilisierung des pH-Wertes um 7 der Puffer Tris(hydroxymethyl)-aminomethan eingesetzt wurde.

Fazit:

Bei dieser einfachen Kalibrierung wird die Rückreaktion vernachlässigt, was aber, wie Experimente zeigen, unzulässig ist. Somit erfolgte eine konzentrationsspezifische Kalibrierung unter Berücksichtigung der Ausgangskonzentration von Ca²⁺ Ionen, die in der wässrigen Lösung bereits vorliegen.

3.3 „Quench“-Prozesse bei der Oxidation

Viele relevante chemische Prozesse beinhalten die Absorption aus einer Gasphase in die Flüssigphase, wobei die Zeitskala für den physikalischen Stoffübergang aus der Gasphase in Flüssigkeit im Bereich von Zehntel- bis Hundertstelsekunden liegt. Zur Aufklärung der lokalen Beeinflussung des Stoffübergangs durch eine konsekutive Flüssigphasenreaktion im gleichen Zeitskalenbereich bedarf es der Kenntnis der inhärenten, lokal gültigen Kinetik. Aus Gründen der vorteilhaften Detektierbarkeit wird hierbei oft Sauerstoff eingesetzt. Da zudem Oxidationsprozesse in Industrie und Gewerbe einen besonderen Stellenwert einnehmen, soll ein Modellprozess auf der Oxidation basieren. Im Folgenden werden hier das Quenching der Fluoreszenz von Ruthenium und die Reaktion von Luftsauerstoff mit Cu(I)-Lösungen als Prototypprozesse diskutiert.

Prototyp-Prozess: Quenching der Fluoreszenz von Ruthenium

Die Bestimmung der Konzentration des gelösten Sauerstoffs erfolgt durch Ausnutzen seiner quenchenden Wirkung auf das Fluorophor Ruthenium, wobei es sich hier um ein so genanntes On/Off-System handelt. Das prinzipielle Verhalten der Fluoreszenz des Ruthenium-Komplexes bei dynamischem Quenching mittels Sauerstoff wurde durch entsprechende Messungen näher untersucht. So konnten durch Messungen am Spektralphotometer die prinzipielle Abnahme der Fluoreszenz bei Sauerstoffzufuhr (Abb. 3.9a) und durch weiterführende Untersuchungen die Konzentrationsabhängigkeit gezeigt werden (Abb. 3.9b).

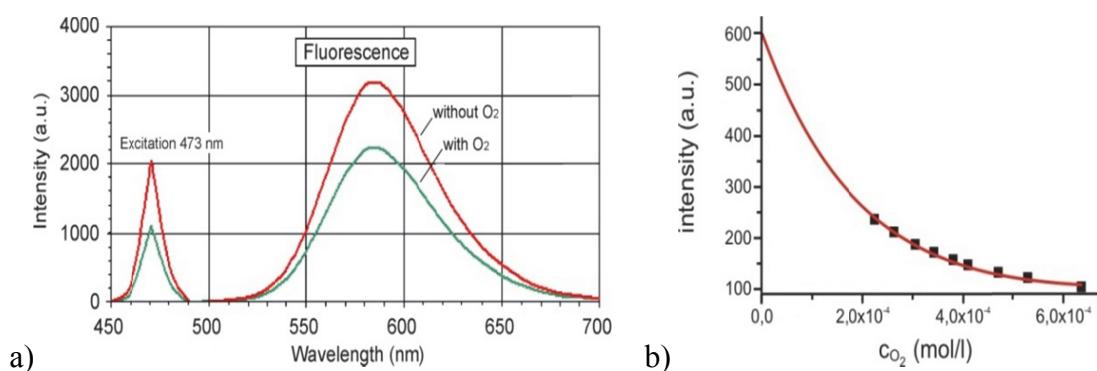


Abb. 3.9: a) Fluoreszenzspektren des Ru-Komplexes (unbegast u. O₂-begast) und b) Graph der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der O₂-Konzentration.

Um eine definierte Zuordnung der Fluoreszenz zur Ru-Komplezkonzentration zu erhalten, wurde anhand einer Konzentrationsreihe (Komplezkonzentrationen von $9,63 \cdot 10^{-4}$ mol/l bis $9,71 \cdot 10^{-8}$ mol/l) eine Kalibrierung im FMR vorgenommen (Abb. 3.10). Dabei wurden, um den Einfluss von Sauerstoff zu eliminieren, den Lösungen Natriumsulfit ($2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und katalytische Mengen von Kupfer(2⁺) zugegeben.

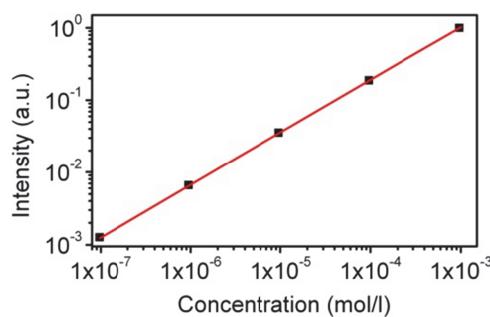


Abb. 3.10: Kalibrierungsfunktion: Normierte Fluoreszenzintensität versus Komplezkonzentration (doppelt logarithmischer Darstellung).

Exemplarisch soll hier das diffusive Verhalten des Ruthenium-Komplexes Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)-ruthenium-(II)-hydrat aufgezeigt werden (keine Reaktion). Die Beschickung des Reaktors erfolgte durch zwei Lösungen: Zulauf A mit Ruthenium-Komplex ($2,53 \cdot 10^{-2}$ mol/l) u. Natriumsulfit ($2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und Zulauf B mit Natriumsulfit ($2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Die in Abbildung 3.11 dargestellten konfokalen Aufnahmen basieren auf der Fluoreszenz des Rutheniums, wobei der Volumenstrom von $0,2 \mu\text{l}/\text{min}$ bis zu $1,0 \mu\text{l}/\text{min}$ variiert wurde.

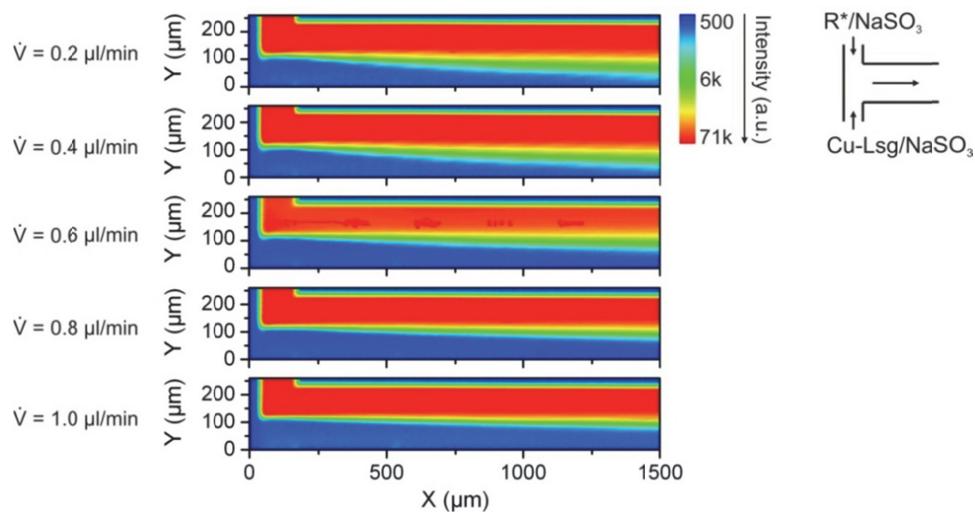


Abb. 3.11: Konfokale Aufnahmen der örtlich variierenden Fluoreszenz aufgrund der Diffusion des Ruthenium-Komplexes im FMR für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten. Zulauf A: Ruthenium-Komplex + NaSO₃ (Verhältnis 1:5), Zulauf B: Cu-Lösung + NaSO₃ (Verhältnis 1:5). Die Schrittweiten betrugen in beiden Richtungen $5 \mu\text{m}$.

Die Anregung der Fluoreszenz des Ruthenium-Komplexes erfolgte bei 473 nm. Bei einer Integrationszeit von 100 ms pro Punkt wurde jeweils der gleiche Scansbereich von $1500 \mu\text{m} \times 260 \mu\text{m}$ (Tiefe = $2 \mu\text{m}$) abgerastert. Wie man erkennt, diffundiert der Ruthenium-Komplex auf die andere Seite. Auf beiden Seiten liegt SO₃²⁻ in gleicher Konzentration vor.

Den Volumenströmen entsprechend bilden sich die Diffusionskeile unterschiedlich stark aus. Der Diffusionskoeffizient wurde basierend auf den experimentell ermittelten Konzentrationsfeldern und den jeweiligen Parametern (Konzentrationen, Flussgeschwindigkeit) durch Anpassung zu $D_{R^*} = (2,02 \pm 0,13) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ermittelt.

Fazit:

Die LIF-Bestimmung von gelöstem Sauerstoff mittels Ruthenium ist etabliert worden, aber aufgrund der Absorption des gebildeten Cu(II) im gleichen Wellenlängenbereich der Fluoreszenz ist die Messung gestört und nicht belastbar. Die Untersuchung der Cu(I) Oxidation allein auf Basis der Bestimmung des Konzentrationsverlaufs des gelösten Sauerstoffs mittels Ruthenium ließ sich nicht realisieren, da das Oxidationsprodukt Cu(II) im Wellenlängenbereich der Emissionsbanden des Rutheniums absorbiert.

Chemisorptions-Prototyp: Sauerstoff/Kupfer-Ligandenkomplex

Die Reaktion von Luftsauerstoff mit Cu(I)-Lösungen als Prototypprozess scheint prinzipiell geeignet: 1.) Die Zeitkonstante der Reaktion in salzsaurer Lösung liegt im interessierenden Bereich bzw. ist durch die Konzentrationsniveaus der Reaktanden auf diesen einstellbar und 2.) Der Mechanismus ist bekannt u. lässt sich als Reaktion 1. Ordnung sowohl in Sauerstoff als auch in Kupfer verstehen. In wässriger salzsaurer Lösung liegen die Kupfer(I)-Ionen als aquo/chloro-Komplexe vor, die nur eine äußerst geringe Fluoreszenz zeigen. Mittels Austausch dieser Liganden durch fluoreszierende organische Liganden L und des Wassers durch ein organisches Lösungsmittel wird das System für die laserinduzierte Fluoreszenz zugänglich. Durch Oxidation erfolgt ein Übergang der fluoreszierenden, diamagnetischen $[\text{Cu}^+ \text{ L}]^+$ -Verbindung in eine paramagnetische Cu^{2+} -Verbindung, wodurch die Fluoreszenz gequenched wird (Abb. 3.12).

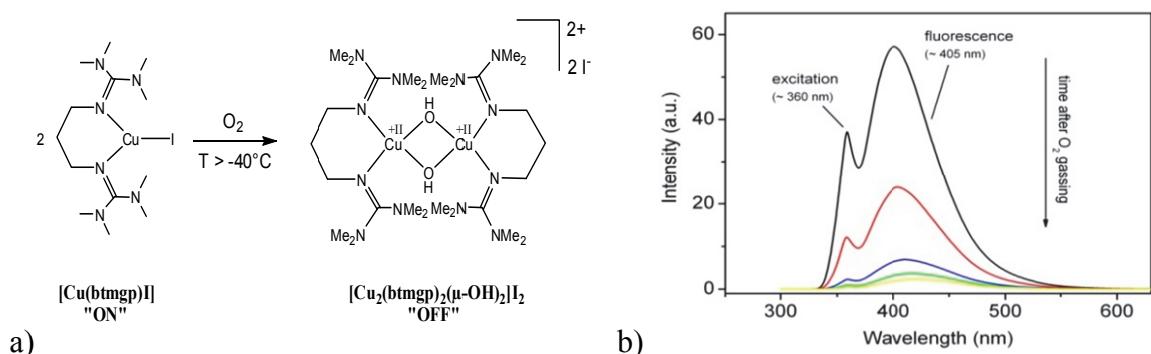
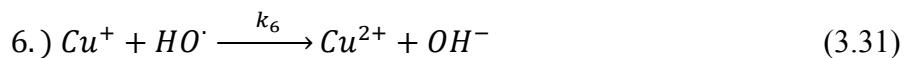
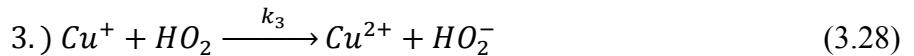
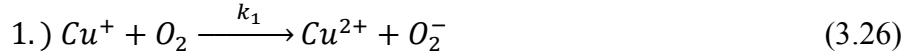
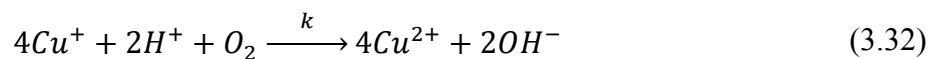


Abb. 3.12: a) Darstellung zur Erläuterung der Reaktion von $[\text{Cu}(\text{btmgp})\text{I}]$ mit Sauerstoff zu einem Bis(μ -hydroxo)-dikupfer(II)komplex. b) Aufgenommenes Fluoreszenzspektren für verschiedene O_2 -Begasungszeiten.

Die einzelnen Reaktionsschritte sind dabei folgende [Her05]:



Die Summe dieser Reaktionsschritte ergibt sich dann zu:



Anhand dieser Gleichungen kann die Verbrauchsrate von Kupfer (Cu^+) über das Auftreten dieses Eduktes bestimmt werden zu:

$$\frac{dc_{Cu^+}}{dt} = -(r_1 + r_3 + r_5 + r_6) \quad (3.33)$$

Wird nun die Annahme einer Quasistationarität gemacht, so folgt für die Raten der kurzlebigen Zwischenprodukte:

$$r_1 = r_3 = r_5 = r_6 \quad (3.34)$$

Daraus kann in Anwendung auf Gleichung (3.33) für das Kupfer folgendes kinetisches Zeitgesetz 1. Ordnung erhalten werden:

$$\frac{dc_{Cu^+}}{dt} = -4k_1 c_{Cu^+} c_{O_2} \quad (3.35)$$

Analog ergibt sich für den Sauerstoff:

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = -k_1 c_{Cu^+} c_{O_2} \quad (3.36)$$

Das Ausschalten der Fluoreszenz wird mittels Kalibrierung zur Quantifizierung der Cu⁺-Konzentration herangezogen. Es wurden Kupfer(I)-Ligandensysteme synthetisiert (S. Herres-Pawlis, AK Henkel) und mittels vorgelöstem Sauerstoff in Acetonitril bei 20° C oxidiert (unter Ausschluss von Sauerstoff aus der Umgebungsluft). Die Synthesierung des Kupferkomplexes [Cu(btmgp)I] erfolgte mittels Reaktion von Cu(I) (19 mg, 1 mmol) und Bis-tetramethylguanidinpropan-Ligand (btmgp, 29 mg, 1 mmol) in 5 ml Acetonitril. Diese Stammlösung wurde zehnfach verdünnt, um eine Konzentrationsreihe von 2·10⁻³ mol/l bis 2·10⁻⁸ mol/l zu erhalten.

Die ermittelte Kalibrierungsfunktion, welche die Abhängigkeit der integralen Fluoreszenzintensität zur Konzentration der Kupfer(I)-Spezies zeigt, ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

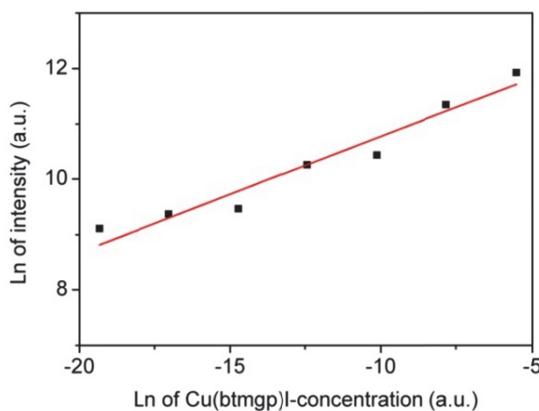


Abb. 3.13: Kalibrierungsfunktion: Abhängigkeit der integralen Fluoreszenzintensität von der [Cu(btmgp)I]-Konzentration im Bereich von 4 x 10⁻⁹ mol/l bis 4 x 10⁻³ mol/l.

Für den kompletten Konzentrationsbereich der Verdünnungsreihe des Kupferkomplexes konnte das zugehörige Fluoreszenzsignal detektiert werden. Es zeigte sich dabei prinzipiell ein exponentieller Zusammenhang.

Des Weiteren wurde der Verlauf der Fluoreszenzintensität des [Cu(btmgp)I] nach Begasung für verschiedene Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit analysiert. Der sich ergebende Verlauf ist in Abbildung 3.14a exemplarisch für eine Cu(btmgp)I-Konzentration von 2·10⁻⁴ mol/l dargestellt. Für die verschiedenen Konzentrationen findet sich in Abbildung 3.14b eine entsprechende Darstellung, wobei hier die normierten Fluoreszenzintensitäten logarithmisch über die Zeit aufgetragen sind.

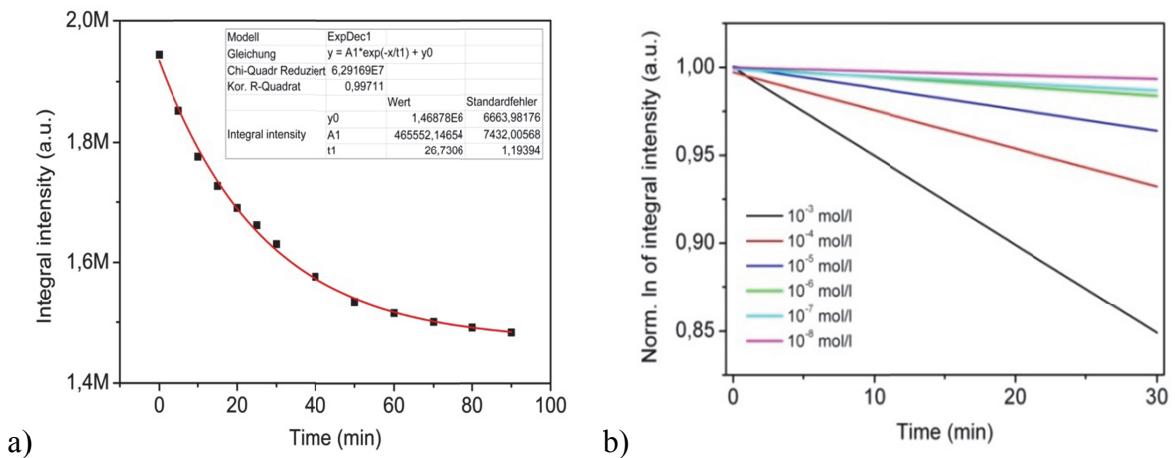


Abb. 3.14: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität nach einmaliger Begasung a) bei einer Konzentration für Cu(btmp)I von $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l und b) für versch. Konzentrationen in Form der normierten logarithmischen Intensität.

Somit ergeben sich hier Geraden, deren Steigungen die Intensitätsänderung pro Zeitintervall (Änderungsrate) angeben. Es resultiert ein funktionaler Zusammenhang zwischen der zeitlichen Intensitätsänderung und der Ausgangsstoffkonzentration in Form einer Exponentialfunktion (Abb. 3.15).

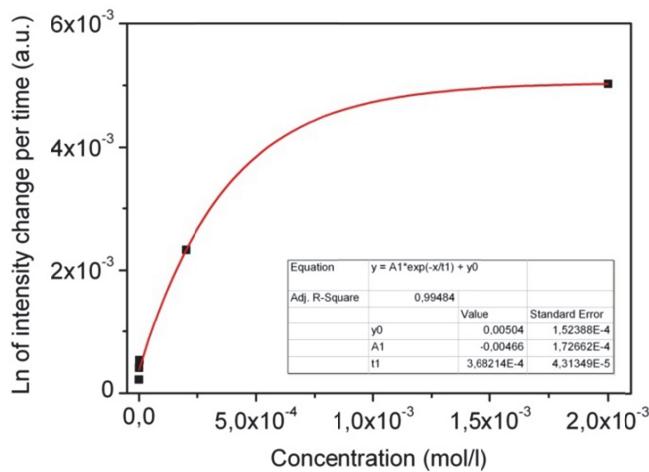


Abb. 3.15: Zeitliche Intensitätsänderung der Fluoreszenz in Abhängigkeit der Anfangskonzentration von [Cu(btmp)I].

Fazit:

Mittels organischer Liganden waren die Cu(I) Komplexe zwar ausreichend LIF aktiv, doch sehr instabil gegenüber Spuren von Sauerstoff, so dass eine sichere technische Handhabung mit vertretbarem Aufwand (Schutzgasatmosphäre) nicht realisierbar ist. Die

[Cu(btmp)]-Komplexe wurden in ihren spektroskopischen Eigenschaften eingehend untersucht und ihre prinzipielle Eignung als Modell-Oxidationsprozesses gezeigt.

3.4 Spektroskopische Analyse mittels μ -Raman

3.4.1 Veresterungsreaktion von Essigsäure und Ethanol

Hier wurde für die Aufstellung eines Prototyp-Prozesses von Ramanmessungen an Mikroreaktoren die Reaktion von Essigsäure und Ethanol zu Ethylacetat untersucht. Gründe hierfür sind der einfache Reaktionsverlauf, bei dem keine Nebenreaktionen auftreten und die Kenntnis der Reaktionskinetiken [Gla62] [FHZ03]. Als Katalysator für diese Reaktion wurde Schwefelsäure (H_2SO_4) verwendet. Die Reaktionsgleichung ergibt sich wie folgt:



Hier handelt es sich um eine reversible Reaktion 2. Ordnung, deren Reaktionsrate v_{hin} sich mit der Reaktionskonstante K_{hin} sowie den entsprechenden Eduktkonzentrationen des Ethanols ($c_{Ethanol}$) und der Essigsäure (c_{Essig}) gemäß Gleichung (1.12) wie folgt bestimmen lässt:

$$v_{hin} = K_{hin} c_{Ethanol} c_{Essig} \quad (3.27)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten lässt sich dabei über die Arrhenius-Gleichung mit der Aktivierungsenergie E_A , der universellen Gaskonstante R und der Temperatur T beschreiben:

$$K_{hin} = K_{hin,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.28)$$

Analog zur Hinreaktion lässt sich für die Rückreaktion (Hydrolyse) mit der Reaktionskonstante $K_{rück}$ und den Konzentrationen c_{Ethyl} , c_{Wasser} des Ethylacetates und des Wassers die Gleichung für die Reaktionsrate $v_{rück}$ aufstellen:

$$v_{rück} = K_{rück} c_{Ethyl} c_{Wasser} \quad (3.29)$$

Über das Verhältnis der beiden Reaktionskonstanten lässt sich eine Gleichgewichtskonstante K_{GG} definieren:

$$K_{GG} = \frac{K_{\text{rück}}}{K_{\text{hin}}} = \frac{c_{\text{Ethyl}} c_{\text{Wasser}}}{c_{\text{Ethanol}} c_{\text{Essig}}} \quad (3.30)$$

Des Weiteren lässt sich über die Relation zwischen der Momentankonzentration und der Ausgangskonzentration des Ethylacetats $c_{\text{Ethyl},0}$ der Umsatz U bestimmen:

$$U = 1 - \frac{c_{\text{Ethyl}}}{c_{\text{Ethyl},0}} \quad (3.31)$$

Daraus folgt für die umgesetzte Menge des Eduktes:

$$\Delta c_{\text{Ethyl}} = U \cdot c_{\text{Ethyl},0} \quad (3.32)$$

Da bei der Reaktion das Ethanol mit der Essigsäure reagiert, sind die Umsätze beider Stoffe identisch. Ebenso werden gemäß der Reaktionsgleichung zu gleichen Teilen Ethylacetat und Wasser gebildet. Somit können die Stoffmengen der jeweiligen Produkte auf die umgesetzte Menge des Ethanols zurückgeführt werden, wodurch sich die Gleichgewichtskonstante folgendermaßen ausdrücken lässt:

$$K_{GG} = \frac{c_{\text{Ethyl}} c_{\text{Wasser}}}{c_{\text{Ethanol}} c_{\text{Essig}}} = \frac{(U \cdot c_{\text{Ethanol},0})(U \cdot c_{\text{Ethanol},0})}{((1-U)c_{\text{Ethanol},0})(c_{\text{Essig}} - U \cdot c_{\text{Ethanol},0})} \quad (3.33)$$

Es lassen sich somit über den Umsatz Modelle bilden, die den Konzentrationsverlauf quer zur Strömungsrichtung abbilden. In nachfolgender Abbildung 3.16 sind die Verläufe der Konzentrationen für die Veresterungsreaktion gezeigt (Essigsäure, Ethanol, Ethylacetat).

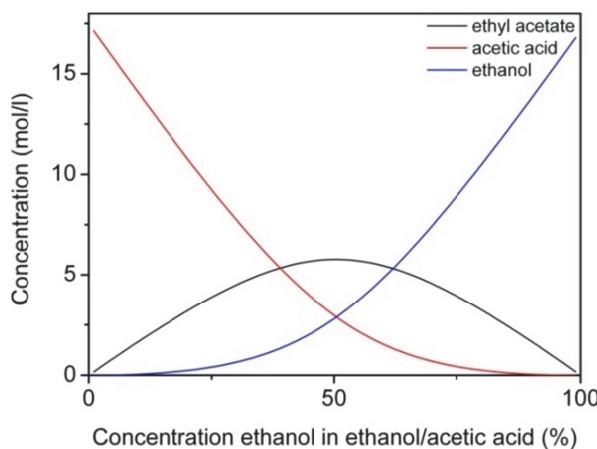


Abb. 3.16: Diagramm der Konzentrationsverläufe für Ethanol, Essigsäure und Ethylacetat als Funktion der Ethanolkonzentration.

Zunächst wurden Ramanspektren für die beiden Edukte aufgenommen, um eindeutige Linien für die jeweiligen Stoffe zu identifizieren, anhand derer die weitere Auswertung erfolgen soll. Übersichtsspektren der Essigsäure und des Ethanols finden sich in Abb. 3.17.

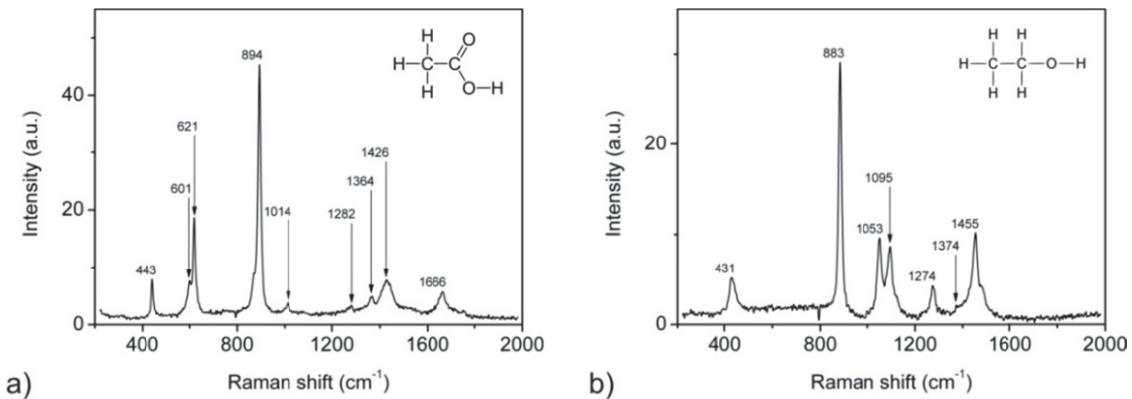


Abb. 3.17: Ramanspektren a) der Essigsäure und b) des Ethanols (Integrationszeit: 1s, Mittelungszahl: 1800, Leistungsdichte: $6,37 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$)

In den Spektren sind eindeutige Linien für die Essigsäure bei 443 cm^{-1} , 601 cm^{-1} , 621 cm^{-1} , 894 cm^{-1} , 1014 cm^{-1} , 1282 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} , 1426 cm^{-1} und 1666 cm^{-1} sowie für das Ethanol bei 431 cm^{-1} , 883 cm^{-1} , 1053 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} und 1455 cm^{-1} auszumachen, die im Rahmen der Messgenauigkeit mit den entsprechenden Literaturwerten übereinstimmen [WL91], [LC90], [Kri61]. Anhand des großen Kontrastes mit dem Untergrund können hier das Ramansignal der Essigsäure bei 894 cm^{-1} und das des Ethanols bei 883 cm^{-1} für die Abbildung des Konzentrationsfeldes herangezogen werden. Des Weiteren wurden Spektren von Ethylacetat und dem Produkt einer Reaktion von Essigsäure und Ethanol (Verhältnis 1:1) mit Schwefelsäure als Katalysator vermessen und miteinander verglichen. Die Gegenüberstellung dieser beiden Raman-spektroskopisch vermessenen Übersichtsspektren findet sich in Abbildung 3.18.

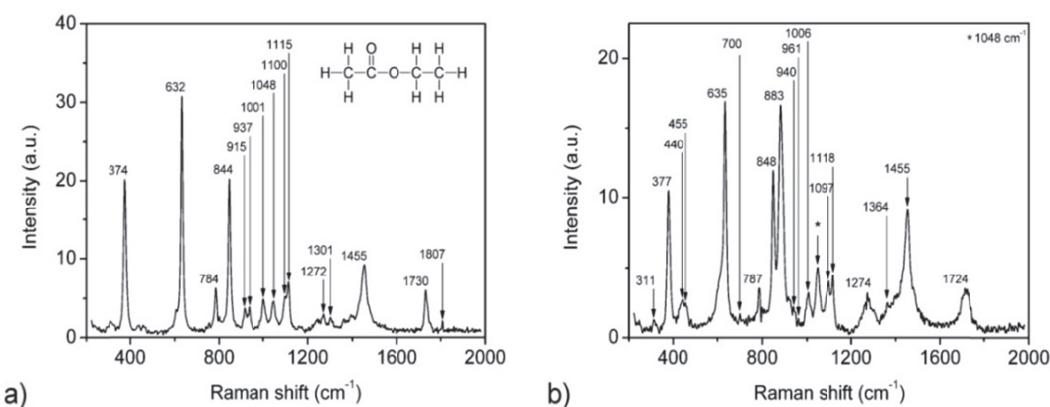


Abb. 3.18: Ramanspektren von a) Ethylacetat und b) dem Produkt aus Essigsäure und Ethanol (gleiches Mengenverhältnis) und H_2SO_4 als Katalysator (Integrationszeit: 1s, Mittelungszahl: 1800, Leistungsdichte: $6,37 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$)

Neben den gemeinsamen Banden beider Stoffe, die in Tab 3.3 tabellarisch gegenübergestellt sind, treten beim Reaktionsprodukt noch weitere Linien auf, die sich teilweise den Edukten zuordnen lassen. Unter Berücksichtigung der spektralen Auflösung von 3 cm^{-1} sind hier vier Ramansignale enthalten, die sich mit denen des Ethanols identifizieren lassen (1048 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1272 cm^{-1} , 1455 cm^{-1}).

Fazit:

Für die Abbildung der Konzentrationsfelder sind hier aufgrund des hohen Intensitätskontrastes und ihrer eindeutigen Zuordnung zum Ethylacetat die Linien bei 374 cm^{-1} , 632 cm^{-1} und 844 cm^{-1} geeignet. In Tabelle 3.3 sind die vergleichbaren Wellenzahlen beider Stoffe gegenübergestellt, wobei hier die spektrale Auflösung des Raman-Setups berücksichtigt wurde.

Schwingungsmodus	$\nu_{\text{Ethylacetat}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Reaktionsprodukt}} \text{ cm}^{-1}$
$\delta \text{ CCO}$	374	377
$\pi_i \text{ C=O}$	632	635
$\delta \text{ OCO}$	784	787
$\nu \text{ C-C}$	844	848
$\nu \text{ C-C}$	937	940
$\nu \text{ C-C}$	1001	1006
$\delta r \text{ CH}_3, \pi \text{ CH}_2$	1100	1097
$\nu \text{ O-C}$	1115	1118
$\delta t \text{ CH}_2$	1272	1274
$\delta_{as} \text{ CH}_3$	1455	1455
$\nu \text{ C-O}$	1730	1724

Tab. 3.3: Vergleich der Ramanmoden von Ethylacetat und dem Produkt der Veresterungsreaktion von Essigsäure und Ethanol mit dem Katalysator Schwefelsäure (δ : Deformationsschwingung, π_i : Scherschwingung in einer Ebene, δr : „Schaukelschwingung“, ν : Stretschwingschwingung, π : Scherschwingung, δt : Drehschwingung, δ_{as} : asymmetrische Drehschwingung) [MKS87] [Nee64].

Kalibrierungsfunktion bei der Veresterungsreaktion

Aufgrund der Überlagerung der Spektren des Ethylacetates und des Ethanols wurde eine Kalibrierung hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit des Ethylacetats zur jeweils vorliegenden Ethanolkonzentration durchgeführt, um so direkt aus der Konzentrationsverteilung des Ethylacetates die jeweils vorliegenden Konzentrationen des Ethanols

ermitteln zu können. In Abbildung 3.19 sind die Ergebnisse dieser Kalibrierung für die Ethylacetat-Phononen bei 374 cm^{-1} , 635 cm^{-1} , 790 cm^{-1} und 848 cm^{-1} dargestellt.

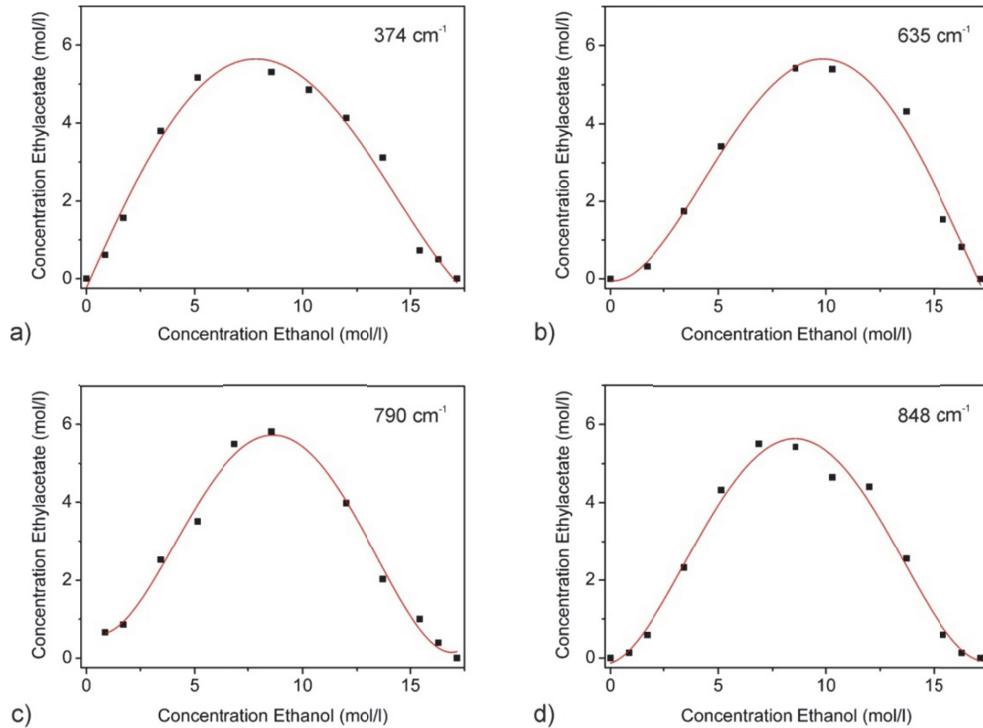


Abb. 3.19: Kalibrierkurven für die Konzentrationen des umgesetzten Ethylacetats in Abhängigkeit der Ethanolkonzentration, ausgewertet für die Linien bei a) 374 cm^{-1} , b) 635 cm^{-1} , c) 790 cm^{-1} und d) 848 cm^{-1} .

Über das Fitten der Messwerte konnte so ein polynomischer Zusammenhang vierten Grades zwischen den beiden Konzentrationen ermittelt werden, der eine lokale Bestimmung der Ethanolkonzentrationen im Reaktionsbereich erlaubt. Im Einzelnen lauten die Zusammenhänge:

$$c_{Ethyl,374} = 3,21 \cdot 10^{-4} \cdot c_{Eth}^4 - 0,0089 \cdot c_{Eth}^3 - 0,0154 \cdot c_{Eth}^2 + 1,2632 \cdot c_{Eth} - 0,2352 \quad (3.34)$$

$$c_{Ethyl,635} = 5,66 \cdot 10^{-4} \cdot c_{Eth}^4 - 0,0237 \cdot c_{Eth}^3 + 0,2449 \cdot c_{Eth}^2 - 0,0669 \cdot c_{Eth} - 0,0453 \quad (3.35)$$

$$c_{Ethyl,790} = 1,23 \cdot 10^{-3} \cdot c_{Eth}^4 - 0,0428 \cdot c_{Eth}^3 + 0,3979 \cdot c_{Eth}^2 - 0,4596 \cdot c_{Eth} + 0,7572 \quad (3.36)$$

$$c_{Ethyl,848} = 9,60 \cdot 10^{-4} \cdot c_{Eth}^4 - 0,0327 \cdot c_{Eth}^3 + 0,2697 \cdot c_{Eth}^2 + 0,1642 \cdot c_{Eth} - 0,1328 \quad (3.37)$$

Für die Visualisierung des im Mikroreaktor vorliegenden Konzentrationsfeldes musste zuvor eine Kalibrierung hinsichtlich der gemessenen Intensitäten erfolgen. Dazu wurden die Intensitäten der Ethanol-Linie bei 883 cm^{-1} für unterschiedliche Konzentrationen aufgenommen und gegenüber diesen aufgetragen (Abb. 3.20).

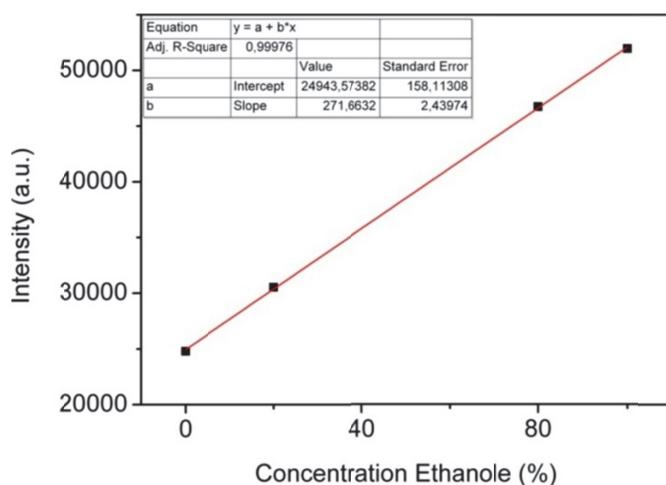


Abb. 3.20: Kalibrierkurve der Intensität als Funktion der Ethanolkonzentration

Fazit:

Der lineare Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration, der aus dem Anfitten einer Funktion an die Messwerte hervorgeht, lässt den Rückschluss zu, dass die Abbildung der Intensitätsverteilung im Mikrokanal bis auf einen Umrechnungsfaktor dem Konzentrationsfeld entspricht.

3.4.2 Modellreaktion von H₂O/D₂O

Zur Vorcharakterisierung von Reaktionsprozessen im Mikroreaktor mit Sauerstoff wurde die Reaktion von Wasser (H₂O) und Deuteriumoxid (D₂O) zu HOD untersucht, die sich mit folgender Gleichung ausdrücken lässt:



Dazu wurden zunächst die jeweiligen Spektren aufgenommen, um Aussagen über die Unterscheidbarkeit der charakteristischen Raman-Signale zu treffen. Abbildung 3.21 zeigt die aufgenommenen Ramanspektren für die Edukte Wasser und Deuteriumoxid.

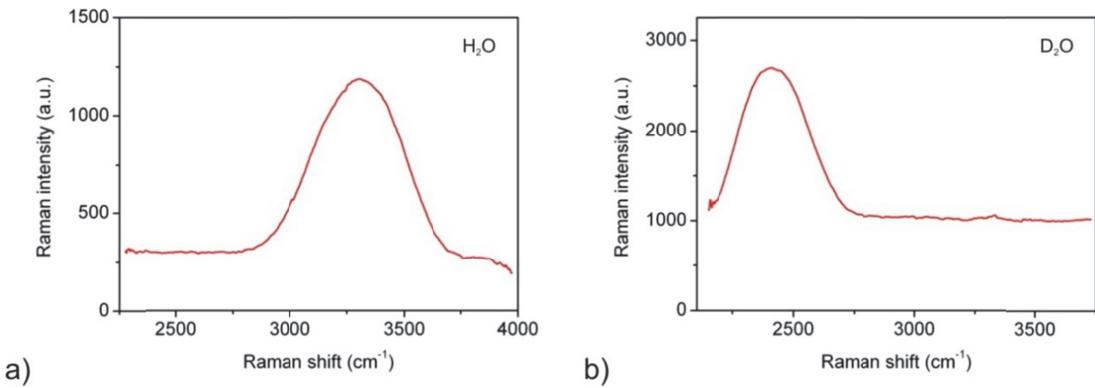


Abb. 3.21: Ramanspektren von a) destilliertem Wassers und b) Deuteriumoxid.

Das Spektrum des Wassers weist ein charakteristisches Maximum bei etwa 3400 cm^{-1} auf, das sich ohne Weiteres von dem des Deuteriumoxids bei 2400 cm^{-1} unterscheiden lässt. und in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten ist [SS+08].

Das Ergebnis der Simulation als 3D-Näherung findet sich nun in den folgenden Abbildungen. Das mathematische Modell basiert auf der inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichung sowie den Konvektions- und Diffusionsgleichungen. Hierfür wurden aus der entsprechenden Reaktionsgleichung die Differentialgleichung für die Edukte (H_2O , D_2O) und das Produkt (2 HOD) abgeleitet.

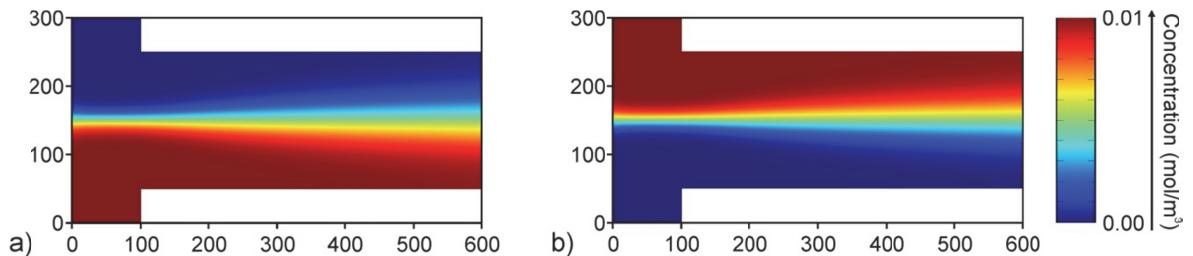


Abb. 3.22: Simulationsergebnisse: Konzentrationsfelder der Edukte a) H_2O und b) D_2O .

Für das Reaktionsprodukt HOD ergibt sich das nachfolgend dargestellte Konzentrationsfeld (Abb. 3.23).

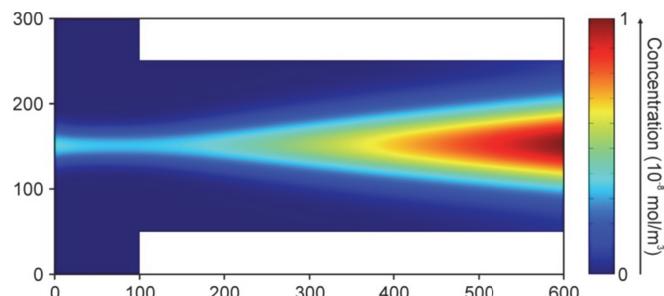


Abb. 3.23: Simulationsergebnis: Konzentrationsfeld Produkt

Zugrunde gelegt sind dabei die Gleichgewichtskonstante ($K=3,88$), die jeweiligen Diffusionskoeffizienten ($D_{D_2O} = 4,00 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{H_2O} = 4,92 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$), Materialkonstanten (Viskosität, Dichte) und die reaktorspezifischen Kenngrößen (inklusive Flussgeschwindigkeit).

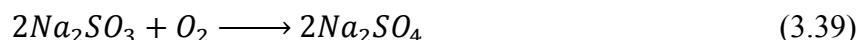
Fazit:

Die prinzipielle Eignung des Stoffsystems H_2O/D_2O für die Analyse im Flachbett-Mikroreaktor konnte gezeigt und durch entsprechende Simulationen bestätigt werden.

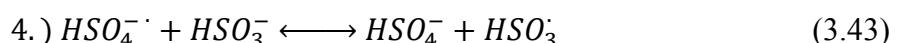
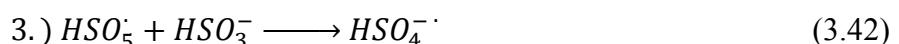
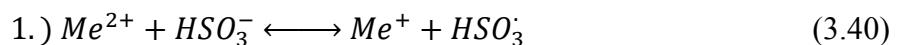
3.4.3 Sulfitoxidation von Natriumsulfit

Als Prototypoprozess für eine Oxidationsreaktion wurde die katalysierte Sulfitoxidation von Natriumsulfit (Na_2SO_3) hin zu Natriumsulfat (Na_2SO_4) untersucht, die zu den am häufigsten untersuchten Prozessen für die Chemisorption gehört. Hier werden verschiedene Katalysatoren, wie beispielsweise Kupferionen [KP+08], Eisenionen [TE+06], Manganionen [BY+07] und Silberionen [SS+07] eingesetzt sowie auch organische Säuren [WZ08] oder Alkohole [WM+09]. Die angegebenen Reaktionsmechanismen sind radikalischer Natur und laufen über mehrere Stufen. Aus dieser Komplexität resultiert die Widersprüchlichkeit der kinetischen Daten, wobei aber Einmütigkeit über die Radikalprozesse besteht. Da oft auch nur integrale Messungen durchgeführt wurden, könnte gerade die FMR-Methode Klarheit schaffen.

Im Allgemeinen wird die Oxidationsgleichung von Natriumsulfit folgendermaßen beschrieben:



Im Folgenden soll folgender Mechanismus angenommen werden:



Analysen und Voruntersuchungen an der Blasensäule (AG Schlüter, Uni Bremen) zeigten, dass die Beeinflussung der Sauerstoffabsorption in wässriger Lösung durch Sulfit mittels laserinduzierter Fluoreszenz erfassbar ist. Für die Zugänglichkeit der Fluoreszenz wird Ruthenium als Sauerstoffsensor verwendet, der gleichzeitig eine katalytische Wirkung besitzt. In diesem Zusammenhang wurden in Kooperation mit dem AK von Prof. Warnecke entsprechende Messungen zur Vorcharakterisierung an einem Batch-Reaktor (Stirred-tank reactor, STR) durchgeführt, wobei eine direkte Sauerstoffmessung mittels LDO-Sonde (Luminescent Dissolved Oxygen) erfolgte (Abb. 3.24).

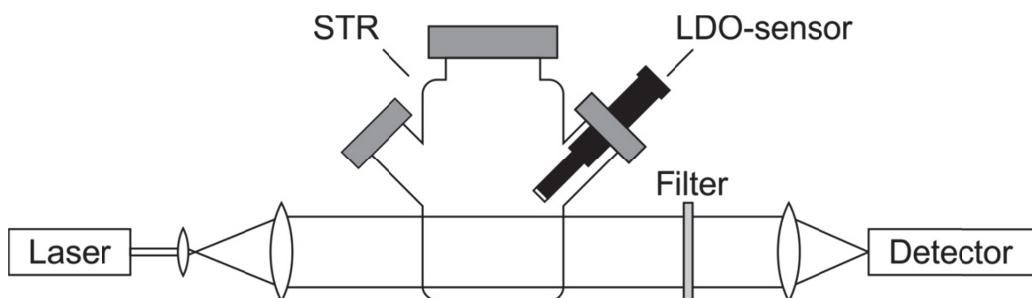


Abb. 3.24: Schematische Darstellung zum Versuchsaufbau zur Vorcharakterisierung am Batch-Reaktor (STR).

Es wurden entsprechende Messungen unter definierten Bedingungen (Konzentration, etc.) zur Einstellung der Reaktionsgeschwindigkeit und zur Analyse der katalytischen Wirkung des Rutheniums durchgeführt. Problematisch erwies sich hier eine gewisse Photosensitivität des Stoffsystems (auch beim Reaktionsverlauf), was in Abb. 3.25a exemplarisch dargestellt ist. Hier sind die Konzentrationsverläufe des Sauerstoffs mit und ohne Beleuchtung gegenübergestellt. Für die Messungen ohne Licht besaß die Sauerstoff-Startkonzentration einen Wert von $2,50 \cdot 10^{-4}$ mol/l und die Ausgangskonzentration des Rutheniums einen Wert von $1,67 \cdot 10^{-5}$ mol/l, während bei der Messung mit Licht die Startkonzentrationen des Sauerstoffs $2,37 \cdot 10^{-4}$ mol/l und die des Katalysators $1,83 \cdot 10^{-5}$ mol/l betrugen. Um eine Verlangsamung der Reaktion zu erreichen, wurde durch Zugabe des 100fachen Überschusses an Natriumsulfit der Sauerstoffgehalt reduziert. Das Resultat des Ergebnisses findet sich in Abbildung 3.25b. Die Startkonzentration des Sauerstoffs betrug bei dieser Messung $3,36 \cdot 10^{-5}$ mol/l und die des Katalysators $1,67 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

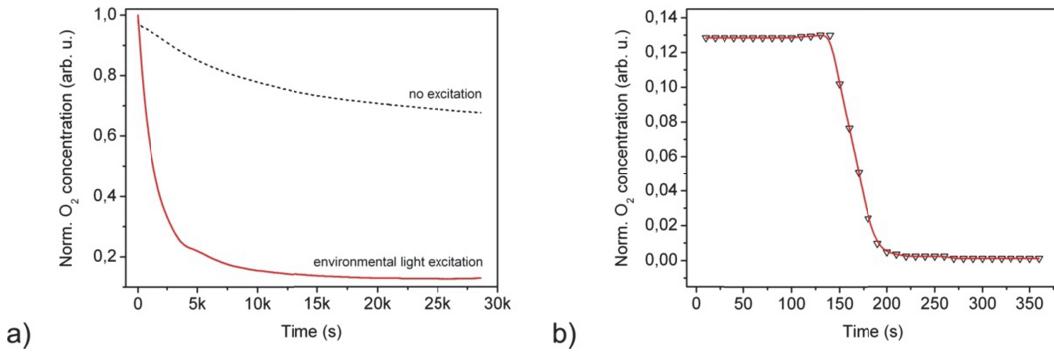


Abb. 3.25: a) Gegenüberstellung der Konzentrationsverläufe mit und ohne Anregungslicht und b) Zeitabhängiger Verlauf des Sauerstoffgehaltes bei 100fachem Natriumsulfitüberschuss.

Hinsichtlich einer guten Reproduzierbarkeit der Daten bieten sich Messungen am kontinuierlich betriebenen Rührreaktor (Continuous stirred-tank reactor, CSTR) an, welche von Herrn Timmermann (AK Warnecke) durchgeführt wurden. Die spektrale Abhängigkeit der Photosensitivität des Stoffsystems wurde daraufhin direkt mittels Laserbestrahlung untersucht.

Auf 20 Liter Gesamtvolumen wurden hier $1,28 \cdot 10^{-2}$ mol/l Natriumsulfit und $1,64 \cdot 10^{-4}$ mol/l Dichlorotris-(1,10-phenanthronin)ruthenium(II)hydrat eingewogen. Für den Sauerstoffgehalt zu Beginn wurden hier $1,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l ($\cong 4,01$ mg/l) angesetzt. Für die Analyse mittels Laser wurde dessen Strahl entsprechend aufgeweitet und in das Gefäß eingekoppelt. Die Erfassung der Sauerstoffkonzentration erfolgte wiederum mittels LDO-Sonde.

Messung	Dunkel mol/l	Tageslicht mol/l	473 nm (100 mW) mol/l
1	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$3,13 \cdot 10^{-7}$
2	$3,56 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,00
3	$3,53 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$3,13 \cdot 10^{-7}$

Tab. 3.4: Messwerte für die Sauerstoffabnahme im Reaktor bei Bestrahlung.

Fazit:

Wie man erkennt, zeigt sich deutlich die Sauerstoffabnahme durch den Lichteinfluss (dunkel/Tageslicht). Bei Laserbestrahlung wurde eine Abnahme von bis zu zwei Größenordnungen festgestellt.

Ramanspektroskopische Analyse

Wie bereits in den Grundlagen erwähnt, ist die Raman-Spektroskopie (im Gegensatz zur Fluoreszenz-Mikroskopie) prinzipiell von der Anregungswellenlänge unabhängig. Die Absorptions- und die Emissionsbanden (Fluoreszenz/Lumineszenz) vieler Stoffe liegen dabei im unteren bis mittleren sichtbaren Spektralbereich. Erfolgt nun die Ramanspektroskopie in diesem Wellenlängenbereich, überlagert die Fluoreszenz das Ramansignal und schränkt die spektroskopische Erfassung ein bzw. macht diese gänzlich unmöglich. Dies kann vor allem für die zu betrachtende Sulfitoxidation problematisch sein. Um nun eine Ramanstreuung fern von den elektronischen Übergängen zu erhalten, muss deren Anregung bei größerer Wellenlänge erfolgen (Rotverschiebung).

Daher ergab sich die Notwendigkeit einer Anpassung des experimentellen Aufbaus bezüglich der Anregung und der Detektion. Als Anregungsquelle wurde jetzt ein DPSS-Laser eingesetzt, welcher Licht einer Wellenlänge von 785 nm emittiert (Qioptiq, NANO 250 RAMAN). Zur Anpassung im Detektionspfad wurden ein entsprechender Notchfilter (KOSI, SuperNotch-Plus-785nm) und ein auf die Wellenlänge angepasstes Transmissionsgitter (KOSI, HPG-785) eingesetzt. Nachfolgend sind die gemessenen Spektren in Abbildung 3.26 dargestellt.

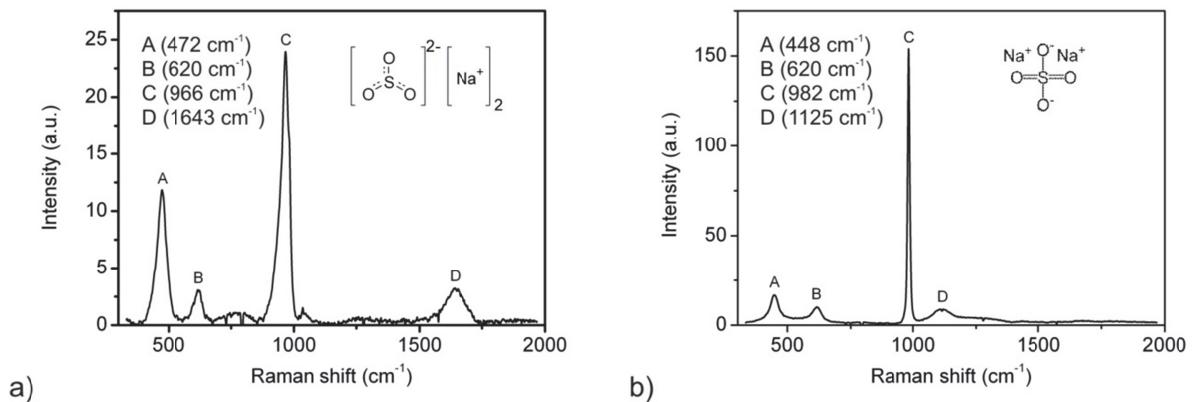


Abb. 3.26: Übersichtsspektren des a) Natriumsulfits und b) Natriumsulfats (Integrationszeit: 1s, N: 7200, Leistungsdichte: $6,37 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$)

Wie hier in den Spektren ersichtlich, weisen die Signale keine Fluoreszenzüberlagerungen auf. Man erkennt hier im Spektrum des Natriumsulfits vier deutlich ausgeprägte Ramansignale bei 472 cm^{-1} , 620 cm^{-1} , 966 cm^{-1} und 1643 cm^{-1} . In dem des Natriumsulfats finden sich Linien bei 448 cm^{-1} , 620 cm^{-1} , 982 cm^{-1} und 1125 cm^{-1} , so dass mit Ausnahme eines Signals (620 cm^{-1}) der spektrale Abstand der Moden für eine Identifizierung der einzelnen Stoffe eine ausreichende Größe besitzt. Die teils in äußerst geringen Konzentrationen vorliegenden Spezies (Edukte und Produkte), verknüpft mit den Rahmenbedingungen des Mikro-Reaktor-Systems (konfokale Anregung → hohe örtliche

Auflösung, aber geringes Anregungsvolumen; Fluide) stellen bezüglich deren Detektierbarkeit extrem hohe Ansprüche an das Messverfahren. Dabei ist eine wesentliche Herausforderung, Anregung und Detektion hinsichtlich erfassbarer Signalintensitäten und moderater Integrationszeiten so anzupassen, dass hier noch eine bildgebende μ -Raman-Spektroskopie im FMR möglich ist. Hierfür wurden die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (Surface-enhanced Raman Spectroscopy, SERS) und die Multiline-Analyse für die Raman-spektroskopische Charakterisierung der Sulfitoxidation eingesetzt. Die oberflächenverstärkte Raman-Streuung kann bei der Verwendung von metallischen Nanopartikeln auf zwei wesentliche Effekte zurückgeführt werden, die eine Verstärkung um einen Faktor von bis zu 10^8 bewirken. So resultieren zum einen Verstärkungen im Bereich von 10^6 – 10^7 aus elektromagnetischen Resonanzen im Metall, die starke lokale optische Felder hervorrufen. Neue Elektronenübergänge, die durch Elektronenbindungen zwischen den Molekülen der Probe und dem Metall entstehen, bewirken durch einen dynamischeren Ladungstransfer eine zusätzliche Verstärkung um den Faktor 10 - 100. Zur Charakterisierung der oberflächenverstärkten Raman-Streuung wurde Natriumsulfat in wässriger Lösungen mit Silber-Nanopartikeln (Reinheit 99,95 %, $D = 150$ nm) versetzt und mittels Raman-Spektroskopie vermessen. Die Gegenüberstellung zwischen einer Messung mit und ohne Nanopartikel zur Verifizierung des Verstärkungseffektes ist in Abbildung 3.27 dargestellt.

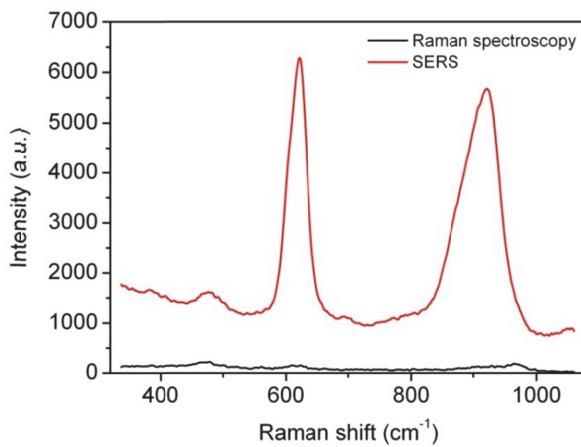


Abb. 3.27: Vergleich der Ramanspektren von Natriumsulfat mit und ohne Einsatz von Silber-Nanopartikeln.

Durch die Zugabe der Nanopartikel wurde hier eine Verstärkung um den Faktor 50 erzielt, und somit prinzipiell die Anwendbarkeit der oberflächenverstärkten Raman-Streuung gezeigt. Problematisch erwies sich jedoch die Anwendbarkeit dieser Methode für die Kombination dieses Stoffsystems (Sulfitoxidation) mit der Flachbett-Mikroreaktor-Methode. In wässriger Lösung wurde ein Absinken der Nanopartikel festgestellt. Ein Lösungsansatz wäre nach der DLVO-Theorie (benannt nach ihren Entdeckern Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) das Lösen des Sulfits in Schwefelsäure (elektrostatische

Bindung), jedoch fungiert hier die Schwefelsäure selbst als Katalysator für die Sulfitoxidation, so dass bereits nach extrem kurzer Zeit das Sulfit zu Sulfat umgesetzt wurde und somit kein Sulfit für die Reaktion im Reaktor zur Verfügung stand. Prinzipiell kann somit die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie für Systeme angewandt werden, bei denen die Schwefelsäure nicht als Katalysator fungiert, jedoch musste im Hinblick auf die Sulfitoxidation ein anderes Verfahren zur Signalverstärkung entwickelt werden, was hier durch die Multiline-Analyse realisiert wurde.

Bei der Multiline-Analyse werden mehrere Moden, die einen gleichen funktionalen Zusammenhang besitzen, integral zusammengefasst. Diese Funktionen können bei unterschiedlichen Abhängigkeiten aufeinander angepasst und die einzelnen Intensitäten additiv zusammengefasst werden (gewichtete Multiline-Analyse). Auf diese Weise werden alle Linien, die sensitiv in Bezug auf die vorliegenden Konzentrationsänderungen sind, zu einem integralen Intensitätswert zusammengefasst, der eine deutliche Erhöhung gegenüber den Einzelwerten aufweist und einen funktionalen Zusammenhang zur Konzentration aufweist (Abb. 3.28). Somit können durch die Verstärkung Messungen auch kleinerer Stoffkonzentrationen realisiert und eine Verkürzung der Messzeiten erreicht werden.

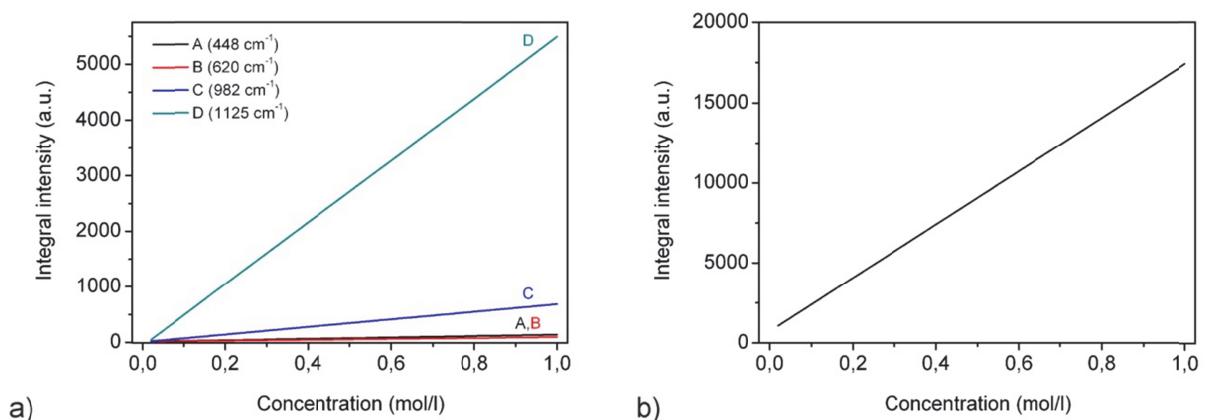


Abb. 3.28: Konzentrationsabhängige Auftragung a) der Intensitätswerte der einzelnen Ramanmoden und b) der nach der gewichteten Addition

Bei der konfokalen Spektroskopie wird für jeden Rasterpunkt ein komplettes Spektrum aufgenommen, so dass daraus eine entsprechend große Datenmenge resultiert. Aus diesem Grund ist eine direkte Auswertung nicht praktikabel. In diesem Kontext wurde eine geeignete Software zur Datenanalyse entwickelt, die hinsichtlich der Multiline-Analyse die Matrixelemente der jeweiligen Matrizen funktional verknüpfen kann. Hier erfolgt sowohl die Ermittlung als auch die Anpassung der funktionalen Zusammenhänge automatisiert, womit letztendlich nach entsprechender Kalibrierung eine direkte Abbildung des Konzentrationsfeldes erfolgt. Eine Erweiterung erfolgte dann bezüglich einer moden-

selektiven Abbildung, so dass auch für Mehrkomponentensysteme die edukt- und produkt-spezifischen Felder ausgegeben werden können.

Fazit:

Prinzipiell konnte die Eignung der Ramanspektroskopie für die Analyse der Sulfitoxidation (ohne Marker) gezeigt werden. Für die Signalverstärkung bei der Ramanspektroskopie an Flüssigsystemen wurden verschiedene Verstärkungstechniken ausgetestet. Hinsichtlich der Sulfitoxidation ist die Anwendbarkeit von SERS beschränkt, da etwaige metallische Nanopartikel selbst eine katalytische Wirkung besitzen und zudem ein Absetzen dieser beobachtet werden kann. Verstärkungen konnten hier bis zu einem Faktor von 50 gezeigt werden. Mit Hilfe spezieller Auswerteverfahren, wie der Multiline-Analyse können schon geringe Stoffkonzentrationen mittels integraler Erfassung spezifischer Moden nachgewiesen werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit wurden spektroskopische Verfahren speziell für die Charakterisierung chemischer Stoffsysteme in flüssiger Phase angewandt, wobei je nach physikalischer Fragestellung unterschiedliche Methoden zum Einsatz kamen. Die Bestimmung der inhärenten Kinetik, bzw. die Ermittlung der Konstanten bzgl. Diffusion und chemischer Reaktion, basiert hier auf der Methode des Flachbettmikroreaktors. Konsequenterweise bedingt dies eine experimentelle Erfassung der vorliegenden Konzentrationsprofile und eine entsprechende modellbasierte Auswertung, bzw. Anpassung. Um zum einen eine örtlich aufgelöste Konzentrationserfassung und zum anderen ein „störungsfreies Reaktionssystem“ (frei von Fluoreszenzmarkern) zu gewährleisten, wurde hier die konfokale Raman-Spektroskopie als Methode der Wahl eingesetzt. Neben der Raman-Spektroskopie erfolgte eine spektroskopische Vorcharakterisierung geeigneter Stoffsysteme (auch reaktive Stoffsysteme) auch mittels Fluoreszenzspektroskopie.

Zunächst erfolgte eine Realisierung bzw. Weiterentwicklung der spektroskopischen Aufbauten und eine geeignete Adaption des Setups zum Stoffsystem (z.B. Reaktorsystem). Nach entsprechender Optimierung und Kalibrierung der experimentellen Setups wurde eine Ermittlung der optischen Systemparameter vorgenommen. Neben Untersuchungen an Flüssigphasensystemen belegen auch Messungen an Festkörpern die Leistungsfähigkeit der umgesetzten Analytik. So konnte hier beispielsweise die Kristallinität von hydrogenisierten Siliziumschichten bestimmt oder die laserinduzierte Strukturänderung in ZnTe-Epitaxieschichten untersucht werden. In diesem Zusammenhang erfolgte auch eine Analyse strukturierter Proben auf Basis des Materialsystems GaN/3C-SiC hinsichtlich des kubischen/hexagonalen Charakters ($E_2(\text{GaN})$ -Linie), wobei hier Messungen der hochauflösenden Röntgenbeugung bestätigt werden konnten.

Im Kontext der Anwendung der FMR-Methode wurde die Stationarität des Reaktorsystems im laminaren Betrieb untersucht. Durch die zeitlich versetzte Aufnahme zweier örtlich angrenzender Konzentrationsfelder konnte eine hinreichend gute Stationarität belegt werden. Hinsichtlich einer optimierten Bestimmung der kinetischen Parameter wurde eine differentielle Messtechnik umgesetzt. Aus der systematischen, tiefenaufgelösten Profilbestimmung (quer zur Flussrichtung) an unterschiedlichen Positionen entlang des Mikrokanals konnte die Annahme der Tiefenhomogenisierung im FMR durch kongruente Verläufe bestätigt werden. Somit kann die modellbasierte Auswertung von einem dreidimensionalen in ein zweidimensionales Problem überführt werden und somit den Zeitaufwand für die Berechnung substantiell reduziert.

Hinsichtlich des Stoffübergangs bei der Absorption aus der Gasphase in die Flüssigphase wurden FMR-spezifische Voruntersuchungen mittels laserinduzierter Fluoreszenz durchgeführt. So wurde hier die experimentelle Bestimmung der Sauerstoffkonzentration anhand des Quenchprozesses von Ruthenium etabliert. Hier zeigte sich eine spektrale Überlagerung des Absorptionsbereiches des gebildeten Cu(II) mit den Emissionsbanden des Rutheniums. Konsequenterweise kann gefolgert werden, dass der Konzentrationsverlauf hier nicht eindeutig bestimmt werden kann. Des Weiteren wurde eine fundamentale Fluoreszenzanalyse des Quenchprozesses von [Cu(btmgp)I] mittels Sauerstoff durchgeführt. Die Fluoreszenzsensitivität bezüglich Sauerstoff konnte im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-9} mol/l belegt und der Quenchprozess selbst näher charakterisiert werden. Zeitaufgelöste Messungen zeigten einen exponentiellen Abfall der Fluoreszenzintensität nach der Sauerstoff-Begasung. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Cu(I) Komplexe ausreichend fluoreszenzaktiv sind. Problematisch ist dabei jedoch das technische Handling aufgrund der extremen Sensitivität gegenüber Sauerstoff (Luftsauerstoff), wobei die prinzipielle Eignung dieser Oxidationsreaktion als Prototypprozess gezeigt werden konnte.

Seitens der Ramanspektroskopie wurden verschiedene Prototypprozesse untersucht. Einen solchen Prozess stellt die Veresterungsreaktion von Essigsäure und Ethanol zu Ethylacetat dar. Zunächst wurden die spezifischen Schwingungsmoden für die Edukte und Produkte charakterisiert und hinsichtlich einer weiteren Auswertung spezifiziert. Die entsprechende Kalibrierung bezüglich der Konzentrationszuordnung des umgesetzten Ethylacetats erfolgte in Abhängigkeit der vorliegenden Ethanolkonzentration. Hier zeigt sich jeweils ein polynomischer Zusammenhang dritten Grades. Nach geeigneter Kalibrierung konnten den aufgenommenen Intensitätsfeldern entsprechend die Konzentrationsfelder des Ethanols zugeordnet werden, wobei hier ein linearer Zusammenhang aufgezeigt werden konnte. Für die Betrachtung von Flüssig-/Gasphasen-Übergängen wurde die Oxidationsreaktion von Wasser und Deuteriumoxid zu 2HOD analysiert. Auch hier konnte eine prinzipielle Eignung für eine spätere Analyse im FMR belegt werden. Durchgeführte Simulationen als 3D-Näherung, basierend auf der inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichung, zeigten hier die prinzipielle Eignung in Bezug auf das Reaktorsystem.

Als Prototypprozess für eine Oxidationsreaktion wurde die Sulfitoxidation von Natriumsulfit untersucht. Da für die Erfassung in der Blasensäule Ruthenium als Fluoreszenzmarker fungiert wurde zunächst dessen Einfluss auf das Stoffsysteum untersucht. Wie angenommen konnte hier eine katalytische Wirkung beobachtet werden. Voruntersuchungen am Batch-Reaktor dienten hierbei zur Definition der Reaktionsgeschwindigkeit und der Analyse der katalytischen Wirkung des Rutheniums. Ferner konnte hier eine Photosensitivität nachgewiesen werden. Vermutlich liegt der Ursprung dieser Photosensitivität in der Lichtabsorption des Rutheniumkomplexes. Bei der

Raman-spektroskopischen Analyse sind hier die entsprechenden Ramanmoden von Edukt und Produkt klar zu identifizieren. Teils zeigte sich hier auch eine Modenüberlagerung. Angedacht war hierbei als Verstärkungstechnik die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie, so dass hier auch systematische Untersuchungen hinsichtlich der Eignung dieser Methode speziell für die Sulfitoxidation durchgeführt wurden. Zum einen wurde das Schwebeverhalten der beigegebenen Silber-Nanopartikel durch Langzeitmessungen analysiert. Hierbei zeigte sich eine relativ schnelle Abnahme des Ramansignals bei entsprechender Anregung im Referenzvolumen (fixe örtliche Lage). Daher wurde versucht, den Schwebezustand durch die DLVO-Methode mittels Beigabe von Schwefelsäure zu stabilisieren. Jedoch zeigte sich schon bei geringen Konzentrationen der Schwefelsäure, dass die Umwandlung von Sulfit in Sulfat aufgrund der katalytischen Wirkung zu schnell erfolgte. Um dem Absetzen der Nanopartikel entgegenzuwirken, könnten beispielsweise mit Silber überzogene Polystyrol-Partikel verwendet werden. Des Weiteren wäre auch eine Beschichtung des Mikroreaktorbodens mit metallischen Nanostrukturen denkbar, so dass bei ausreichender Eindringtiefe des Anregungslichtes in den Kanal eine Verstärkung der Detektionssignale erzielt werden kann.

Mittels SERS konnten für dieses Stoffsystem Erhöhungen um einen Faktor 50 nachgewiesen werden. Alternativ wurden spezielle Auswerteverfahren entwickelt (z.B. Multiline-Analyse), die schon bei relativ geringen Stoffkonzentrationen durch entsprechende funktionale Auswertung relativ gute Ergebnisse bei vergleichsweise kurzer Integrationszeit lieferten.

Anhang: XY-Scanroutine der μ -Raman-Spektroskopie

Angesichts der großen Anzahl an Messpunkten bei der Erfassung von Konzentrationsfeldern, bzw. -profilen im Mikroreaktor wurde der Prozess rechnergestützt durchgeführt, was die Realisierung einer entsprechenden Messroutine erforderte. Hier soll am Beispiel der XY-Scanroutine des Nano-Positioniersystems TRITOR die Funktionsweise eines solchen Vorgangs näher erläutert werden. Das Programm wurde in der Entwicklungsumgebung der verwendeten CCD-Kamera mit der systemeigenen Sprache *Andor Basic* erstellt. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten des Programms vorgestellt, wobei zur besseren Erläuterung eine Nummerierung der Zeilen vorgenommen wurde, die jedoch nicht Bestandteil des Programms ist. Zunächst wird hier auf die Unterprogramme eingegangen, deren Name jeweils in der ersten Zeile zu finden ist, woraufhin das eigentliche Messprogramm mit den Verweisen auf diese Unterprogramme erläutert wird.

```
1   .SetupAcquisition
2   SetTemperature(-90)
3   cooler(1)
4   SetReadOutMode(1)
5   SetCustomTracks(52,63,168,188)
6   SetAcquisitionMode(2)
7   SetAcquisitionType(0)
8   SetTriggerMode(0)
9   return
```

In diesem Teil des Programms werden die Einstellungen des Systems festgelegt. Dazu gehört einerseits die Kühlung der Kamera (Zeilen 2,3) für eine bessere Unterdrückung des Hintergrundrauschens und andererseits die Einstellung der Aufnahmemodi und –bereiche. So kann hier neben der Einstellung, ob der CCD-Chip komplett oder in definierten Bereichen ausgelesen wird (Zeilen 4,5), auch der Aufnahmemodus (z.B. Einzelscan, Addition, etc.), der Aufnahmetyp (Signal, Untergrund, Referenz) sowie die Triggerung (intern, extern) festgelegt werden.

```

1   .getBackground
2   SetAcquisitionType(1)
3   k = key("Für die Backgroundmessung vorbereiten und anschließend eine Taste drücken")
4   SetAccumulate(integrationszeit, akkumulationen, 0.2)
5   run()
6   test = GetStatus()
7   while(test == 20072)
8   test = GetStatus()
9   wend
10  beep()
11  delay(500)
12  beep()
13  k = key("Die Messung des Backgrounds ist beendet")
14  return

```

Dieses aufgeführte Unterprogramm legt die Systemeinstellungen für die Aufnahme des Untergrundes fest. Dabei wird zunächst der Aufnahmetyp auf „Untergrund“ gestellt, wonach sich ein Nachrichtenfenster öffnet, das dem Benutzer den manuellen Start der Aufnahme ermöglicht (Zeilen 2,3). Die Einstellungen für die Backgroundmessung werden aus der Eingabe der Daten in dem eigentlichen Messprogramm entnommen (Zeile 4) und der Prozess, realisiert durch eine while-whend-Schleife, gestartet (Zeilen 5-10; 20072 steht hier für das Andauern der Aufnahme). Durch akustische Signale wird der Durchlauf des Programms angezeigt, nach dessen Ende ein Nachrichtenfenster den Benutzer auf die Fertigstellung der Aufnahme hinweist (Zeile 13).

<pre> 1 .getSignal 2 SetAcquisitionType(0) 3 return </pre>	<pre> 1 .openCom 2 baud(1, 9600) 3 return </pre>	<pre> 1 .getVersion 2 comwrite(1,"ver") 3 comread(1,version\$) 4 print(version\$) 5 return </pre>
--	--	---

Bei diesen Teilprogrammen wird der Aufnahmetyp auf „Signal“ gestellt (links), bzw. die Kommunikation mit dem Steuergerät aufgenommen (Mitte, rechts).

1 .switchChannelsOn	1 .switchChannelsOff
2 comwrite(1, "setk,0,1")	2 comwrite(1, "setk,0,0")
3 comwrite(1, "setk,1,1")	3 comwrite(1, "setk,1,0")
4 comwrite(1, "setk,2,1")	4 comwrite(1, "setk,2,0")
5 comwrite(1, "setk,3,1")	5 comwrite(1, "setk,3,0")
6 return	6 return

Mit diesen beiden Unterprogrammen werden die einzelnen Steuerkanäle ein- (1, links), bzw. ausgeschaltet (0, rechts).

1 cls()
2 integrationszeit = 0.5
3 accumulations = 1
4 delaytime = 0.07
5 gosub .SetupAcquisition
6 gosub .getBackground
7 gosub .getSignal
8 gosub .openCom
9 comwrite(1, "stop")
10 gosub .switchChannelsOff
11 gosub .switchChannelsOn
12 Multiplikator = 3
13 xSchrittweite = 999
14 xIntervall = 9999
15 ySchrittweite = 9999
16 yIntervall = 999
17 x = 0
18 y = 0
19 z = 0
20 comwrite(1, "set,0,";x)
21 comwrite(1, "set,1,";y)
22 comwrite(1, "set,2,";z)
23 xMax = xIntervall / Multiplikator
24 xSteps = xSchrittweite / Multiplikator
25 yMax = yIntervall / Multiplikator
26 ySteps = ySchrittweite / Multiplikator
27 while(y < yMax)
28 while (x <= xMax)
29 order\$ = "set,0,";x

```
30 comwrite(1, order$)
31 delay(delaytime)
32 SetAccumulate(integrationszeit, accumulations, 0.12)
33 run()
34 test = GetStatus()
35 while(test == 20072)
36 test = GetStatus()
37 wend
38 SaveAsciiXY(#0,"D:\Messen\Name_XY_";x;"_";y;".txt")
39 x = x + xSteps
40 wend
41 y = y + ySteps
42 order$ = "set,1,";y
43 comwrite(1, order$)
44 delay(delaytime)
45 x = 0
46 wend
47 beep()
48 print("Fertig")
49 end
```

Im Quellcode des eigentlichen Messprogramms können zunächst die verschiedenen Messparameter (Integrationszeit, Mittelungszahl, Verstellzeit) eingestellt werden (Zeilen 2-4). Zu Beginn des Messprozesses werden die einzelnen Unterprogramme, z.B. für die Einrichtung des Messsystems oder die Aufnahme eines Untergrund-Spektrums, aufgerufen (Zeilen 5-11). Die Festlegung der Messbereiche und der Schrittweiten in x- und y-Richtung kann direkt im Programmcode in den Zeilen 13–16 vorgenommen werden, wobei hier die Eingabe direkt in Nanometern erfolgen kann. Der Multiplikationsfaktor 3 stammt aus der Verteilung des gesamten Verstellweges (ca. 200 μ m) auf die Auflösung von 16 Bit. Vor der Abrasterung der Probe werden die einzelnen Koordinaten auf Null gestellt (Zeilen 17-22) und die eingestellten Parameter entsprechend der Auflösung umgerechnet (23-26). Mit einer while-wend-Schleife ist dann die Messroutine realisiert, bei der die Werte in txt-Dateien abgespeichert werden, wobei die x- und y-Koordinaten für spätere Auswertungen in den Dateinamen übernommen werden (Zeilen 27-46). Das Ende des Programms wird durch einen Signalton und ein Nachrichtenfenster mitgeteilt (Zeilen 47-49).

Literaturverzeichnis

- [AA10] A.W. M. S. Ajlouni, H. A. Al-Rabai'ah: „*Fractional-calculus diffusion equation*”, Nonlin. Biomed. Phys. 4, pp. 1-7 (2010)
- [Act03] Acton Research Corporation: „*Operating Instructions – Acton Research Corporation – Spectra Pro-2500i*”, Acton Research Corporation, Acton (2003)
- [Bar62] R. Barakat: „*Application of Apodization to Increase Two-Point Resolution by the Sparrow Criterion. I. Coherent Illumination*”, J. Opt. Soc. Am. 52, pp. 276-283 (1962)
- [BCC77] M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo: „*Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering*”, Phys. Rev. B 16, pp. 3556-3571 (1977)
- [Ber09] G. Berth: „*Visualisierung ferroelektrischer Domänenstrukturen in Lithiumniobat mittels konfokaler nichtlinearer Mikroskopie*”, Dissertation, Universität Paderborn (2009)
- [Ber99] R. B. Bergmann: „*Crystalline Si thin-film solar cells: a review*”, Appl. Phys. A 69, pp. 187-194 (1999)
- [BO+03] C. N. Baroud, F. Okkels, L. Ménétrier, P. Tabeling: „*Reaction-diffusion-dynamics: Confrontation between theory and experiment in a microfluidic reactor*”, Phys. Rev. E 67, pp. 060104-1-060104-4 (2003)
- [BPO96] B. Benadda, M. Prost, M. Otterbein: „*A study of oxygen absorption kinetics in ionic Cu(I) aqueous solutions*”, Chem. Eng. Technol. 19, pp. 34-38 (1996)
- [BS+95] G. Bösken, N. A. Stolwijk, H.-G. Hettwer, A. Rucki, W. Jäger, U. Södervall: „*Use of zinc diffusion into GaAs for determining properties of gallium interstitials*”, Phys. Rev. B 52, pp. 11927-11931 (1995)
- [BSW06] D. Bothe, C. Stemich, H.-J. Warnecke: „*Fluid mixing in a T-shaped micro-mixer*”, Chem. Eng. Sci. 61, pp. 2950-2958 (2006)
- [BY+07] Z. Bo, L. Yan, Z. Yuqun, T. Huiling, Z. Xiaowen, C. Changhe: „*Mass transfer and kinetic study on the sulfite forced oxidation with manganese ion catalyst*”, Korean J. Chem. Eng. 24, pp. 471-476 (2007)

- [CK96] T. R. Corle, G. S. Kino: „*Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems*”, Academic Press, San Diego (1996)
- [DV+04] C. Droz, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, L. Feitknecht, J. Meier, A. Shah: „*Relationship between Raman crystallinity and open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells*”, Solar Energy Materials & Solar Cells 81, pp. 61-71 (2004)
- [FHZ03] P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, X. Zhang: „*Monitoring of chemical reactions within microreactors using an inverted Raman microscopic spectrometer*”, Electrophoresis 24, pp. 3239-3245 (2003)
- [FT+95] Z. C. Feng, C. C. Tin, R. Hu, J. Williams: „*Raman and Rutherford backscattering analyses of cubic SiC thin films grown on Si by vertical chemical vapor deposition*”, Thin Solid Films 266, pp. 1-7 (1995)
- [GH+04] D. Gossler, G. Holzapfel, H. Rickert: „*Diffusion und Leitfähigkeit in heterogenen Systemen*”, Chemie Ingenieur Technik 40, pp. 841-846 (2004)
- [Gla62] S. Glasstone: „*Physical Chemistry*”, Macmillan and Co. Ltd, London (1962)
- [GR88] L. Gálfy, Z. Rácz: „*Properties of the reaction front in an $A + B \rightarrow C$ type reaction-diffusion process*”, Phys. Rev. A 38, pp. 3151-3154 (1988)
- [Hec05] E. Hecht: „*Optik*”, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München (2005)
- [Her05] S. Herres-Pawlis: „*Oxygen activation and transfer mediated by copper(I) complexes with polyfunctional bisguanidine ligands*”, Dissertation, Universität Paderborn (2005)
- [HV+08] S. A. Hawkins, E. Villa-Aleman, M. C. Duff, D. B. Hunter, A. Burger, M. Groza, V. Buliga, D. R. Black: „*Light-Induced Tellurium Enrichment on CdZnTe Crystal Surfaces Detected by Raman Spectroscopy*”, J. Electron. Mat. 37, pp. 1438-1443 (2008)
- [Isl04] M. A. Islam: „*Einstein-Smoluchowski Diffusion Equation: A Discussion*”, Physica Scripta 70, pp. 120-125 (2004)
- [Jen01] K. F. Jensen: „*Microreaction engineering – is small better?*”, Chem. Eng. Sci. 56, pp. 293-303 (2001)

- [Kem10] R. M. Kemper: „*GaN-Epitaxie an nanostrukturierten 3C-SiC Substraten*“, Masterarbeit, Universität Paderborn (2010)
- [KEW04] N. Kockmann, M. Engler, P. Woias: „*Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren – Teil 3: Konvektives Mischen und chemische Reaktion*“, Chemie Ingenieur Technik 76, pp. 1777-1783 (2004)
- [KM+98] U. Kroll, J. Meier, P. Torres, J. Pohl, A. Shah: „*From amorphous to microcrystalline silicon films prepared by hydrogen dilution using the VHF (70 MHz) GD technique*“, Journal of Non-Crystalline Solids 227-230, pp. 68-72 (1998)
- [KP+08] D. Karatza, M. Prisciandaro, A. Lancia, D. Musmarra: „*Reaction rate of sulfite oxidation catalyzed by cuprous ions*“, Chem. Eng. J. 145, pp. 285-289 (2008)
- [KP+91] N. H. Ky, L. Pavesi, D. Araùjo, J. D. Ganière, F. K. Reinhart: „*A model for the Zn diffusion in GaAs by a photoluminescence study*“, J. Appl. Phys. 69, pp. 7585-7593 (1991)
- [Kri61] K. Krishnan: „*The Raman spectra of organic compounds*“, Proc. Ind. Acad. Sci. A 53, pp. 151-167 (1961)
- [KV+98] J. B. Knight, A. Vishwanath, J. P. Brody, R. H. Austin: „*Hydrodynamic Focusing on a Silicon Chip: Mixing Nanoliters in Microseconds*“, Phys. Rev. Lett. 80, pp. 3863-3866 (1998)
- [Lax78] M. Lax: „*Temperature rise induced by a laser beam II. The nonlinear case*“, Appl. Phys. Lett. 33, pp. 786-788 (1978)
- [LB+10] E. M. Larramendi, G. Berth, V. Wiedemeier, K.-P. Hüsch, A. Zrenner, U. Woggon, E. Tschumak, K. Lischka, D. Schikora: „*Intensity enhancement of Te Raman modes by laser damage in ZnTe epilayers*“, Semicond. Sci. Technol. 25, pp. 075003-1-075003-5 (2010)
- [LC90] V. Lemos, F. Camago: „*Effects of Pressure on the Raman Spectra of a 4:1 Methanol-Ethanol Mixture*“, J. Raman Spectrosc. 21, pp. 123-126 (1990)
- [LKK08] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein: „*Organische Chemie*“, Springer Verlag, Heidelberg (2008)

- [LP+01] E. M. Larramendi, E. Puron, L. C. Hernandez, M. Sanchez, S. De Roux, O. de Melo, G. Romero-Paredes, R. Peña, M. Tamura: „*Atomic layer epitaxy of ZnTe by isothermal closed space sublimation*”, J. Cryst. Growth 223, pp. 447-449 (2001)
- [LTT97] S. G. Lipson, H. S. Lipson, D. S. Tannhauser: „*Optik*“, Springer Verlag, Heidelberg (1997)
- [Mes00] G. Mestl: „*In situ Raman spectroscopy – a valuable tool to understand operating analytics*”, J. Mol. Catal. A: Chem. 158, pp. 45-65 (2000)
- [MF+91] A. Manz, J. C. Fettinger, E. Verpoorte, H. Ludi, H. M. Widmer, D. J. Harrison: „*Micromachining of monocrystalline silicon and glass for chemical analysis systems – A look into next century’s technology or just a fashionable craze?*”, Trends Anal. Chem. 10, pp. 144-147 (1991)
- [MKS87] Y. Mido, T. Kawashita, K. Suzuki, J. Morcillo, M. V. Garcia: „*Vibrational spectra and rotational isomerism of ethyl trichloroacetate*”, J. Mol. Struct. 162, pp. 169-182 (1987)
- [ML+07] O. de Melo, E. M. Larramendi, J. M. Martinez Duart, M. Hernández Vélez, J. Stangl, H. Sitter: „*Structure and growth rate of ZnTe films grown by isothermal closed space sublimation*”, J. Cryst. Growth 307, pp. 253-258 (2007)
- [NAM05] H. Nagasawa, N. Aoki, K. Mae: „*Design of a new micromixer for instant mixing based on the collision of micro segments*”, Chem. Eng. Technol. 28, pp. 324-330 (2005)
- [Nee64] P. Neelakantan: „*Raman spectrum of ethyl chloroacetate*”, Proc. Math. Sci. 59, pp. 385-389 (1964)
- [Oce08] Ocean Optics Inc.: „*USB4000 Fiber Optic Spectrometer – Installation and Operation Manual*”, Halma Group Company, Dunedin (2008)
- [PB+91] I. Pollentier, L. Buydens, P. Van Dale, P. Demeester: „*Fabrication of a GaAs-AlGaAs GRIN-SCH SQW Laser Diode on Silicon by Epitaxial Lift-Off*”, IEEE Photonics Technology Letters 3, pp. 115-117 (1991)
- [PD71] A. S. Pine, G. Dresselhaus: „*Raman Spectra and Lattice Dynamics of Tellurium*“, Phys. Rev. B 4, pp. 356-371 (1971)

- [PGR85] N. Papassiopi, A. Gaunand, H. Renon: „*Oxidation of Cu(I) by oxygen in concentrated NaCl solutions – I. Homogeneous kinetics of oxidation by molecular oxygen in solution*”, Chem. Eng. Sci. 40, pp. 1527-1532 (1985)
- [PIE05] Piezosystem Jena: „*TRITOR 200/20 SG – xyz-nano-positioning system for microscopy*”, Datenblatt, Piezosystem Jena, Jena (2005)
- [PS74] V. G. Pangarkar, M. M. Sharma: „*Consecutive reactions: role of mass transfer factors*”, Chem. Eng. Sci. 29, pp. 561-569 (1974)
- [QC+09] Y. Qiu, Y. Chen, G. G. Z. Zhang, L. Liu, W. R. Porter: „*Developing Solid Oral Dosage Forms: Pharmaceutical Theory and Practice*”, Academic Press, London (2009)
- [RD+05] D. M. Roberge, L. Ducry, N. Bieler, P. Cretton, B. Zimmermann: „*Microreactor Technology: A Revolution for the Fine Chemical and Pharmaceutical Industries?*”, Chemical Engineering & Technology 28, pp. 318-323 (2005)
- [Rys92] P. Rys: „*The Mixing-Sensitive Product Distribution of Chemical Reactions*”, Chimia 46, pp. 469-476 (1992)
- [SDT05] J.-B. Salmon, C. Dubrocq, P. Tabeling: „*An Approach To Extract Rate Constants from Reaction-Diffusion Dynamics in a Microchannel*”, Anal. Chem 77, pp. 3417-3424 (2005)
- [Sho73] B. W. Shore: „*Comparison of matrix methods applied to the radial Schrödinger eigenvalue equation: The Morse potential*”, J. Chem. Phys. 59, pp. 6450-6463 (1973)
- [SJL99] O. Svensson, M. Josefson, F. W. Langkilde: „*Reaction monitoring using Raman spectroscopy and chemometrics*”, Chemometr. Intell. Lab. Syst. 49, pp. 1073-1074 (1999)
- [SL+04] M. J. Soares, J. C. Lopes, M. C. Carmo, A. Neves: „*Micro-Raman study of laser damage in CdTe*”, Phys. Stat. Sol.(c) 1, pp. 278-280 (2004)
- [Sla72] G. A. Slack: „*Thermal Conductivity of II-VI Compounds and Phonon Scattering by Fe²⁺ Impurities*”, Phys. Rev. B 6, pp. 3791-3800 (1972)

- [SS+07] R. Shah, V. Soni, A. Prakash, R. N. Mehrotra: „*Kinetics and mechanism of oxidation of S(IV) by the ethylenebisbiguanide Ag(III) ion*“, Polyhedron 26, pp. 4809-4817 (2007)
- [SS+08] F. Sarrazin, J.-B. Salmon, D. Talaga, L. Servant: „*Chemical Reaction Imaging within Microfluidic Devices Using Confocal Raman Spectroscopy: The Case of Water and Deuterium Oxide as a Model System*“ , Anal. Chem. 80, pp. 1689-1695 (2008)
- [ST75] Y. Suzuki, A. Tachibana: „*Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge*“ , Applied Optics 14, pp. 2809-2810 (1975)
- [TE+06] O. A. Travina, A. N. Ermakov, Y. N. Kozlov, A. P. Purmal: „*The absolute Value of the rate Constant of the liquid-phase Reaction $\text{SO}_5^- + \text{Fe(II)}$* “ , Kinetics and Catalysis 46, pp. 341-346 (2006)
- [TG+82] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee, K. Tanaka: „*Critical volume fraction of crystallinity for conductivity percolation in phosphorus-doped Si:F:Halloys*“ , Appl. Phys. Lett. 40, pp. 534-535 (1982)
- [TL+99] A. Tabata, A. P. Lima, J. R. Leite, V. Lemos, D. Schikora, B. Schöttker, U. Köhler, D. J. As, K. Lischka: „*Micro-Raman analysis of cubic GaN layers grown by MBE on (001) GaAs substrate*“ , Semicond. Sci. Technol. 14, pp. 318-322 (1999)
- [WB+10] H.-J. Warnecke, D. Bothe, G. Berth, K.-P. Hüsch, A. Zrenner: „*Modellbasierte Bestimmung local gültiger Kinetiken chemischer Reaktionen in Flüssigphase mittels Flachbettmikroreaktor*“ , Chemie Ingenieur Technik 82, pp. 251-258 (2010)
- [WC09] H. Wang, W. Chu: „*Thermal conductivity of ZnTe investigated by molecular dynamics*“ , J. Alloys Compd. 485, pp. 488-492 (2009)
- [WK+93] M. Wakagi, T. Kaneko, K. Ogata, A. Nakano: „*Crystallinity Analysis of Amorphous-Crystalline Mixed Phase Silicon Films Using EXAFS Method*“ , Jpn. J. Appl. Phys. 32, pp. 646-648 (1992)
- [WL91] R. W. Williams, A. H. Lowrey: „*Effects of Hydration on Scale Factors for Ab Initio Force Constants*“ , J. Comp. Chem. 12, pp. 761-777 (1991)

- [WM+09] L.-D. Wang, Y.-L. Ma, J.-M. Hao, Y. Zhao: „*Mechanism and kinetics of sulfite oxidation in the presence of ethanol*“, Ind. Eng. Chem. Res. 48, pp. 4307-4311 (2009)
- [Wu09] J. Wu: „*When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives*“, J. Appl. Phys. 106, pp. 011101-1-011101-28 (2009)
- [WY+97] J. Wu, H. Yaguchi, H. Nagasawa, Y. Yamaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki, R. Ito: „*Crystal Structure of GaN Grown on 3C-SiC Substrates by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*“, Jpn. J. Appl. Phys. 36, pp. 4241-4245 (1997)
- [WZ08] L. Wang, Y. Zhao: „*Kinetics of sulfite oxidation in wet desulfurization with catalyst of organic acid*“, Chem. Eng. J. 136, pp. 221-226 (2008)
- [XX+10] S. Q. Xiao, S. Xu, D. Y. Wei, S. Y. Huang, H. P. Zhou, Y. Hu: „*From amorphous to microcrystalline: Phase transition in rapid synthesis of hydrogenated silicon thin film in low frequency inductively coupled plasmas*“, J. Appl. Phys. 108, pp. 113520-1-6 (2010)
- [YY+99] K. Yamamoto, M. Yoshimi, Y. Tawada, Y. Okamoto, A. Nakajima, S. Igari: „*Thin-film poly-Si solar cells on glass substrate fabricated at low temperature*“, Appl. Phys. A 69, pp. 179-185 (1999)
- [YZ+99] H. Yang, L. X. Zheng, J. B. Li, X. J. Wang, D. P. Xu, T. Wang, X. W. Hu, P. D. Han: „*Cubic-phase GaN light-emitting diodes*“, Appl. Phys. Lett. 74, pp. 2498-2500 (1999)
- [ZL+05] B. Zhao, Y. Li, H. Tong, Y. Zhuo, L. Zhang, J. Shi, C. Shen: „*Study on the reaction rate of sulfite oxidation with cobalt ion catalyst*“, Chem. Eng. Sci. 60, pp. 863-868 (2005)

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.01: Veranschaulichung der Phasengrenze laminar strömender Flüssigkeiten	13
Abb. 1.02: Strahlverlauf bei der Beugung am Reflexionsgitter	16
Abb. 1.03: Intensitätsverläufe zweier gleich starker Lichtquellen	17
Abb. 1.04: Veranschaulichung Fraunhofer-Beugung/Beugung an kreisförmiger Linse	18
Abb. 1.05: Schema konfokaler Modus / Verläufe (Amplitude/Intensität) der PSF	19
Abb. 1.06: Schema zur Fluoreszenzspektroskopie / Strahlungslose Relaxation	22
Abb. 1.07: Jablonski-Diagramm	22
Abb. 1.08: Veranschaulichung verschiedener Elektronenzustände (Spinausrichtung)	23
Abb. 1.09: Schema Schwingungsarten / Polarisationsänderungen	26
Abb. 1.10: Schema der Übergänge verschiedener Streuungsarten	26
Abb. 1.11: Darstellung des harmonischen und des Morse-Potentials	28
Abb. 1.12: Raman-Spektren ($GaN/3C-SiC/Si$) / REM-Aufnahmen Steg-/Säulenstruktur	31
Abb. 1.13: Raman-Spektren mit gefitteten Gaußkurven für untersch. Kristallinitäten	32
Abb. 1.14: Übersichts-Ramanspektrum $ZnTe/GaAs$ -Probe linear/logarithmisch	34
Abb. 1.15: Vergleich: Raman-Spektren vor und nach Bestrahlung mit hoher Leistung	34
Abb. 1.16: Flächescans einer in $ZnTe$ geschriebenen Struktur ($141\text{ cm}^{-1}/203\text{ cm}^{-1}$)	35
Abb. 1.17: Übersicht von Messverfahren: Axiale Verstellung / Neutraldichtefilter	36
Abb. 1.18: Ramanintensitäten vs. Probenposition / Zeitl. Verlauf der Ramanintensität	37
Abb. 1.19: Schema zur Gauß'schen Intensitätsverteilung im Laserstrahl	38
Abb. 2.01: Fotografie Spektralphotometer / Schema Fluoreszenzanalyse-Setups	39
Abb. 2.02: Schema des verwendeten konfokalen Raman-Setups	40
Abb. 2.03: Fotografische Abbildungen: Diodenlaser / Objektiv / Lochblenden-Modul	41
Abb. 2.04: Skizzierter Aufbau des Spektrometers / Schema Spurerzeugung (CCD)	42
Abb. 2.05: Aufnahme beleuchteter Spuren auf dem CCD-Chip	42
Abb. 2.06: Fotografische Abb.: Linearversteller CN110 / Hubversteller / TRITOR	43

Abb. 2.07: Schema: Topologie CAN-Bus-Systems / Fotografie: USB/CAN-Umsetzer	43
Abb. 2.08: REM-Aufnahme Querschnittsfläche FMR / Mikroskopbild FMR	44
Abb. 2.09: Schema Reaktorsystem / Veranschaulichung Reaktorgeometrie	45
Abb. 2.10: Fotografie Spritzenpumpe / Kalibrierkurve der Pumpe	45
Abb. 2.11: Grafische Darstellung numerischer Berechnungen für FMR	46
Abb. 2.12: Geschwindigkeitsprofile für laminare Strömung: Parabolisch/Plug-Flow	47
Abb. 3.01: Spektrum für CCD-Kalibrierung / Diagramm Kalibrierfunktion	50
Abb. 3.02: Konfokale Fluoreszenzaufnahmen im FMR ($\text{CaCl}_2 + \text{Fluo-4}$)	52
Abb. 3.03: Konfokale Aufnahmen zeitlich versetzt aufgenommener Bereiche	53
Abb. 3.04: Schema zur Veranschaulichung der differentiellen Messtechnik	53
Abb. 3.05: Konzentrationsfelder unter Anwendung der Differenzmessung	54
Abb. 3.06: Plot zur Entwicklung der Konzentrationsprofile im FMR	55
Abb. 3.07: Schema geometrische Verhältnisse / Konzentrationsprofile	55
Abb. 3.08: Struktur Fluo-4 / Kalibrierkurve: Fluoreszenzint. vs. Stoffkonzentration	59
Abb. 3.09: Fluoreszenzspektren Ru-Komplexe / Plot: Intensität vs. O ₂ -Konzentration	60
Abb. 3.10: Kalibrierungsfunktion: Norm. Intensität vs. Komplex-Konzentration	61
Abb. 3.11: Konfokale Aufnahmen örtlich variierender Fluoreszenz (Variation von v)	61
Abb. 3.12: Darstellung zur Reaktion $[\text{Cu}(\text{btmgp})\text{I}] + \text{O}_2$ / Fluoreszenzspektren	62
Abb. 3.13: Kalibrierungsfunktion: Fluoreszenzintensität vs. $[\text{Cu}(\text{btmgp})\text{I}]$ -Konz	64
Abb. 3.14: Zeitl. Verlauf der Fluoreszenzintensität: eine Konz. / versch. Konz	65
Abb. 3.15: Zeitl. Fluoreszenzintensitätsänderung vs. Anfangskonz. $[\text{Cu}(\text{btmgp})\text{I}]$	65
Abb. 3.16: Diagramm Konzentrationsverläufe: Ethanol, Essigsäure, Ethylacetat	67
Abb. 3.17: Ramanspektren der Essigsäure und des Ethanols	68
Abb. 3.18: Ramanspektren: Ethylacetat / Produkt der Reaktion Essigsäure + Ethanol	68
Abb. 3.19: Kalibrierkurven: Konz. umges. Ethylacetat vs. Konz. Ethanol	70
Abb. 3.20: Kalibrierkurve der Intensität als Funktion der Ethanolkonzentration	71
Abb. 3.21: Ramanspektren von destilliertem Wasser und Deuteriumoxid	72

Abb. 3.22: Simulationsergebnisse: Konzentrationsfelder der Edukte H_2O und D_2O	72
Abb. 3.23: Simulationsergebnis: Konzentrationsfeld Produkt	72
Abb. 3.24: Schema zum Versuchsaufbau zur Vorcharakterisierung am Batch-Reaktor	74
Abb. 3.25: Gegenüberstellung Konzentrationsverläufe / O_2 -Konzentration vs. Zeit	75
Abb. 3.26: Übersichtsspektren: Natriumsulfit / Natriumsulfat	76
Abb. 3.27: Vergleich Ramanspektren: Natriumsulfat mit und ohne Silber-NP (SERS)	77
Abb. 3.28: Konz.-abhängige Auftragung: einzelne Moden / nach gewichteter Addition	78

Publikationsliste

01.) Micro-Raman imaging and micro-photoluminescence measurements of strain in ZnMgSe/ZnSe microdisks

M. Panfilova, A. Pawlis, C. Arens, S. Michaelis de Vasconcellos, G. Berth, K.P. Hüsch, V. Wiedemeier, A. Zrenner and K. Lischka
Microelectronics Journal 40, pp. 221-223, 2008

02.) Imaging of ferroelectric micro-domains in X-cut lithium niobate by confocal second harmonic microscopy

G. Berth, V. Wiedemeier, K.-P. Hüsch, L. Gui, H. Hu, W. Sohler and A. Zrenner
Ferroelectrics 389, pp. 132–141, 2009

03.) Intensity enhancement of Te Raman modes by laser damage in ZnTe epilayers

E. M. Larramendi , G. Berth , V. Wiedemeier , K.-P. Hüsch , A. Zrenner , U. Woggon, E. Tschumak, K. Lischka, D. Schikora
Semicond. Sci. Technol. 25, 075003, 2010

04.) Oxygen sensing by fluorescence quenching of [Cu(btmgp)I]

S. Herres-Pawlis, G. Berth, V. Wiedemeier, L. Schmidt, A. Zrenner, H.-J. Warnecke
Journal of Luminescence, Vol. 130, Issue 10, pp. 1958-1962, 2010

05.) Imaging of the ferroelectric domain structures by confocal Raman spectroscopy

G. Berth, W. Hahn, V. Wiedemeier, A. Zrenner, S. Sanna, W.G. Schmidt
Ferroelectrics, Vol. 420, Issue 1, pp. 44-48, 2011

06.) Lift-Off of mesoporous layers by electrochemical etching on Si (100) substrates with miscut of 6° off towards (111)

E. Garralaga Rojas, B. Terheiden, H. Plagwitz, J. Hensen, G. Strobel, V. Wiedemeier, G. Berth, A. Zrenner, R. Brendel
Thin Solid Films, Vol. 520, Issue 1, pp. 606-609, 2011

07.) In-situ characterization of ZnTe epilayer irradiation via time-resolved and power density dependent Raman spectroscopy

V. Wiedemeier, E.M. Larramendi, G. Berth, A. Zrenner
Semicond. Sci. Technol. (submitted), 2011

Tagungsbeiträge

- 1.) **Analysis and visualization of ferroelectric domain structures by nonlinear confocal microscopy**
G. Berth, K.-P. Hüsch, V. Wiedemeier, V. Quiring, W. Sohler, A. Zrenner
Nonlinear Microscopy and Optical Control (NMOC 2008) Münster, p. 7, 2008
- 2.) **Multi-dimensional imaging and analysis of micro- and nanosystems by confocal Raman spectroscopy**
G. Berth, K.-P. Hüsch, V. Wiedemeier, M. Panfilova, A. Pawlis, K. Lischka,
A. Zrenner
Nonlinear Microscopy and Optical Control (NMOC 2008) Münster, p. 8, 2008
- 3.) **Model-based determination of local valid kinetics of chemical reactions in liquid phase using flat bed microreactors**
G. Berth, V. Wiedemeier, L. Schmidt, M. Holtz, D. Bothe, H.-J. Warnecke,
A. Zrenner
Progress Colloquium DFG Project PAK 119, Bremen, 2008
- 4.) **Bestimmung lokal gültiger Kinetiken chemischer Reaktionen in Flüssigphase mittels Flachbett-Mikroreaktor**
G. Berth, V. Wiedemeier, L. Schmidt, M. Holtz, D. Bothe, H.-J. Warnecke,
A. Zrenner
Progress Colloquium DFG Project PAK 119, Aachen , 2009
- 5.) **Studies on chemical reactions in liquid phase by applying flat micro reactors for the model-based determination of inherent kinetics**
G. Berth, V. Wiedemeier, L. Schmidt, M. Holtz, D. Bothe, H.-J. Warnecke,
A. Zrenner
7th International Conference on Multiphase Flow, Tampa, 2010

Danksagung

In erster Linie gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. Artur Zrenner für die Vergabe und Betreuung der Arbeit, die Aufnahme in die Arbeitsgruppe sowie die fruchtbaren Diskussionen und hilfreichen Ratschläge. Sein umfangreiches Wissen in diversen Bereichen der Physik und die Anwendung auf akute Problemstellungen führten hier zu neuen Denkanstößen, alternativen Betrachtungen und damit zu schnellen Lösungen.

Herrn. Prof. Dr.Ing. Hans-Joachim Warnecke danke ich für die Betreuung dieser Arbeit als Zweitgutachter. Ebenso bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des DFG Paketantrags 119 und die ergiebigen Diskussionen.

Für die Projektleitung im Rahmen des DFG Projektantrags 119, ebenso wie für die Betreuung meiner Masterarbeit, die im Vorfeld dieser Arbeit unerlässlich war, danke ich besonders Herrn Dr. Gerhard Berth. Seine Voraussicht in Bezug auf anstehende Projekte, seine effektive Arbeitsweise sowie sein Ansporn zur exakten und zeitnahen Erledigung diverser Aufgaben sorgten dabei für das Erlangen guter Resultate und deren ansprechende Präsentation.

Weiterhin danke ich meinen Kollegen der Arbeitsgruppe „*Nanostructure Optoelectronics*“ für die gute Zusammenarbeit und das freundliche und angenehme Arbeitsklima. Im Einzelnen geht mein Dank an: Dr. Thomas Hangleiter und Heike Degler für die Unterstützung bei der Erledigung von Verwaltungsaufgaben; Rüdiger Schulte, Reiner Schneider und Janik Mühe für die Hilfestellung bei technischen Fragen und Problemen; Mohannad Al-Hmoud, Simon Gordon, Yves Alexander Leier, Dirk Mantei, Wadim Quiring und Janina Woitkowski für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen. Insbesondere danke ich meinen Mitstreitern aus dem P8, Klaus-Peter Hüsch und Johann Borsch sowie den studentischen Hilfskräften Alex Widhalm, David Rasche und Tobias Steinrücke.

Auch möchte ich meinen Dank den Kooperationspartnern im Verbund des DFG Projektantrags 119 (AG Bothe, AG Weigand, AG Schlüter) und dabei insbesondere dem AK Warnecke, namentlich Oliver Seck, Ludger Schmidt, Stefan Waschke und Jens Timmermann für die gute Kooperation und die freundschaftlich gestalteten Zusammentreffen aussprechen.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt danke ich für die zügige und akkurate Bearbeitung der vielen Aufträge.

Ein besonderer Dank geht an meine gesamte Familie und meine Freunde, die mich nicht nur während dieser entscheidenden Phase, sondern weit darüber hinaus unterstützt und in meinen Entscheidungen bestärkt haben.