

7. Reflexionsspektroskopie an Vielfachschichten für die optische Chemosensorik

7.1. Analyse wäßriger Lösungen

Die Unempfindlichkeit von Teflon[®] AF-Filmen gegenüber Wasser macht dieses transparente Polymer attraktiv für die selektive Messung von Substanzen, die in einem Dampfgemisch mit Wasser oder sogar in einer wäßrigen Lösung vorliegen. Die Separation von Wasser im Dampf-Luft Gemisch mit Hilfe von Teflon[®] AF-Beschichtungen ist u.a. bereits bei Untersuchungen der Feuchteempfindlichkeit von Polyimid-Wellenleitern gelungen.[61]

Dünne Teflon[®] AF-Filme lassen sich als sensitive Schichten für die optische Messung verschiedener organischer Dämpfe verwenden.[37] In der ATR-Anordnung (Kap. 2.5) führen die durch Moleküldiffusion induzierten Brechungsindexänderungen zu meßbaren Resonanzverschiebungen und darüber zu einem Intensitätssignal, das auf die Konzentration der jeweiligen Substanzen zurückgeführt werden kann.

Hieraus ergibt sich nun die Aufgabenstellung, dünne Teflon[®] AF-Schichten zur selektiven Messung von Substanzen, die sich in einer wäßrigen Lösung befinden, einzusetzen.

Eine wesentliche Veränderung bei der Analyse von wäßrigen Lösungen über die Reflexionsspektroskopie stellt der veränderte Brechungsindex der Deckschicht dar. Bei der Untersuchung von Dampf-Luft Gemischen entspricht der Brechungsindex des an der Polymerschicht angrenzenden Halbraumes dem der Luft ($n = 1.0003$) und weicht auch bei variierender Dampfkonzentration kaum von diesem Wert ab. Im Falle von flüssigem H₂O überragt der Brechungsindex der Deckschicht den Teflon[®] AF-Index, so daß eine Totalreflexion an der betreffenden Grenzfläche nicht mehr möglich ist. Damit ist die übliche Schichtkonfiguration zur Leckwellenanregung nicht mehr gegeben und der Polymerfilm stellt nun vielmehr einen beidseitigen Leckwellenleiter dar.[88] Die im Reflexionsspektrum des Schichtsystems Prisma/Silber/Teflon[®] AF/Wasser beobachtbaren Resonanzen sind sehr schwach ausgeprägt, da nun in beide Halbräume abgestrahlt wird. Ein derartiges Reflexionsspektrum mit den schwach ausgeprägten Lecklinien zeigt Abbildung 7.1.1 im Vergleich zu einem Spektrum mit Luft als Deckschicht.

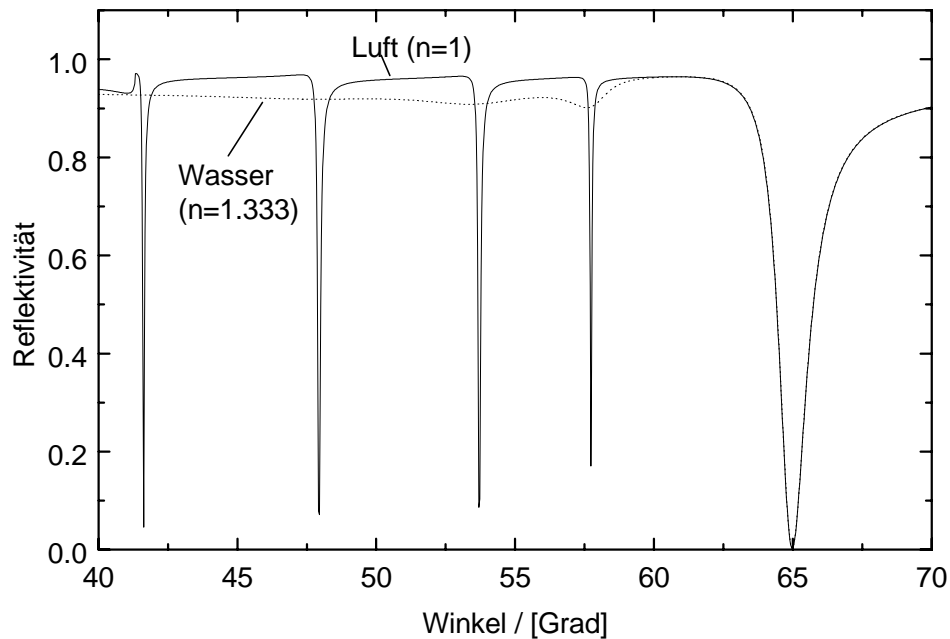


Abb. 7.1.1: Berechnete Reflexionsspektren des Schichtsystems Prisma/50 nm Silber/1.5 μm Teflon[®] AF für Luft und für Wasser als Deckschicht, mit $n_{\text{Prisma}} = 1.5151$, $\tilde{n}_{\text{Ag}} = 0.085 + i4.12$ und $\tilde{n}_{\text{Teflon}} = 1.302 + i0.00015$.

Es wird deutlich, daß die Oberflächen-Plasmon Resonanz völlig unbeeinflußt vom Brechungsindex der Deckschicht bleibt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Feldverteilung des Plasmons im Bereich der Silber/Polymer Grenzfläche lokalisiert ist und bei einer Mindestschichtdicke des Polymers (ca. $0.5\mu\text{m}$) somit unabhängig vom Brechungsindex des Deckmaterials ist (s. Kap.4, Abb.2.8). Diese Tatsache bringt den Vorteil mit sich, daß eine theoretische Anpassung des in Luft gemessenen Reflexionsspektrums nun auch für die Beschreibung der Oberflächen-Plasmon Resonanz im Falle von Wasser verwendet werden kann.

In Übereinstimmung mit den berechneten Spektren aus Abbildung 7.1.1 zeigen auch die gemessenen Reflexionsspektren in Abbildung 7.1.2 die Unempfindlichkeit des Teflon[®] AF-Filmes gegenüber Wasser. Die Oberflächen-Plasmon Resonanz bleibt auch nach einer 30-minütigen Einwirkung von Wasser in Form und Lage erhalten. Aufgrund dieser Unempfindlichkeit der Teflon[®] AF-Filme gegenüber Wasser kann die Konzentration einer im Wasser gelösten Substanz über deren selektive Diffusion in den Film getrennt erfaßt werden.

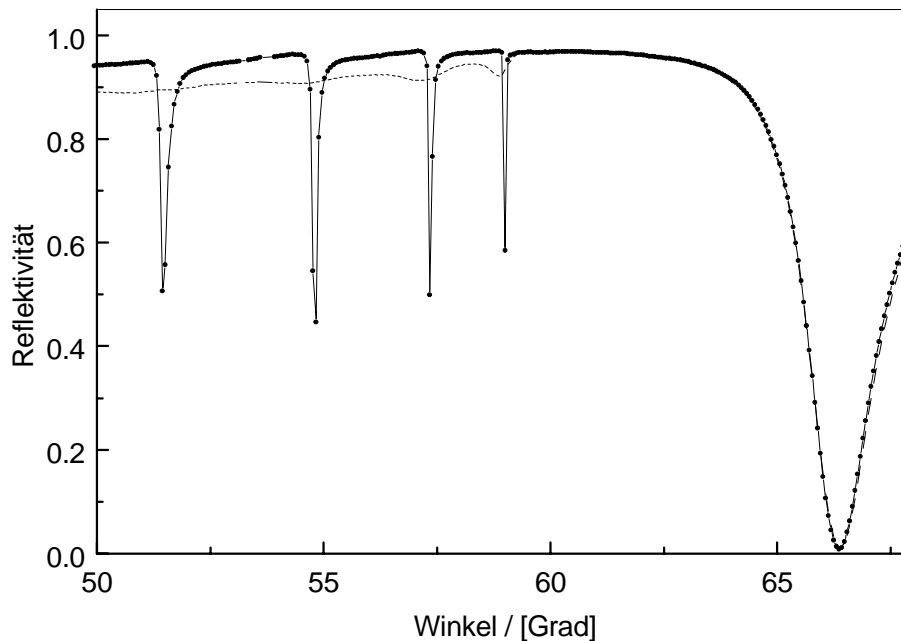


Abb. 7.1.2: Gemessene Reflexionsspektren eines BK7/Silber/Teflon[®] AF Schichtsystems in Luft (—) und nach ca. 30-minütiger Einwirkung von Wasser (---).

Hierzu wurden Wasser/Aceton sowie Wasser/EMK Gemische unterschiedlicher Volumenkonzentrationen hergestellt und in einer Durchflußzelle der Vielfachschichtprobe BK7/Silber/Teflon[®] AF zugeführt. Durch Einstellung des Einfallswinkels auf das Reflektivitätsminimum der Oberflächen-Plasmon Resonanz kann die Antwort des Sensors als zeitlich aufgelöste Reflektivitätsänderung konzentrationsabhängig gemessen werden. Der Verlauf der Reflektivität als Funktion der Zeit spiegelt gleichzeitig die Dynamik der durch die Moleküldiffusion induzierten Resonanzverschiebung wieder. Die Darstellung des Sensorsignals über der Zeit, hier Reflektivität bzw. Intensität, bezeichnet man in der Sensorliteratur auch als Sensogramm.

Die Abbildungen 7.1.3 und 7.1.4 zeigen die Sensogramme für verschiedene Volumenkonzentrationen der in Wasser gelösten Ketone Aceton und Ethylmethylketon (EMK). Das Signal des Sensors erweist sich als völlig reversibel und läßt sich bei gegebener Konzentration durch wiederholte Wegnahme und Zugabe des Analyten sehr gut reproduzieren.

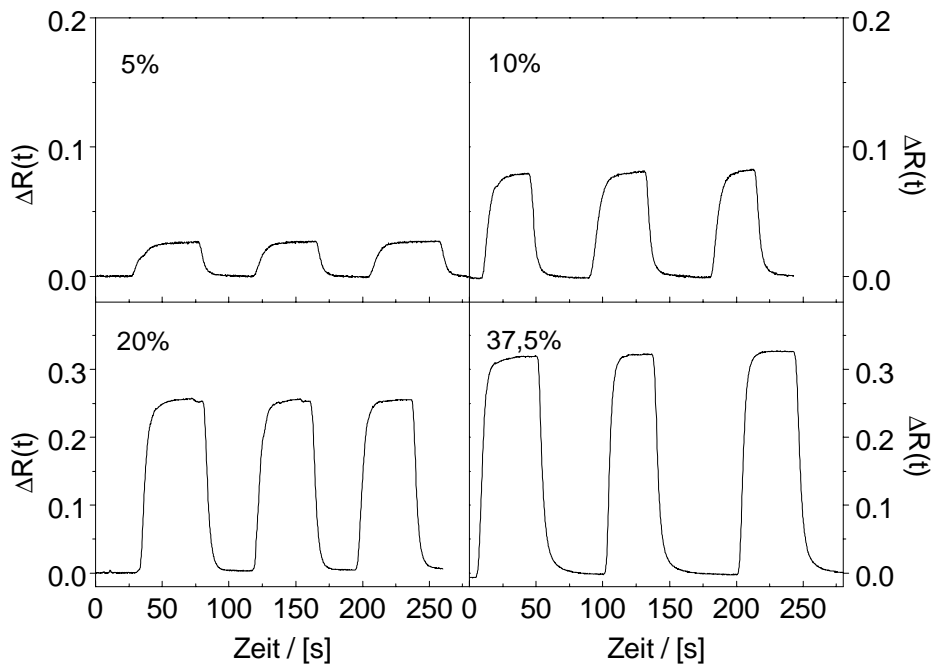


Abb. 7.1.3: Sensogramme für verschiedene Aceton-Konzentrationen

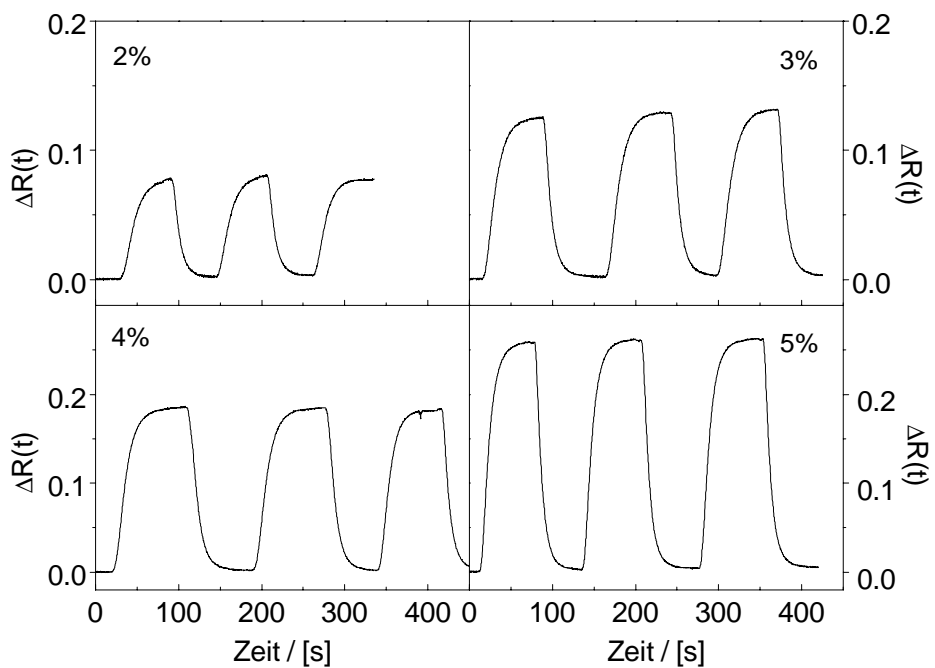


Abb. 7.1.4: Sensogramme für verschiedene EMK-Konzentrationen

Der Vergleich zwischen Aceton und EMK zeigt, daß im Falle von Aceton der Sättigungszustand des Diffusionsprozesses deutlich schneller erreicht wird. Durch eine exponentielle Anpassung des zeitlichen Verlaufs der Reflektivität lassen sich Zeitkonstanten gewinnen, welche die zeitliche Charakteristik des Sensors wiedergeben. Die so ermittelten Zeitkonstanten des Signals liegen für Aceton im Bereich von 3.5 s und für EMK bei etwa 12 s [89], was eindeutig auf eine größere Diffusionsgeschwindigkeit des kleineren Aceton-Moleküls im Vergleich zum EMK-Molekül hinweist. Aus der sich in Sättigung einstellenden Reflektivität ergibt sich zu jeder Konzentration eine entsprechende Änderung der Reflektivität, die als Maß für die betreffende Stoffkonzentration herangezogen werden kann. Die resultierenden Auftragungen der Reflektivitätsänderung gegenüber der Konzentration stellen Kalibrierungskurven für die Aceton bzw. EMK-Messungen dar und sind in den Abbildungen 7.1.5 und 7.1.6 dargestellt.

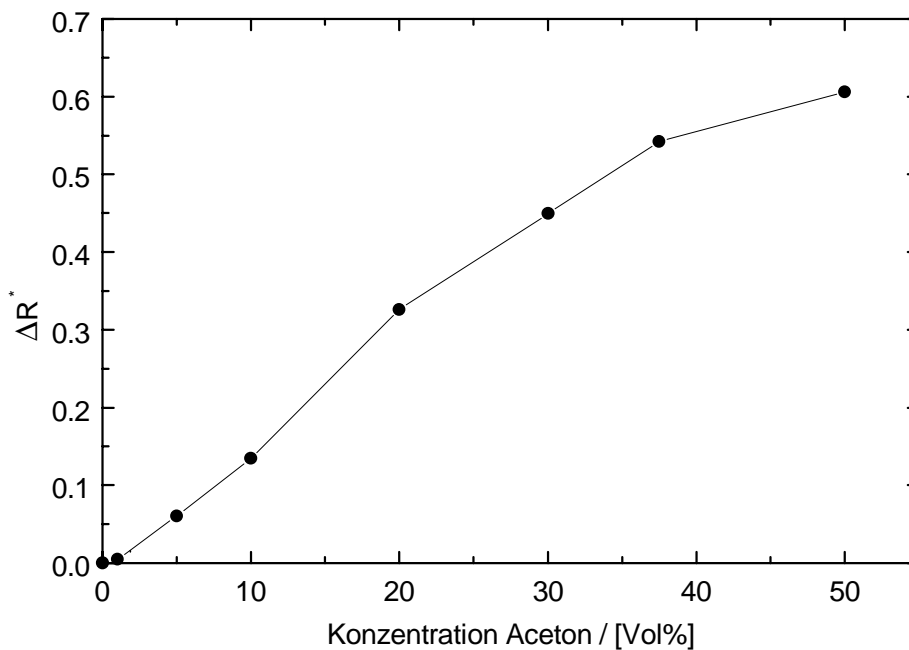


Abb. 7.1.5: Auf die Tiefe der Oberflächen-Plasmon Resonanz normierte Sättigungswerte der Reflektivitätsänderung für Wasser/Aceton Gemische

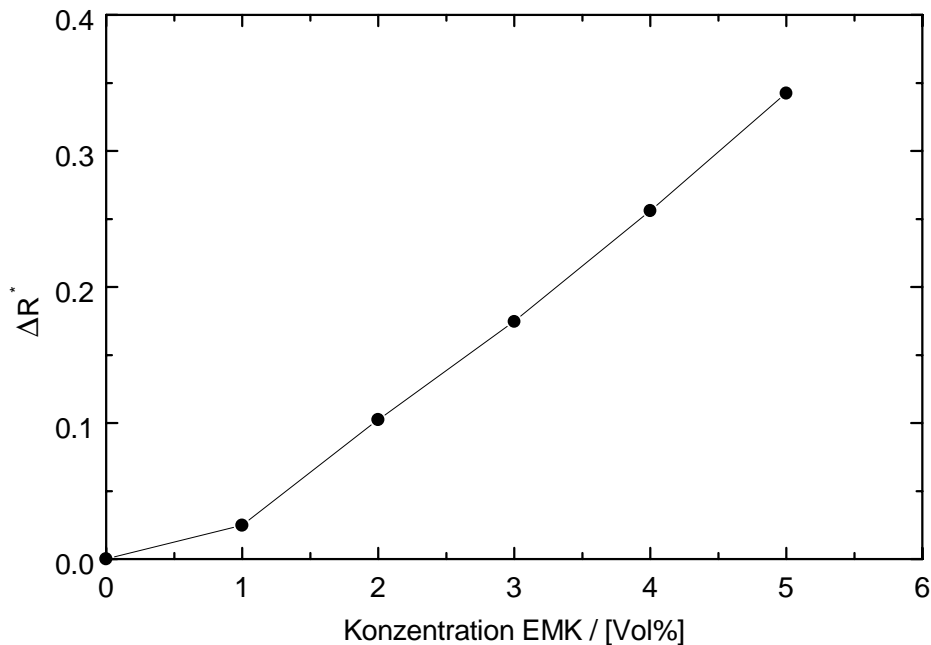


Abb. 7.1.6: Auf die Tiefe der Plasmon Resonanz normierte Sättigungswerte der Reflektivitätsänderung für Wasser/EMK Gemische

Die Einstellung des Meßwinkels im Minimum der Resonanz äußert sich in einem zunächst flachem Verlauf der Kalibrierungskurven. Dies ist bei der EMK-Kurve besonders deutlich zu erkennen. Um bereits für kleinere Konzentrationen über eine möglichst hohe Sensitivität zu verfügen, empfiehlt es sich daher, den Arbeitspunkt in die Flanke der Resonanz zu legen. Im Falle größerer Aceton-Konzentration deutet ein Abknicken des Verlaufs auf eine Absättigung des Sensorsignals hin. Hier wird allmählich der steile und damit empfindlichere Bereich der Resonanzflanke verlassen.

Den Kalibrierungskurven ist zu entnehmen, daß die größeren EMK-Moleküle bezogen auf die Volumenkonzentration einen deutlich größeren Sensoreffekt ausmachen. Folglich ist auch die pro Molekül induzierte Brechungsindexänderung für EMK größer als für Aceton, was gemäß der Lorentz-Lorenz Gleichung (3.1) auf die höhere molekulare Polarisierbarkeit des größeren EMK-Moleküls zurückzuführen ist.

Für EMK sind zu allen gemessenen Konzentrationen gleichzeitig Winkelspektren jeweils nach erreichter Sättigung des Signals aufgenommen worden, aus denen die Verschiebung der Plasmon Resonanzlage hervorgeht. Durch eine theoretische Anpassung dieser Reflexionsspektren im Bereich der Oberflächen-Plasmon Resonanz lassen sich die entsprechenden Brechungsindexänderungen der Teflon[®] AF-Schicht bestimmen. Diese sind für die EMK-Messungen in Abbildung 7.1.7 dargestellt und

zeigen gemäß dem Lorentz-Lorenz Gesetz eine lineare Abhängigkeit von der vorliegenden EMK-Konzentration. Es kann also davon ausgegangen werden, daß sich die Teilchenkonzentration der eindiffundierten Moleküle nach der Volumenkonzentration im Analyten einstellt.

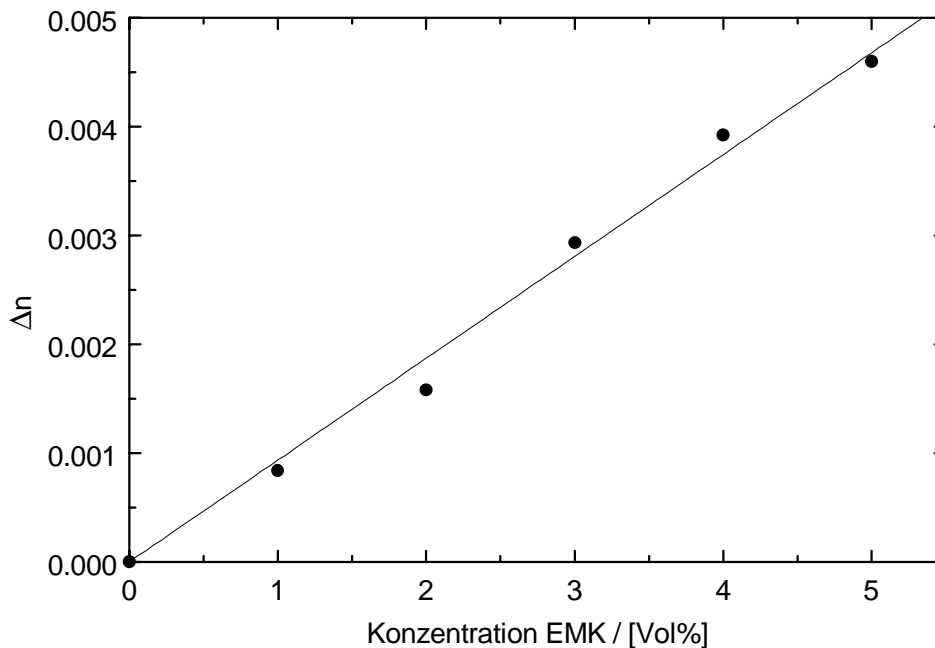


Abb. 7.1.7: Die aus der theoretischen Anpassung der Winkelspektren ermittelten Brechungsindexänderungen der Teflon[®] AF-Schicht als Funktion der EMK-Konzentration. Die durchgezogene Linie stellt eine lineare Regression dar.

Die Verwendung von Teflon[®] AF-Filmen für die Analyse wäßriger Lösungen erweist sich allerdings als nicht ganz unproblematisch. So zeigten einige Proben eine deutliche Empfindlichkeit der Filme gegenüber reinem Wasser, die sich in einer irreversiblen Verschiebung und Verbreiterung der Plasmon Resonanz sowie einem späteren Ablösen des Filmes von der Silberschicht äußerte. Bereits kleinste Beschädigungen des Filmes, etwa durch Einschluß eines Staubkorns, können dazu führen, daß Wasser unter den Film gelangt und sich dort eine dünne Wasserschicht ausbildet. Dieser Vorgang wird durch die relativ schlechte Oberflächenhaftung der Teflon[®] AF-Filme begünstigt. Zur Verbesserung des Kontaktes zwischen Teflon[®] AF-Schichten und Glassubstraten hat sich die Vorbehandlung des Substrats mit einem geeigneten Haftvermittler als zweckmäßig

erwiesen [90], wobei hier zunächst zu überprüfen ist, inwieweit die Anwendbarkeit eines Haftvermittlers im Zusammenhang mit einer dünnen Silberschicht gegeben ist.

7.2. Analyse organischer Dämpfe mittels ATR-Leckwellenspektroskopie

In diesem Kapitel wird die Anwendung der Metallfilm verstärkten Leckwellenspektroskopie als Meßmethode im Bereich der optischen Gassensorik behandelt. Im Falle gasförmiger Medien weicht der Brechungsindex des an der Polymerschicht angrenzenden Halbraumes kaum von dem der Luft ($n = 1.0003$) ab und es können nunmehr die Vorzüge der schmalen und damit um so empfindlicheren Leckwellen Resonanzen ausgenutzt werden. Zudem enthalten diese die Information über die Schichtdicke des Polymerfilms, so daß neben der induzierten Brechungsindexänderung auch Veränderungen der Schichtdicke zugänglich werden.

Die zeitaufgelöste Messung einer Resonanzverschiebung liefert ein Meßsignal, aus dem sich kleinste Brechungsindexänderungen auflösen lassen. Für die einzelnen nachzuweisenden Substanzen ist die Wahl einer geeigneten Polymermatrix erforderlich, in der ein möglichst hoher Effekt (Δn) erzeugt wird und außerdem der Diffusionsprozeß der Moleküle schnell absättigt, um akzeptable Ansprechzeiten des Sensors zu gewährleisten. Das Problem reduziert sich infolgedessen auf die Bestimmung zweier wichtiger Materialkenngrößen, die für derartige Sensoren von enormer Bedeutung sind. Dabei handelt es sich zum einen um den Diffusionskoeffizienten, durch den die Geschwindigkeit der Diffusion festgelegt wird und zum anderen um die Sensitivität des Polymermaterials, die man als Quotient der induzierten Brechungsindexänderung Δn zur anliegenden Konzentration c definieren kann. Im Bezug auf das vorhandene Meßprinzip kann die Sensitivität des Sensors über das Verhältnis der eigentlichen Meßgröße ΔR zur Konzentration angegeben werden.

Am Beispiel der beiden Polymermaterialien Teflon[®]AF und PECA wird das Potential dieser Meßmethode für den Nachweis einzelner DampfkompONENTEN beleuchtet. Dabei wird die Messung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die aufgrund ihrer breiten Nutzung von besonderer Bedeutung sind, in Verbindung mit Teflon[®]AF behandelt. Ferner wird die Detektion von Wasserdampf (relative Feuchte) und höheren Vertretern der ROH-Gruppe (Methanol, Ethanol) unter Verwendung dünner PECA-Filme vorgestellt.

Zunächst aber sollen einige theoretische Betrachtungen bezüglich der Brechungsindexempfindlichkeit der einzelnen Resonanzen eine Vorstellung über die zu erwartenden Sensoreigenschaften des Vielfachschichtsystems verschaffen.

7.2.1. Simulationen zur Charakteristik des Sensors

Sind bei einem Vielschichtsystem die Schichtparameter bekannt, so läßt sich über den Matrix-Formalismus der Verlauf der winkelabhängigen Reflektivität als Funktion einer Brechungsindexänderung Δn berechnen (s. Kap. 2.2). Die Reflektivitätsänderung ΔR ist allgemein davon abhängig, unter welchem Einfallswinkel θ gemessen wird. Demzufolge ist auch ein unterschiedliches Verhalten von ΔR bei Messung an den verschiedenen Resonanzwinkeln des Schichtsystems zu erwarten. Hierzu werden die Reflektivitätsänderungen unter den Resonanzwinkeln der Oberflächen-Plasmon Resonanz und der TM_1 -Leckwelle berechnet und miteinander verglichen. Bei den Berechnungen wurden die Schichtparameter des BK7/Ag/Teflon[®]AF/Luft Schichtsystems aus Kapitel 6 zu Grunde gelegt, die aus der in Abbildung 6.1 dargestellten Anpassung wie folgt hervorgehen:

$$d_{Ag} = 52.87 \text{ nm}, \tilde{n}_{Ag} = 0.0882 + i4.132; d_{Teflon} = 1.674 \text{ } \mu\text{m}, \tilde{n}_{Teflon} = 1.302 + i0.00015.$$

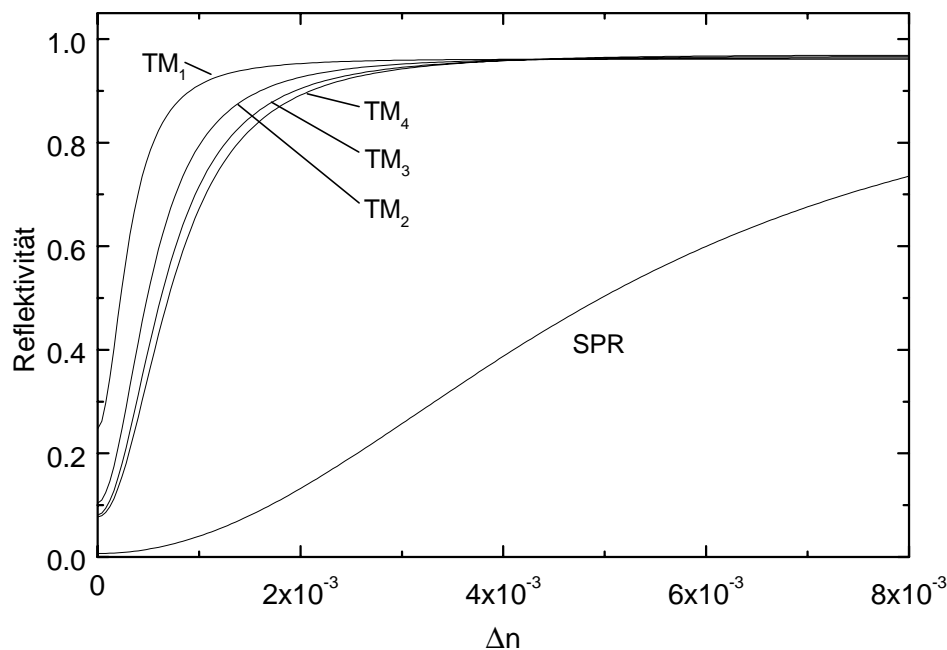


Abb. 7.2.1: Berechneter Verlauf der Reflektivität unter dem Winkel der verschiedenen Resonanzen als Funktion der induzierten Brechungsindexänderung Δn .

In Abhängigkeit einer homogenen Brechungsindexerhöhung Δn im Polymerfilm ergibt sich für die verschiedenen Resonanzen ein deutlich voneinander abweichender Verlauf

von ΔR . Wie aus Abbildung 7.2.1 hervorgeht, werden im Falle einer TM-Leckmode für $\Delta n < 10^{-3}$ sichtlich größere Reflektivitätsänderungen erreicht. Kleine Brechungsindexänderungen lassen sich demzufolge an den Leckwellen Resonanzen besser auflösen als an der Oberflächen-Plasmon Resonanz (SPR). Geht man davon aus, daß man Reflektivitätsänderungen von 0.02 noch genau messen kann, so lassen sich Brechungsindexänderungen von kleiner als $\Delta n = 2 \times 10^{-5}$ bestimmen.

Beim Oberflächen-Plasmon liegt die Auflösungsgrenze für Brechungsindexänderungen bei 2×10^{-4} , also um eine Größenordnung höher. Jedoch wird in den Leckmoden die Sättigung des Signals schon bei etwa bei $\Delta n = 1 \times 10^{-3}$ erreicht, was bei größeren Werten von Δn eine Übersteuerung zur Folge hat. Dagegen erstreckt sich der Meßbereich unter dem Oberflächen-Plasmon Resonanzwinkel bis oberhalb von 1×10^{-2} .

Unter den verschiedenen Leckmoden (TM_1, TM_2, \dots) nimmt mit der Schärfe der Resonanz konsequenterweise auch die Brechungsindexempfindlichkeit leicht ab, was aber im Vergleich zum Oberflächen-Plasmon unerheblich erscheint.

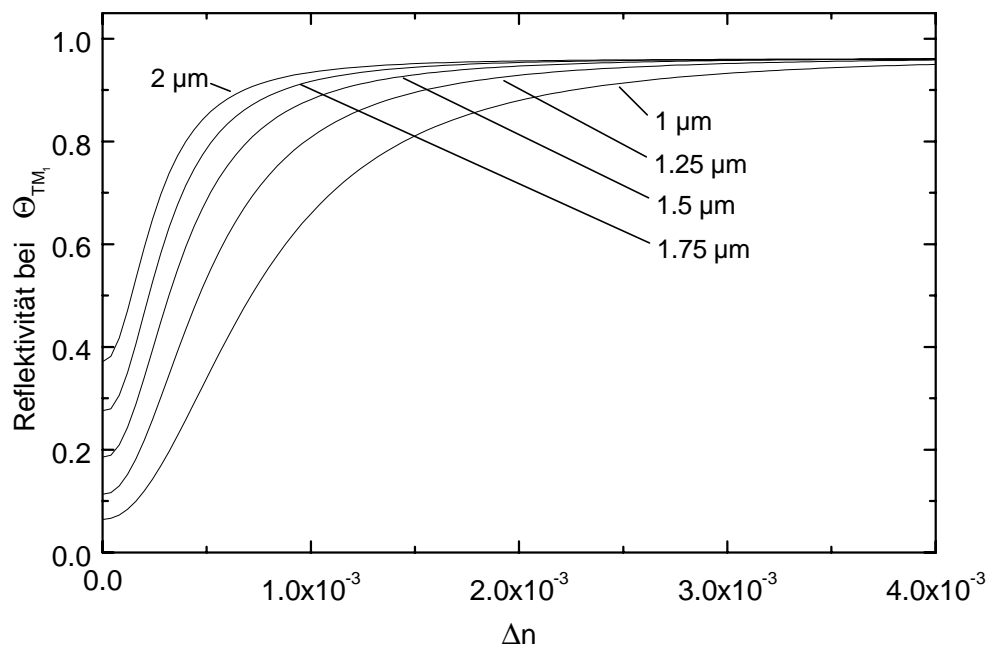


Abb. 7.2.2: Verlauf der Reflektivität am TM_1 -Resonanzwinkel als Funktion der induzierten Brechungsindexänderung Δn , berechnet für verschiedene Schichtdicken $1 \mu\text{m} < d < 2 \mu\text{m}$ des Polymerfilms.

Im Gegensatz zum Oberflächen-Plasmon ist die Ausprägung der Leckwellen Resonanz abhängig von der Schichtdicke des Polymers. Dies führt bei einer Verschiebung der Resonanz somit auch zu unterschiedlichen $R(\Delta n)$ -Kennlinien, wie in Abbildung 7.2.2 für die TM_1 -Leckmode bei verschiedenen Schichtdicken dargestellt. Mit steigender Schichtdicke verläuft die Kennlinie zwar etwas steiler, büßt jedoch aufgrund abnehmender Tiefe der Resonanz um so mehr an Meßbereich ein. Für die genaue Messung kleiner Brechungsindexänderungen empfiehlt es sich sicherlich eine größere Schichtdicke zu wählen, es ist dann aber auch ein verlangsamtes Zeitverhalten des Sensors in Betracht zu ziehen.

Wird der Einfallswinkel wie bisher auf das Minimum der Resonanz eingestellt, so verläuft die Änderung der Reflektivität zunächst sehr flach und erreicht die maximale Steigung erst in der Flanke der Resonanz. Um möglichst hohe Auflösung zu erreichen, ist es angebracht, den Arbeitspunkt in die Flanke einer Resonanz zu legen. In den folgenden Betrachtungen, wie auch bei den später vorgestellten Messungen, werden die jeweiligen Einfallswinkel so vorgegeben, daß man sich in der linken Flanke einer Resonanz befindet und zwar dort, wo die Reflektivität bis auf 10% ihr Minimum erreicht hat.

7.2.2. Gassensorik mit verschiedenen chemischen Homologen

Das System Teflon[®]AF / BTX

Dünne Teflon[®]AF-Filme zeigen bei Eindiffusion verschiedener Substanzen eine hohe Empfindlichkeit, die sich in einer unterschiedlich ausgeprägten Änderung des Brechungsindex äußert.[37] So konnte eine hohe Sensitivität für Aceton, Ethyl-Methylketon und Styrol nachgewiesen werden (siehe auch Kap. 6). Die physikalischen Parameter wie Struktur, Polarisierbarkeit oder Polarität (bzw. Dipolmoment) der Moleküle bedingen die unterschiedliche Wechselwirkung mit der Polymermatrix und scheinen damit auch den wesentlichen Einfluß auf die Sensitivität zu haben.

Im folgenden soll das Polymer Teflon[®]AF in bezug auf seine sensitiven Eigenschaften beim Nachweis der aromatischen Kohlenwasserstoffe untersucht werden. Dank seiner hervorragenden chemischen und optischen Eigenschaften scheint Teflon[®]AF das ideale Filmmaterial für den reversiblen Nachweis dieser technisch interessanten Lösungsmittel zu sein. Die homologe Reihe der BTX-Aromate (Benzol, Toluol, Xylol) bietet zudem die Möglichkeit, den Einfluß von Polarisierbarkeit und Dipolmoment an ähnlich aufgebauten Molekülen systematisch zu untersuchen.

Die Einhaltung und Überwachung der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte in der Umgebungsluft, wie z.B. die maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK), machen eine zuverlässige, hochauflösende und möglichst schnelle Detektion dieser breit genutzten Kohlenwasserstoffe wünschenswert. Diese ständig wachsenden Anforderungen an die Sensormeßtechnik erfordern neben neuen Meßsystemen insbesondere auch

immer besser geeignete sensitive Materialien, die auf ihre sensorspezifische Eigenschaften hin zu untersuchen sind.

Die unter dem Namen BTX-Aromaten zusammengefaßten Arene Benzol, Toluol und Xylol stellen die wichtigsten und daher auch bekanntesten Vertreter der aromatischen Kohlenwasserstoffe dar. Die Namensgebung der aromatische Kohlenwasserstoffe basiert auf dem starken, aromatischen Geruch des Benzols und seiner Methyl-derivate Toluol und Xylol. Die BTX-Aromate sind weitverbreitete Lösungsmittel für Kautschuk und Lacke, und treten bei zahlreichen Herstellungsprozessen als chemische Zwischenprodukte in Erscheinung. Insbesondere das Benzol dient in der chemischen Industrie zunehmend als Ausgangsprodukt zur Herstellung vieler Chemikalien (Chlorbenzolen, Phenol, Styrol etc.), sowie von Farbstoffen, Insektiziden und pharmazeutischen Präparaten.[80] Aufgrund ihrer hohen Verbrennungswärme werden die BTX-Kohlenwasserstoffe als ergiebige Brennstoffe eingesetzt. So finden sich in den gängigen Otto-Kraftstoffen Benzol (1-5 Vol%) sowie geringere Konzentrationen Toluol und Xylol.

Die Strukturformeln des Benzols, Toluols sowie der drei Xylole sind in Abbildung 7.2.3 zusammengefaßt.

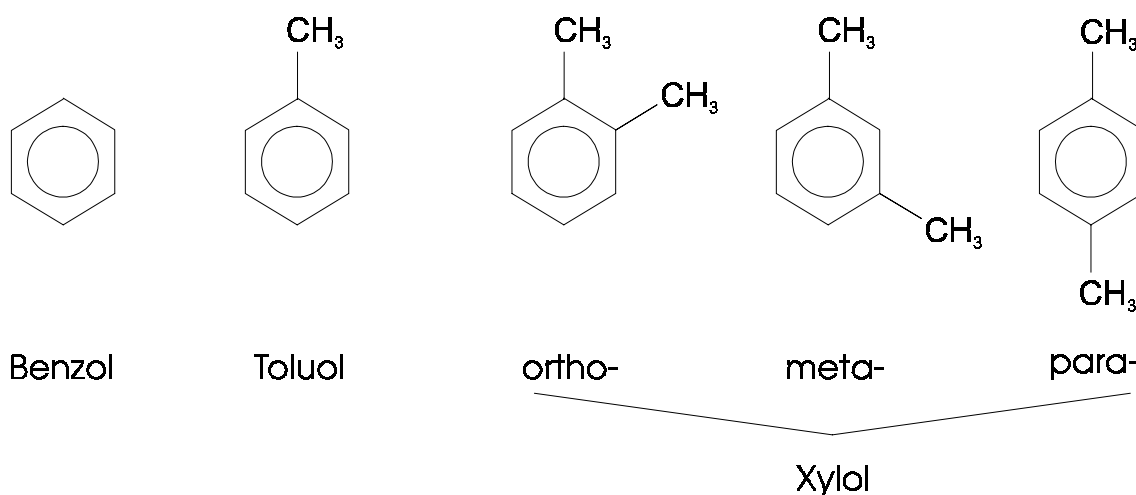


Abb. 7.2.3: Strukturformeln der aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, ortho-, meta- und para-Xylol.

Wie an den Molekülstrukturen zu erkennen ist, unterscheiden sich die einzelnen Kohlenwasserstoffe aufgrund der unterschiedlichen Anzahl bzw. Stellung der Methylgruppen in ihrer Form und Größe. Während das Benzol völlig apolar ist, bedingt die asymmetrische Anordnung der Methylgruppen beim Toluol, ortho- und meta-Xylol ein Dipolmoment, welches beim para-Xylol durch die gegenüberliegende Stellung der Methylgruppen kompensiert wird.

Diese Unterschiede zwischen den einzelnen Kohlenwasserstoffen lassen folglich auch unterschiedliche Einflüsse auf die induzierten Brechungsindexänderungen und das charakteristische Zeitverhalten bei der Diffusion der Moleküle in die Polymerschicht erwarten. Dies sollte bei der dynamischen Reflektivitätsmessung an den verschiedenen Resonanzen des Vielfachschichtsystems zu den beschriebenen empfindlichen Signalen führen. Diese unterschiedlichen Charakteristika bei der sensitiven Erfassung der einzelnen BTX-Aromate werden im folgenden mit der Methode der Metallfilm verstärkten Leckwellenspektroskopie für dünne Teflon[®] AF-Schichten quantitativ erfaßt.

Dynamische Messungen der Reflektivitätsänderung wurden ausschließlich für das Oberflächen-Plasmon und die TM_1 -Leckwelle durchgeführt. Dabei wurden die Dampfkonzentrationen jeweils so gewählt, daß ein möglichst großer Teil des jeweiligen Meßbereichs ausgenutzt werden konnte, was bei der Messung am Plasmon deutlich größere Konzentrationen bzw. Brechungsindexänderungen zuläßt, als bei der TM_1 -Mode (vgl. Abb. 7.2.1).

Die Bereitstellung der definierten Konzentrationen erfolgt durch Mischung zweier Volumenströme (s. Kap. 4.5.4). Für einen Volumenstrom wird dazu eine feste Dampfkonzentration über die Taupunktmethode (s. Kap. 4.5.3) vorgegeben, während für den zweiten Strom reiner Stickstoff verwendet wird. Die Taupunkttemperatur war hierbei stets auf den festen Wert von $T_{\text{Tau}} = 8.0^\circ\text{C}$ eingestellt, so daß die Berechnung der eingestellten Konzentration einer gegebenen Substanz allein über die Labortemperatur T_L und die beiden variabel einstellbaren Volumenströme erfolgt. Die Labortemperatur, die der Temperatur an der Probe entspricht, unterliegt den üblichen Schwankungen, wurde aber stets im Bereich $23.6 < T_L < 25.2$ ermittelt und blieb im Verlaufe einer Messung bis auf $\pm 0.1^\circ\text{C}$ konstant, so daß temperaturbedingte Veränderungen der optischen Schichtparameter vernachlässigbar bleiben. Der Gesamtstrom $\dot{V}_1 + \dot{V}_2$ sowie der Referenzstrom \dot{V}_R wurden auf $2 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{min}$ konstant gehalten, so daß ein gleichbleibender Strom in der Durchflußzelle gewährleistet war.

Für die einzelnen BTX-Dämpfe wurden damit entsprechende Konzentrationsreihen eingestellt und die zeitliche Änderung der Reflektivität am Plasmon und an der TM_1 -Mode bei Eindiffusion und Ausdiffusion der Moleküle gemessen. Bei der Aufnahme dieser Sensogramme wurde der Einfallswinkel, wie in Kapitel 7.2.1 beschrieben, jeweils in der linken Flanke der Resonanz eingestellt. Zusätzliche vollständige Winkelspektren, die unmittelbar nach erreichter Sättigung des Eindiffusionsprozesses aufgenommen wurden, ermöglichen die Bestimmung von Δn_∞ sowie eventuelle Veränderungen der Schichtdicke des Filmes.

Bei den untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen läßt sich ein charakteristisches Verhalten der zeitlichen Reflektivitätsänderung, sowohl für die Messung in der Plasmon Resonanz, als auch für die TM_1 -Messung beobachten. Für Benzol zeigt Abbildung 7.2.4 diesen typischen Verlauf von $\Delta R(t)$ für das Plasmon (oben) sowie für die TM_1 -Mode (unten), wobei die dargestellten Kurven jeweils Messungen an der im Kapitel 6 (Abb. 6.1) vorgestellten Vielfachschichtprobe mit einer Teflon[®]AF-Schichtdicke von $d_f = 1.674 \mu\text{m}$ repräsentieren. Trotz unterschiedlicher Benzol-Konzentrationen erreicht das Signal an beiden Resonanzen nach Ein- und Ausdiffusion den Ausgangswert $\Delta R = 0$ innerhalb der gleichen Zeitspanne von etwa 300 s. Die Dauer bis zur Sättigung hängt offensichtlich nicht von der eingestellten Dampfkonzentration ab.

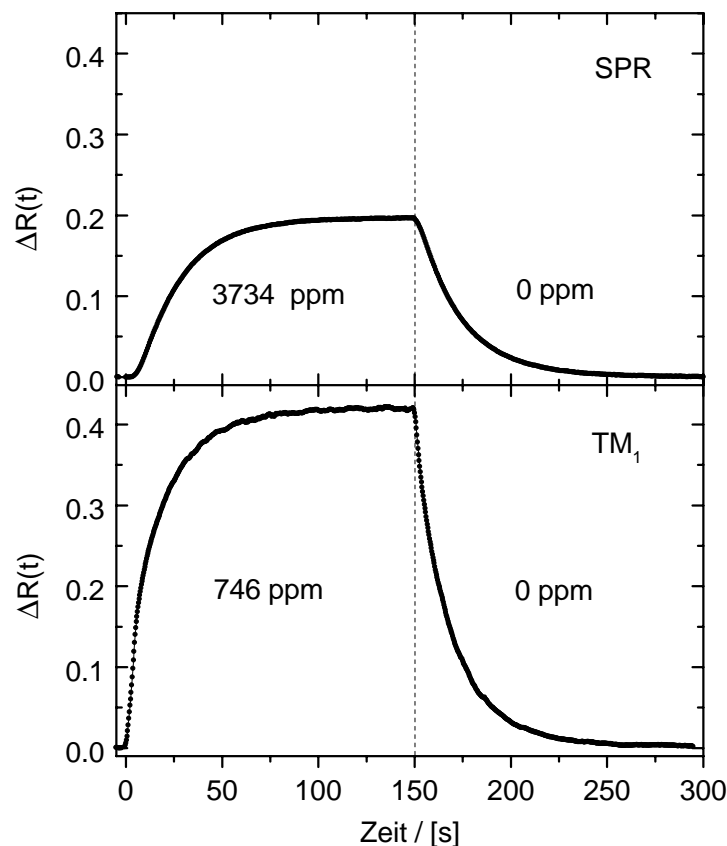


Abb. 7.2.4: Zeitlicher Verlauf der Reflektivitätsänderung bei Ein- und Ausdiffusion von Benzol, gemessen in der Oberflächen-Plasmon Resonanz (oben) bei 3734 ppm Benzol und in der TM_1 -Mode (unten) bei 746 ppm Benzol.

Ferner ist den Sensogrammen aus Abbildung 7.2.4 zu entnehmen, daß das Signal in der TM_1 -Mode bereits bei kleineren Dampfmengen deutlich empfindlicher reagiert. Es läßt

sich eine etwa doppelt so große Reflektivitätsänderung beobachten, wobei die Konzentration des Benzoldampfes nur etwa ein Fünftel (746 ppm) im Vergleich zu der Plasmon-Messung (3734 ppm) beträgt.

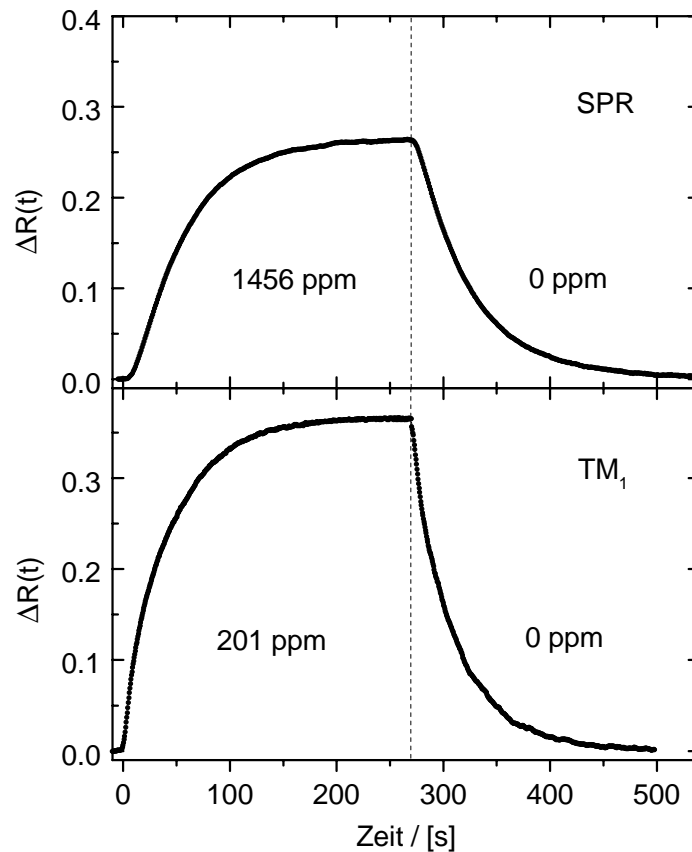


Abb. 7.2.5: Reflektivitätsänderung bei Ein- und Ausdiffusion von Toluol, gemessen an der Oberflächen-Plasmon Resonanz (oben) bei 1456 ppm und an der TM₁-Mode (unten) bei 201 ppm Toluol.

Analoges Verhalten wird auch bei der Einwirkung von Toluoldampf beobachtet. Die charakteristische Signalform für die Messung im Plasmon (bei 1456 ppm) bzw. in der TM₁-Mode (bei 201 ppm) zeigt Abbildung 7.2.5, wiederum für das Vielschichtsystem mit einer 1.674 μm dicken Teflon[®]AF-Beschichtung. Neben der sichtbar größeren Empfindlichkeit des Signals in der TM₁-Mode läßt sich wiederum eine von der vorgegebenen Konzentration unabhängige Dauer des völlig reversibel verlaufenden Prozesses der Ein- und Ausdiffusion ausmachen, wobei der Prozeß hierbei offensichtlich viel langsamer vonstatten geht. Es wird im Vergleich zum Benzol nahezu die

doppelte Zeit von etwa 550 s bis zur Rückkehr des Signals in die Ausgangslage benötigt.

Diese Beobachtung setzt sich bei Betrachtung der nächst höheren Homologen fort. Bei den Xylenen ist bei gleicher Signalcharakteristik fast eine Stunde zu warten, bis das Reflektivitätssignal wieder in seine Ausgangsposition zurückgekehrt ist.

Die mit den Sensogrammen aus Abbildung 7.2.4 übereinstimmende charakteristische Form der gemessenen Reflektivitätsänderung bekräftigt die Vorstellung, daß der Diffusionsprozeß und damit die verbundene Brechungsindexänderung $n(x,t)$ nach strengen Gesetzmäßigkeiten erfolgt. Auch die von der Konzentration unabhängigen Zeiten bis zur Absättigung des Diffusionsprozesses stehen im Einklang mit der in Gleichung (3.10) abgeleiteten Lösung für die Diffusion in den rechten Halbraum ($x > 0$), wonach die bei $x = 0$ konstant gehaltene Konzentration c_0 nur als Faktor ein-geht und somit die Dynamik in keiner Weise beeinflußt (s. Kap.3).

Die Dauer bis zur Absättigung hängt in erster Linie vom Diffusionskoeffizienten D der jeweiligen Moleküle im Polymer ab. Im Falle einer Schicht wird der Verlauf des Profils für Ein- und Ausdiffusion auch entscheidend von der Schichtdicke d bestimmt. Nach Gleichung (3.8) verhalten sich die von einer bestimmten Konzentration zurückgelegten Wege wie die Wurzeln der Diffusionszeiten, eine Eigenschaft, die darin begründet ist, daß die Lösungen $c(x,t)$ vom Quotienten x/\sqrt{Dt} abhängen. Im Falle unterschiedlicher Schichtdicken sollten die Zeiten, zu denen sich eine bestimmte Konzentration bei $x = d$ eingestellt hat, proportional zum Quadrat von d verhalten. Dies scheint auch insofern plausibel, als ein Film mit größerer Schichtdicke bei gleicher Konzentration mehr Teilchen aufnimmt und diese im Mittel eine größere Strecke zurücklegen, was folglich zu den längeren Diffusionszeiten führt.

Das Feld der Oberflächen-Plasmon Resonanz ist stark an der Silber/Polymer-Grenzfläche bei $x = d$ lokalisiert (s. Kap. 2.6). Eine beliebige aber feste Konzentration c_d im Abtastbereich des Plasmons verursacht bei der Messung im Plasmon eine bestimmte Reflektivitätsänderung $\Delta R(c_d)$. Am folgenden Beispiel der zeitaufgelösten Plasmon-Messungen mit Benzol wird überprüft, ob sich die Zeiten bis sich diese Konzentration bei $x = d$ und damit $\Delta R(c_d)$ einstellt, wirklich wie das Quadrat der Schichtdicke verhalten. Dazu wurden für fünf Proben unterschiedlicher Teflon[®] AF-Schichtdicke diejenigen Zeiten $\tau_{63\%}$ ermittelt, zu denen das Signal 63 % des Sättigungswertes erreicht hat. Durch Auftragung dieser $\tau_{63\%}$ -Zeitkonstanten als Funktion des jeweiligen Schichtdickenquadrates ergibt sich der in Abbildung 7.2.6 dargestellte lineare Zusammenhang. Dadurch wird belegt, daß der Verlauf der Brechungsindexverteilung $n(x,t)$ durch ein Diffusionsmodell beschrieben werden kann. Die dargestellten Zeitkonstanten in Abbildung 7.2.6 sind aus den entsprechenden $\Delta R(t)$ -Kurven der verschiedenen Proben jeweils bei einer Konzentration von 3734 ppm Benzol ermittelt worden. Der lineare Zusammenhang wird auch für weitere Konzentrationen (2483 und 4986 ppm) genau reproduziert.

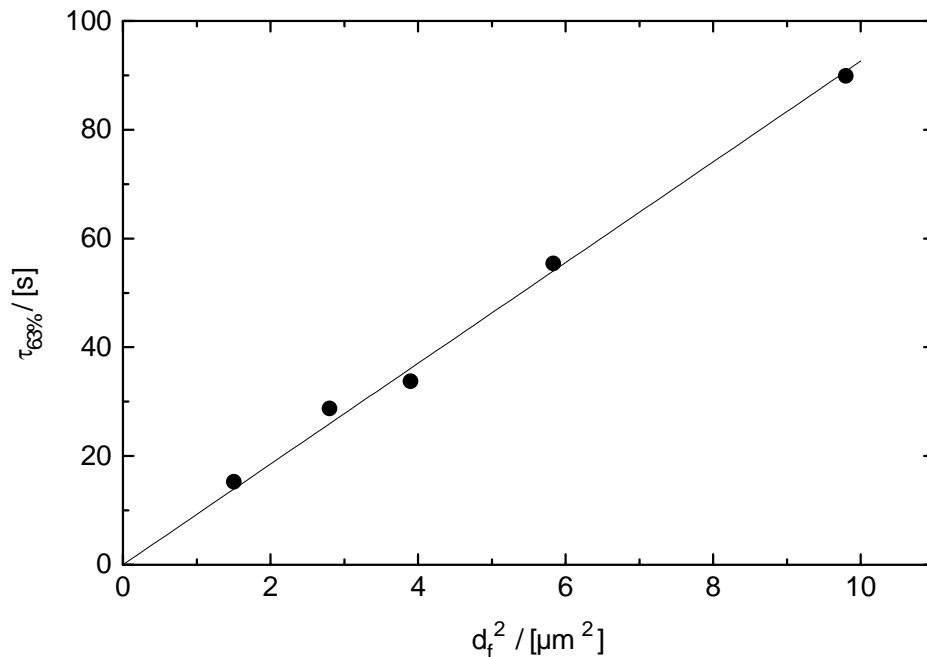


Abb. 7.2.6: Die aus dem Zeitverhalten der Plasmon-Messung ermittelten Zeitkonstanten $\tau_{63\%}$ als Funktion des Schichtdickenquadrates der Teflon[®] AF-Filme.

Ein Vergleich der Diffusionszeiten verschiedener Substanzen erscheint demnach nur sinnvoll, wenn identische Schichtdicken des Polymers vorliegen. Der entscheidende Materialparameter für die Dynamik des hier betrachteten Prozesses ist zweifellos der Diffusionskoeffizient D . Die Zeitkonstanten, die im allgemeinen direkt aus den Sensor-meßsignalen gewonnen werden, können jedoch als nützliche Parameter für die Beschreibung der Dynamik an Proben gleicher Dicke dienen.[59,91] Bei gegebener Schichtdicke sollten sich die Diffusionszeiten wegen $c = c(x/\sqrt{Dt})$ linear zum vorliegenden Diffusionskoeffizienten verhalten. Die im Vergleich zum Benzol längeren Diffusionszeiten des Toluols bzw. der Xylole kommen jeweils größeren Diffusionskoeffizienten gleich.

Wie in den oben dargestellten Sensogrammen zu erkennen ist, hängt die Empfindlichkeit der Messung davon ab, an welcher Resonanz gemessen wird. Andererseits zeigen sich für die einzelnen Analyten deutliche Unterschiede in der Sensitivität, die zunächst am Beispiel des Benzols und Toluols aufgezeigt werden. Wie man schon den Abbildungen 7.2.4 und 7.2.5 entnehmen kann, wird bei der Toluol Detektion offenbar mehr Effekt pro Teilchen erzielt, der Sensor zeigt also eine größere Sensitivität für Toluol.

Genaueren Aufschluß hierüber liefern die sogenannten Kalibrierungskurven, die man jeweils durch Auftragung des maximalen Meßsignals ΔR als Funktion der Konzentration erhält. Dabei ist zwischen den Messungen in den unterschiedlichen Resonanzen zu unterscheiden. Die für die Oberflächen-Plasmon Resonanz (SPR) gewonnenen Benzol- und Toluol-Kalibrierungskurven sind zusammen in Abbildung 7.2.7 dargestellt.

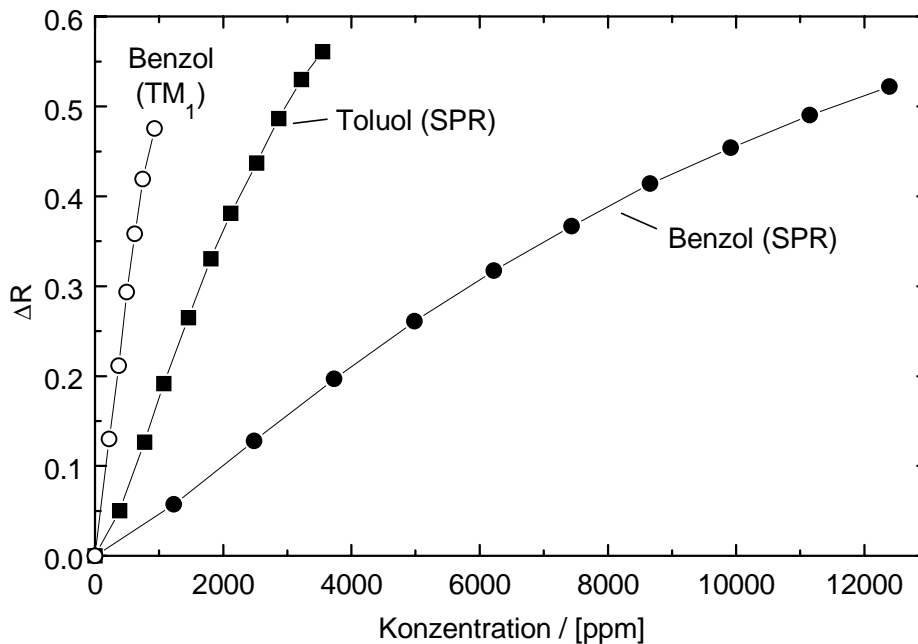


Abb. 7.2.7: Kalibrierungskurven für die Detektion von Benzol bzw. Toluol an der Oberflächen-Plasmon Resonanz (ausgefüllte Symbole). Zum Vergleich ist für Benzol die Kalibrierungskurve für die Messung an der TM₁-Leckwellen Resonanz aufgetragen (o).

Hieraus ergibt sich nun auch quantitativ die deutlich größere Empfindlichkeit des Sensors für Toluol. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden für den im Anfangsbereich ($\Delta R \leq 0.3$) linearen Verlauf der Kurven ergibt sich mit $1.8 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$ für Toluol die vierfache Signalempfindlichkeit (Reflektivitätsänderung pro ppm Teilchenkonzentration) im Vergleich zum Benzol ($0.52 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$). Nimmt man wieder eine Auflösungsgrenze der Reflektivitätsmessung von 0.02 an, so ergibt sich daraus eine Nachweisgenauigkeit von 385 ppm für Benzol und 110 ppm für Toluol bei der Messung im Plasmon.

Wie bereits aus den theoretischen Betrachtungen in Kapitel 7.2.1 hervorgegangen und in den vorgestellten Sensogrammen (Abb. 7.2.4 bzw. 7.2.5) angedeutet, wird eine weitaus höhere Empfindlichkeit bei der TM_1 -Messung erreicht. Dies zeigt die in Abbildung 7.2.7 mit eingezeichnete Benzol-Kalibrierungskurve für die TM_1 -Leckmode. Die Anpassung des anfänglich linearen Verlaufs ergibt hierbei eine im Vergleich zum Plasmon zehnmal höhere Signalempfindlichkeit von $5.5 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$, was die aus den theoretischen Betrachtungen des Vielschichtsystems abgeleiteten Verhältnisse bezüglich der Auflösungsgrenze für Brechungsindexänderungen exakt widerspiegelt (vgl. Abb. 7.2.1). Daraus läßt sich für die Detektion von Benzol eine Nachweisgenauigkeit von etwa 37 ppm abschätzen. Der Vorteil der hohen Auflösung bei Messung in der Leckwellen Resonanz ist allerdings mit dem Nachteil eines eingeschränkten Meßbereichs verbunden, so daß für den Konzentrationsbereich außerhalb dieses Meßbereichs auf die weniger empfindliche, aber mit einem größeren Meßbereich versehene Messung in der Oberflächen-Plasmon Resonanz zurückgegriffen werden muß.

Die hohe Empfindlichkeit der Messung in der TM_1 -Leckmode ist in der Praxis mit dem Problem verbunden, die entsprechend kleinen Konzentrationen genau einzustellen. Der aus den einzelnen Toleranzen der Durchflußregler und Temperaturfühler abschätzbare Fehler bei der Konzentrationseinstellung liegt im Falle von Benzol bei etwa $\pm 200 \text{ ppm}$, was in dem für die TM_1 -Mode relevanten Konzentrationsbereich von 0..1200 ppm zu beachtlichen relativen Fehlern führt. Trotzdem scheint die in Abbildung 7.2.7 dargestellte Konzentrations-Meßreihe die richtige Tendenz wiederzugeben.

Um sich auf reine Materialeigenschaften zu beschränken, ist es sinnvoll, anstelle des jeweils von der Meßtechnik abhängigen Signals die Brechungsindexänderungen Δn im Material in Abhängigkeit von der Konzentration zu betrachten. Diese lassen sich zusammen mit der Schichtdicke aus den jeweils im Gleichgewichtszustand des Diffusionsprozesses gemessenen, statischen Winkelspektren ermitteln. Die in Kapitel 6.1 beschriebene Auswertung dieser so gemessenen Winkelspektren ergibt, daß bei den hier betrachteten Konzentrationen der untersuchten Substanzen die optischen Parameter der Silberschicht unverändert bleiben, und auch keine systematische Veränderungen im Imaginärteil des Polymerbrechungsindex auftreten. Die Verschiebung der Resonanzen bei Einwirkung der Lösungsmitteldämpfe kann daher ausschließlich auf Veränderungen der reellen Brechzahl und der Schichtdicke des Polymers zurückgeführt werden.

Unter diesen Voraussetzungen ist es möglich, Δn aus dem Sättigungswert der Reflektivitätsänderung in den dynamischen Messungen zu berechnen. Hierzu wird mit den optischen Parametern der charakterisierten Vielschichtprobe die Reflektivitätsänderung am eingestellten Meßwinkel unter Variation von Δn berechnet, bis eine vorgegebene Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert für ΔR erreicht ist. Da die Lage der Leckwellen Resonanzen auch empfindlich von der Schichtdicke d des Polymerfilms abhängt, ist dieses Verfahren hier nur unter der Bedingung $d = \text{const}$

anwendbar. Im Falle der Oberflächen-Plasmon Resonanz ist dagegen die Resonanzlage unabhängig von der Schichtdicke und wird somit ausschließlich durch Brechungsindexänderungen des Polymerfilms beeinflusst.

Bei der Bestimmung von Δn wird ferner vorausgesetzt, daß im Gleichgewicht des Diffusionsprozesses eine homogene Brechungsindexänderung, also kein statisches Indexprofil im Film vorliegt. Einen ersten Hinweis auf ein mögliches Profil erhält man bereits bei der getrennten Theorieanpassung von Leckmoden und Oberflächen-Plasmon Resonanz im Winkelspektrum, wenn hierbei unterschiedliche Werte des Brechungsindex ermittelt werden. Während die Leckwellen Resonanzen die Brechungsindexverteilung im gesamten Film wahrnehmen, beschränkt sich der Abtastbereich des Plasmons im Film auf eine Tiefe von ca. 200 nm an der Silber/Polymer Grenzfläche. Eine aufschlußreichere Möglichkeit zur Überprüfung der Homogenität von $n + \Delta n$ bietet die in Kapitel 6.1 vorgestellte Methode zur Rekonstruktion eines Profils. Diese zeigte bei der Überprüfung von im Gleichgewicht gemessenen Winkelspektren stets einen völlig konstanten Verlauf des Brechungsindex im Film an.

Für Benzol sind die statisch ermittelten Werte für Δn und Δd als Funktion der Konzentration in Abbildung 7.2.8 dargestellt, wobei die Brechungsindexänderungen sowohl statisch als auch dynamisch aus den Reflektivitätsänderungen im Plasmon bestimmt worden sind und die erwartet gute Übereinstimmung zeigen. Zunächst deutet sich ein unverkennbarer linearer Verlauf von Δn mit der Benzol-Konzentration an, der oberhalb von 8000 ppm jedoch zunehmend nach unten hin abweicht. Betrachtet man nun den Verlauf der Schichtdicke, so läßt sich nach zunächst konstantem Verlauf ein Anstieg verzeichnen, der bei einer Konzentration von ebenfalls etwa 8000 ppm Benzol einsetzt.

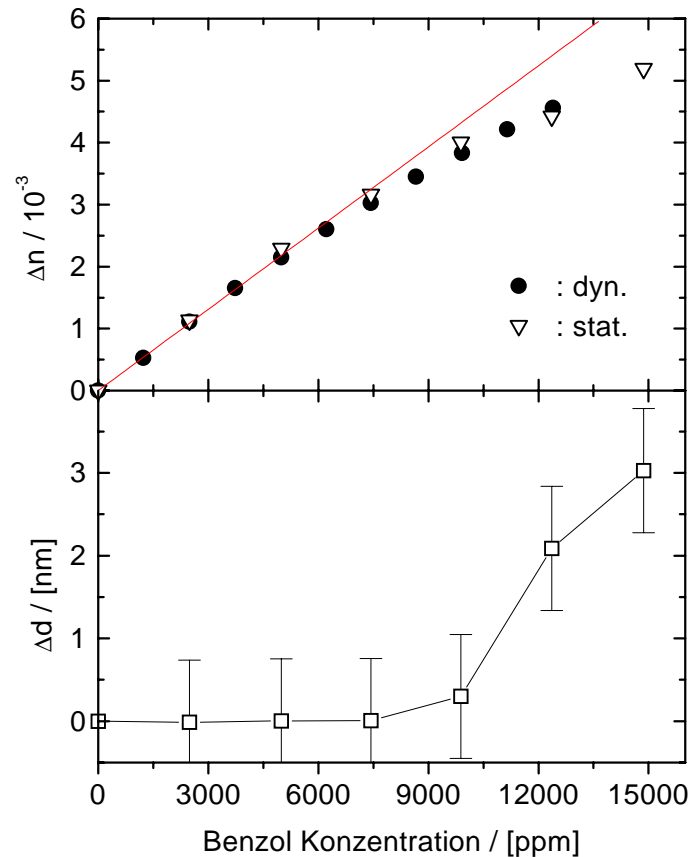


Abb. 7.2.8: Aus statischen Winkelspektren unter Einwirkung von Benzoldampf ermittelte Brechungsindex- und Schichtdickenänderungen des 1.674 μm dicken Teflon[®] AF-Filmes als Funktion der Konzentration. Die Werte für Δn lassen sich ebenfalls aus dynamischen Messungen in der Oberflächen-Plasmon Resonanz ermitteln (●).

Ein ähnliches, aber nicht ganz so auffälliges Verhalten läßt sich bei der Einwirkung von Toluoldampf beobachten. Die entsprechenden Verläufe von Δn und Δd mit der Toluol-Konzentration sind in Abbildung 7.2.9 dargestellt. Für Δn läßt sich bei etwa 3500 ppm Toluol ebenfalls ein Abknicken der zunächst linear verlaufenden Abhängigkeit von der Konzentration beobachten, was aber nicht so deutlich wie im Falle des Benzols zum Vorschein kommt. Augenfällig ist wiederum, daß diese Abweichung von einer simultan einsetzenden Schichtdickenerhöhung begleitet wird.

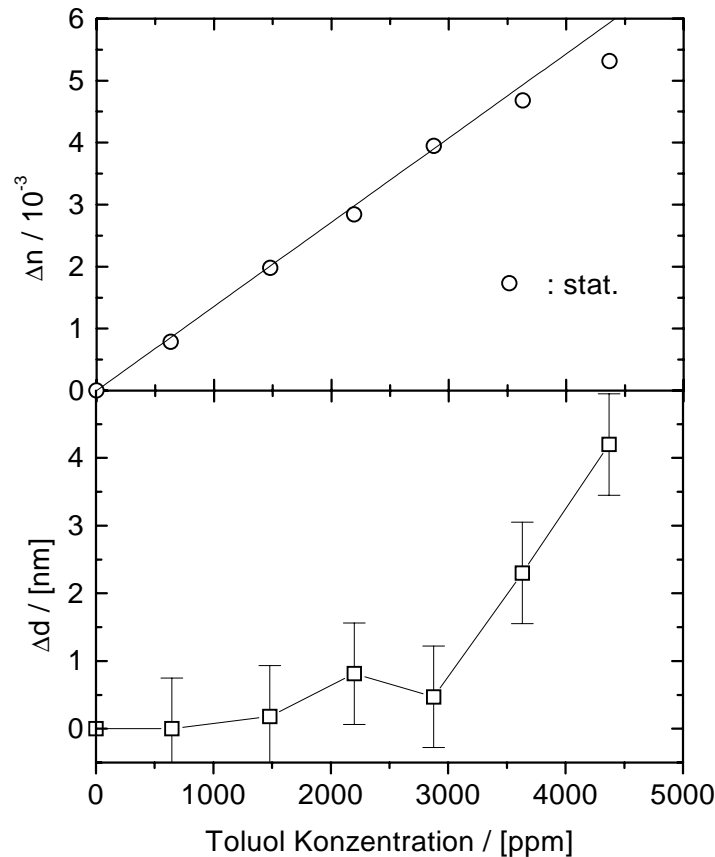


Abb. 7.2.9: Gegenüberstellung der aus statischen Messungen gewonnenen Brechungsindex- und Schichtdickenänderungen als Funktion der Toluol-Konzentration.

In allen Fällen hat sich gezeigt, daß die auftretenden Schichtdicken- und Brechungsindexänderungen völlig reversibel sind. Nach beendetem Ausdiffusionsprozeß befindet sich der Film bezüglich seiner optischen Parameter wieder im Ausgangszustand, eine wichtige Erkenntnis, ohne die vergleichbare Messungen an derselben Probe nicht möglich wären.

Der aus der Lorentz-Lorenz Gleichung abgeleitete lineare Zusammenhang von Brechungsindexerhöhung und Konzentration in Gleichung (3.2) läßt sich also in beiden Fällen gut bestätigen, sofern man jeweils den Konzentrationsbereich betrachtet in dem keine Dickenänderungen des Teflon[®] AF-Filmes auftreten. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden für den linearen Bereich läßt sich jeweils die materialspezifische Sensitivität als Brechungsindexänderung pro ppm Dampfkonzentration ermitteln.[92] Diese ergeben bei Toluol ($1.34 \times 10^{-6} \text{ ppm}^{-1}$) eine etwa dreimal größere Sensitivität als bei Benzol ($0.43 \times 10^{-6} \text{ ppm}^{-1}$).

Die aus statischen Winkelspektren ermittelten Schichtdickenänderungen betragen in beiden Fällen nur einige Nanometer und liegen somit im Bereich der Auflösungsgrenze des Meßverfahrens. Daraus ergeben sich so große Fehlergrenzen, daß den gemessenen Werten neben dem eindeutigen Trend lediglich die Größenordnung von Δd zu entnehmen ist.

Unter Ausnutzung der Lorentz-Lorenz Gleichung (3.1) läßt sich ein Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und einer Schichtdickenänderung des Filmes ableiten. Aus diesem lassen dem sich die beobachteten Abweichungen vom linearen Verlauf von Δn durch eine Abnahme des Brechungsindex bei Dickenerhöhung des Filmes abschätzen.[93] Eine steigende Dicke des Films hat eine durch die Volumenerhöhung bedingte Herabsetzung der makroskopischen Dichte des Polymers und somit auch der einzelnen Teilchenzahldichten N_j in der Lorentz-Lorenz Gleichung zur Folge. Die Teilchenzahldichten verhalten sich dann wie die Kehrwerte der Schichtdicken, so daß man für die veränderte Teilchenzahldichte N_j' schreiben kann:

$$N_j' = \frac{d}{d + \Delta d} N_j.$$

Setzt man die N_j' in die Lorentz-Lorenz Gleichung für den veränderten Brechungsindex n' ein, so erhält man:

$$\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} = \frac{d}{d + \Delta d} \cdot \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j.$$

Mit der Lorentz-Lorenz Gleichung für den ursprünglichen Index

$$\frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

erhält man schließlich eine Gleichung, aus der sich die durch eine Dickenerhöhung Δd hervorgerufene Brechungsindexänderung $\delta n = n' - n$ bestimmen läßt:

$$\frac{(n + \delta n)^2 - 1}{(n + \delta n)^2 + 2} = \frac{d}{d + \Delta d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Dabei wird angenommen, daß die einzelnen Polarisierbarkeiten α_j näherungsweise unbeeinflußt bleiben.

Setzt man in diese Gleichung für d und n die Schichtdicke und den Brechungsindex des betrachteten Teflon[®] AF-Filmes ein, so ergibt sich für $\Delta d = 3$ nm eine Änderung des Brechungsindex von $\delta n = -0.6 \times 10^{-3}$, also eine Verringerung des Indexes, die sowohl

die Tendenz als auch die Größenordnung der beobachteten Abweichungen vom linearen Verlauf in Abbildung 7.2.8 bzw. 7.2.9 richtig wiedergibt.

Für die drei Xylole folgen die konzentrationsabhängigen Brechungsindexänderungen ebenfalls dem linearen Verlauf nach Gleichung (3.2). Diese sind hierbei jeweils aus den dynamischen Messungen an der Oberflächen-Plasmon Resonanz ermittelt worden und zusammen in Abbildung 7.2.10 gegen die Konzentration aufgetragen.

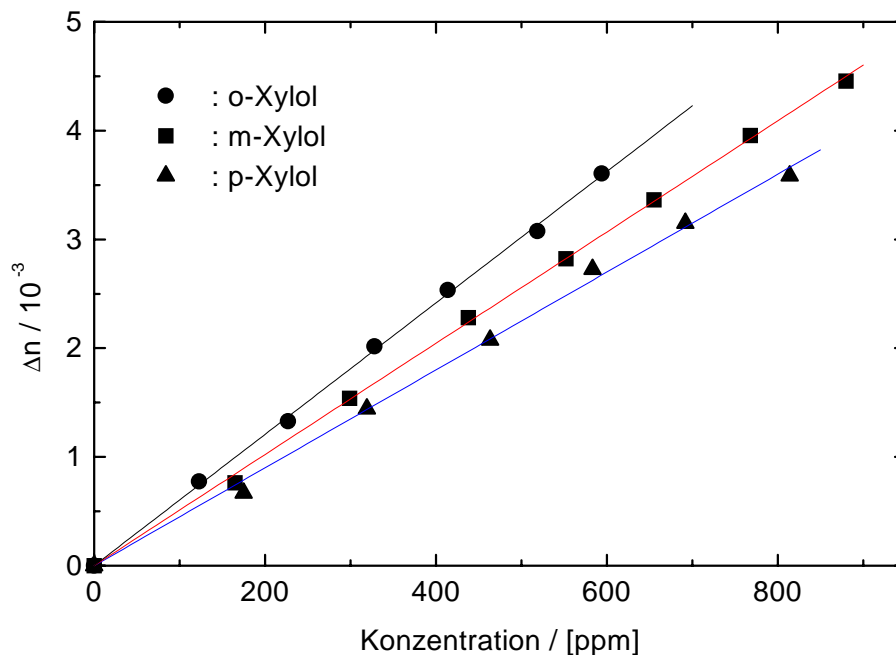


Abb. 7.2.10: Aus zeitaufgelösten Reflektivitätsmessungen in der Oberflächen-Plasmon Resonanz ermittelte Brechungsindexänderungen als Funktion der Konzentration für die isomeren Arene o-, m- und p-Xylol. Die dargestellten Daten repräsentieren Messungen an einer Vielschichtprobe mit einer 1.223 μm dicken Teflon[®] AF-Beschichtung.

Hierbei ist kein auffälliges Abknicken vom linearen Verlauf zu beobachten. Die Auswertung einzelner Winkelspektren ergab auch keinen Hinweis auf merkliche Schichtdickenänderungen, was möglicherweise damit zusammenhängt, daß die zum Erreichen desselben Meßeffekts benötigten Konzentrationen (<1000 ppm) im Vergleich zum Benzol und Toluol hier viel kleiner sind und somit auch kleinere

Teilchenzahldichten im Film vorliegen, die sich offenbar noch nicht auf die Schichtdicke des Filmes auswirken.

Aus den in Abbildung 7.2.10 dargestellten Ausgleichsgeraden ergeben sich für die drei Xylole deutliche, wenn auch nicht sehr große Unterschiede in der Sensitivität, die für o-Xylol am größten und für p-Xylol am kleinsten ist. Da die Polarisierbarkeiten der verschiedenen Xylole (s. Tab. 7.1) kaum voneinander abweichen, können diese als Ursache hierfür ausgeschlossen werden. Betrachtet man jedoch die Dipolmomente der Moleküle (o-Xylol: 0.52, m-Xylol: 0.33 und p-Xylol: 0 Debye), so ergibt sich offenbar die Tendenz einer mit dem Dipolmoment ansteigenden Indexerhöhung. Vorhandene Dipole der Moleküle können zu Wechselwirkungen mit der Polymermatrix und somit auch zu Veränderungen der einzelnen Polarisierbarkeiten α_j im Polymer führen. In diesem Fall ist die Annahme, daß Wechselwirkungen mit der Umgebung im Polymer vernachlässigbar und damit die Polarisierbarkeiten der einzelnen Bestandteile unbeeinflusst bleiben, nicht mehr gerechtfertigt. Es sind nun veränderte Polarisierbarkeiten in der Lorentz-Lorenz Gleichung zu berücksichtigen.

Nimmt man an, daß die Wechselwirkungen jedes eindiffundierten Moleküls im Mittel mit k_j Teilchen eines Bestandteils j im Polymer stattfindet und jeweils lediglich eine Änderung der Polarisierbarkeit um $\Delta\alpha_j = \alpha'_j - \alpha_j$ zur Folge hat, so ist bei den Teilchendichten in der Lorentz-Lorenz Gleichung zwischen wechselwirkenden und nicht wechselwirkenden Anteilen zu unterscheiden. Wenn N_x die Teilchendichte der eingelagerten Moleküle bezeichnet, ergibt sich die Teilchendichte eines Bestandteils j mit veränderter (α'_j) und unveränderter Polarisierbarkeit (α_j) folglich zu $k_j N_x$ bzw. $N_j - k_j N_x$. Mit $n' = n + \Delta n$ schreibt sich die Lorentz-Lorenz Gleichung dann wie folgt:

$$\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j \left[(N_j - k_j N_x) \alpha_j + k_j N_x \alpha'_j \right] + \frac{1}{3\epsilon_0} N_x \alpha'_x.$$

Damit läßt sich analog zu Kapitel 3 eine Gleichung für Δn ableiten, die exakt der Gleichung (3.2) entspricht, wenn man dort α_x durch $\alpha'_x + \sum_j k_j \Delta\alpha_j$ ersetzt:

$$\Delta n \approx \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \cdot \frac{1}{3\epsilon_0} N_x \left(\alpha'_x + \sum_j k_j \Delta\alpha_j \right).$$

Danach bleibt die Linearität von Δn mit der Teilchendichte N_x der diffundierten Moleküle trotz der veränderlich angenommenen Polarisierbarkeiten erhalten, was den Beobachtungen im Falle der Xylole entspricht. Die beobachtete Erhöhung der Sensitivität mit dem Dipolmoment der Moleküle ist in diesem Modell nur durch

$$\alpha'_x + \sum_j k_j \Delta\alpha_j > \alpha_x \Leftrightarrow \Delta\alpha_x + \sum_j k_j \Delta\alpha_j > 0$$

erklärbar, was einer Erhöhung der Steigung des linearen Verlaufs gleichkommt. Diese Ungleichung erscheint durchaus plausibel, da sie einer Erhöhung der mittleren Polarisierbarkeit der an der Wechselwirkung beteiligten Bestandteile entspricht.

Die aus den Untersuchungen des Systems Teflon[®]AF / BTX hervorgegangenen Sensitivitäten und Nachweisgenauigkeiten sind in Tabelle 7.1 den Dipolmomenten und Molrefraktionen der Moleküle gegenübergestellt. Dabei entspricht die Molrefraktion R bis auf einen Faktor der Polarisierbarkeit und läßt sich aus den einzelnen Bestandteilen des Moleküls relativ einfach berechnen [94]:

$$R = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha.$$

Während sich unter den verschiedenen Xylole kleinere Unterschiede in der Sensitivität ergeben, welche möglicherweise auf unterschiedlich starke Dipolwechselwirkungen mit der Polymermatrix zurückzuführen sind, stellt man zwischen dem Benzol und seinen Methylderivaten jeweils ein enormes Ansteigen der Sensitivität zum nächst höheren Derivat fest. Hier korreliert die Sensitivität eindeutig mit der Molekülgröße bzw. der Anzahl der Methyl-Substituenten. Dies geht offenbar auf die Polarisierbarkeit der Moleküle zurück, die durch jede weitere Methylgruppe in der Ringstruktur erhöht wird (Tab. 7.1) und somit nach Gleichung (3.2) auch zu größeren Indexänderungen führt.

Tab. 7.1: Gegenüberstellung von experimentell ermittelten sensitiven Eigenschaften (Nachweisgenauigkeit, Sensitivität) und Stoffkonstanten (Dipolmoment [78], Polarisierbarkeit) der BTX-Aromate.

Analyt	Dipolmoment	$\frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \alpha$	Sensitivität	Nachweisgenauigkeit
	[Debye]	[cm ³ /mol]	[Δn /ppm]	[ppm]
Benzol	0	26.3	0.43×10^{-6}	< 45
Toluol	0.43	30.5	1.34×10^{-6}	< 15
p-Xylol	0	36.0	4.50×10^{-6}	< 5
m-Xylol	0.33	36.0	5.11×10^{-6}	4
o-Xylol	0.52	35.8	6.04×10^{-6}	< 4

Aus den einzelnen Sensitivitäten des Teflon[®]AF lassen sich über die Brechungsindexempfindlichkeit der Messung die entsprechenden Nachweisgenauigkeiten abschätzen.

Nach Kap. 7.2.1 beträgt die Auflösungsgrenze für Brechungsindexänderungen etwa $\Delta n_{\min} = 2 \times 10^{-5}$, wobei von der dynamischen Messung in der TM_1 -Mode und einer hoch angesetzten Meßtoleranz von $\Delta R_{\min} = 0.02$ ausgegangen wird. Daraus ergeben sich die in Tab. 7.1 rechts aufgeführten Nachweisgenauigkeiten. Eine direkte Verifizierung dieser Werte konnte im Rahmen dieser Arbeit insofern nicht stattfinden, als daß die notwendige Genauigkeit bei der Konzentrationseinstellung nicht gegeben war.

Insgesamt erweist sich das Polymer Teflon[®]AF in Verbindung mit der ATR-Leckwellenspektroskopie als höchst empfindliches optisches Meßsystem für die Detektion der BTX-Aromaten, das darüber hinaus exzellente mechanische und chemische Stabilität aufweist.

Das System PECA / R-OH (R = H, CH₃, C₂H₅)

Das von der Firma *Loctite Corp.* (USA) im Rahmen eines Forschungsvertrages zur Verfügung gestellte Polymer PECA ist mit seiner hohen Transparenz und der vielfältigen Präparationsmöglichkeiten für die optische Sensorik auch besonders wegen seiner hochpolaren Nitrilgruppe von Interesse, welche starke Wechselwirkungen mit vorzugsweise polaren Molekülen erwarten läßt. Unter diesem Aspekt kam es für die Untersuchungen bezüglich der Sensoreigenschaften des PECA zunächst zu der Auswahl von Wasser, Methanol und Ethanol, welche einfach zu handhabende und vornehmlich polare Substanzen darstellen. Die Moleküle des Wassers und der beiden Vertreter der einwertigen Alkohole sind durch die funktionelle OH-Gruppe gekennzeichnet und können unter der allgemeinen Summenformel $C_nH_{2n+1}-OH$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) zusammengefaßt werden. Bei den Alkoholen bedingt die OH-Gruppe jeweils ein Dipolmoment von 1.7 Debye, das etwas kleiner ist als das des Wassers (1.84 Debye).

Mit dieser homologen Reihe vom $C_nH_{2n+1}-OH$ -Typ gilt es wiederum, eine mögliche Systematik in der Sensitivität und dem Ansprechverhalten mittels der dynamischen Reflexionsspektroskopie zu studieren.

Die Einstellung der verschiedenen Dampfdrücke bzw. Konzentrationen wurde wieder durch Mischung einer definierten Dampfmenge mit reinem Stickstoff realisiert (s. Kap. 4.5), wobei die über die Taupunktmethode bereitgestellte definierte Dampfmenge jeweils einer Taupunkttemperatur von 15°C entsprach und der Gesamtvolumenstrom bei der Mischung konstant auf $\dot{V}_{\text{Ges}} = 1.5 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{min}$ gehalten wurde.

Die sensitive Erfassung von Wasserdampf erweist sich insofern auch als interessante Aufgabenstellung, als daß der Wasserdampfdruck in der Umgebungsluft (relative Feuchte) in der Praxis einen äußerst wichtigen Parameter darstellt, dessen genaue und möglichst schnelle Messung durch preiswerte kompakte Sensoren noch immer nicht zufriedenstellend gelöst ist. Bei den heute kommerziell erhältlichen Geräten zur

Messung der relativen Feuchte liegen die Toleranzgrenzen bei etwa 1% relativer Feuchte (r.F.).

Bei der Einwirkung von Wasserdampf auf einen PECA-Film läßt sich wie schon bei Polyimid-Filmen [59] ein bemerkenswert schnelles Ansprechverhalten ($<0.8s$) des Sensorsignals beobachten. Der zeitliche Verlauf von ΔR wird dabei wieder in einer Form reproduziert, die für die einzelnen Resonanzen charakteristisch ist. Dies verdeutlicht die Auftragung der in der TM_1 -Leckmode gemessenen Signale für verschiedene relative Feuchten in Abbildung 7.2.11.

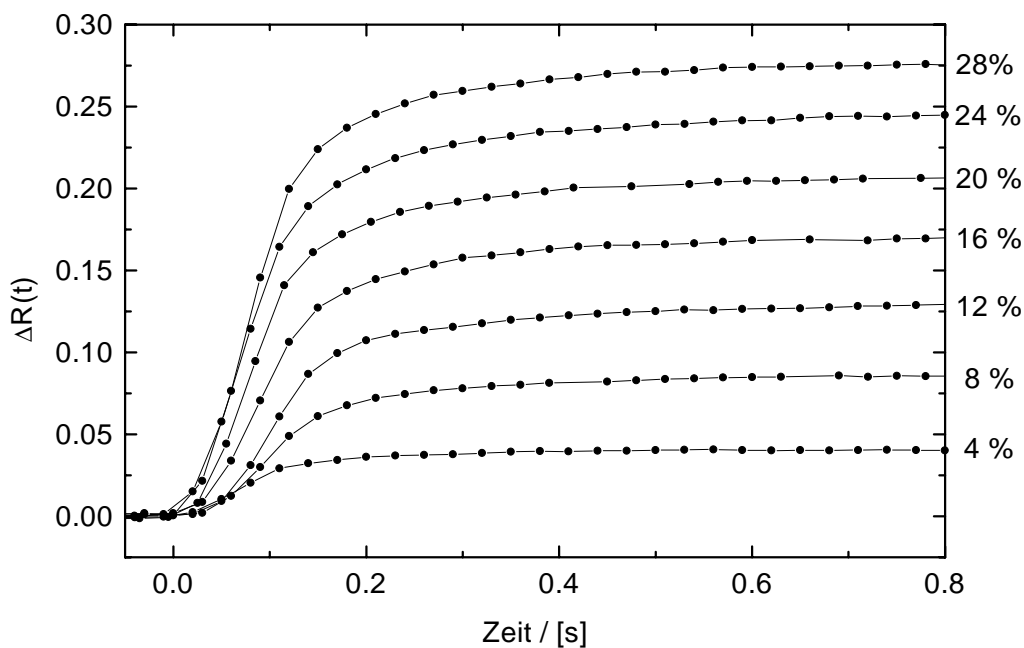


Abb. 7.2.11: Ansprechverhalten des Sensors auf verschiedene relative Feuchten. Die Reflektivitätsänderung wurde in der in der TM_1 -Leckmode einer Vielfachschichtprobe mit einer $0.8 \mu m$ dicken PECA-Beschichtung ($\tilde{n} = 1.4793 + i0.00001$) und einem 47.7 nm dicken Silberfilm ($\tilde{n}_{Ag} = 0.086 + i4.127$) gemessen.

Aus statisch gemessenen Winkelspektren ergibt sich, daß im gemessenen Konzentrationsbereich (r.F. $< 30\%$) die Schichtdicke des PECA-Filmes konstant bleibt, was somit auch im Falle der TM_1 -Mode die Bestimmung von Δn aus den Sättigungswerten der Reflektivitätsänderung erlaubt (s.o.). Wie in Abbildung 7.2.12 dargestellt, ergeben die so bestimmten Brechungsindexänderungen den in Gleichung (3.2) vorhergesagten linearen Verlauf mit der Konzentration. Die für die Berechnung von Δn

herangezogenen optischen Parameter der Vielschichtprobe sind zuvor durch Auswerten des Referenzwinkelspektrums bestimmt worden.

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ist die Sensitivität des PECA-Filmes gegenüber Wasser zu $7.6 \times 10^{-8} \text{ ppm}^{-1}$ bzw. $2.3 \times 10^{-5} \%^{-1}$ ermittelt worden und liegt somit im Bereich der für Polyimid-Filme beobachteten Feuchte-Sensitivität.[61] Aufgrund der kleinen Schichtdicke von $0.8 \mu\text{m}$ der betrachteten PECA-Schicht ergibt sich die für die TM_1 -Leckwellen Resonanz geltende Auflösungsgrenze für Brechungsindexänderungen mit $\Delta n_{\text{min}} = 3 \times 10^{-5}$ etwas höher (s. Abb. 7.2.2). Damit läßt sich für die Messung der relativen Feuchte eine Nachweisgenauigkeit von etwa 1.3 % r.F. ($\cong 400 \text{ ppm}$) abschätzen.

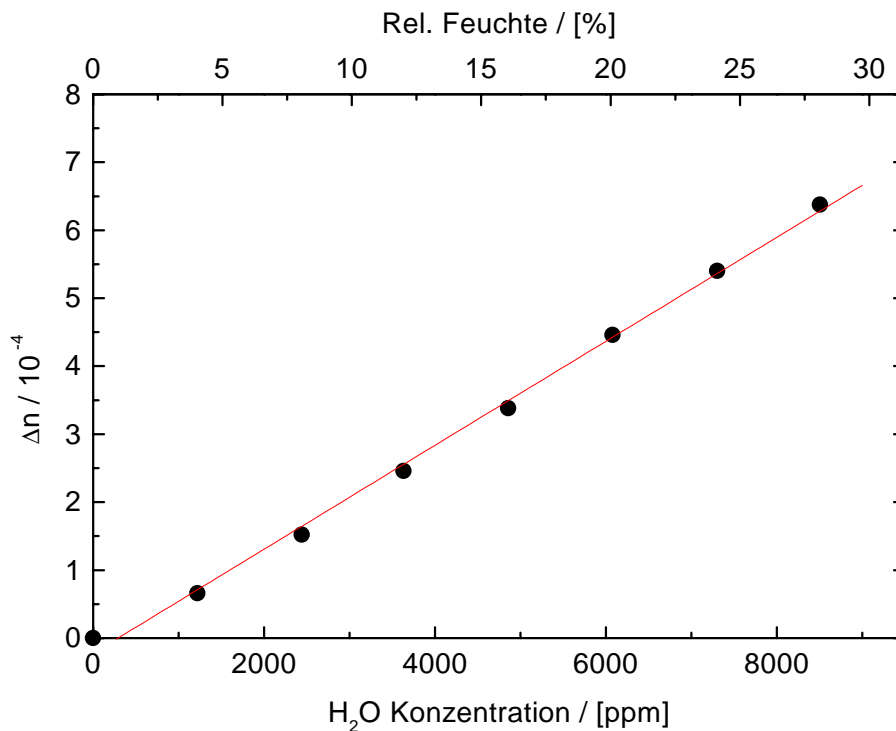


Abb. 7.2.12: Brechungsindexänderung von PECA als Funktion der Wasserdampf-Konzentration

Trägt man dagegen die bei Methanol- und Ethanol dampf auftretenden Brechungsindexänderungen gegen die Konzentration auf, so ergeben sich Kurven mit einer ausgeprägten Rechtskrümmung, die keinen linearen Bereich mehr erkennen lassen (Abb. 7.2.13). Für die beiden Alkohole bedeutet das also eine mit der Konzentration abnehmende Sensitivität.

Betrachtet man hierzu die für einzelne Konzentrationen ermittelte Schichtdickenänderung des 0.8 μm dicken PECA-Filmes in Abbildung 7.2.14, so ist ein nichtlinearer Verlauf von Δn sofort einzusehen. Es werden relative Schichtdickenänderungen beobachtet, die im Vergleich zum System Teflon/BTX um etwa eine halbe Größenordnung höher sind, wobei zu beachten ist, daß hierbei ein deutlich größerer Konzentrationsbereich betrachtet wird und somit auch größere Teilchenzahlen im Polymerfilm vorliegen.

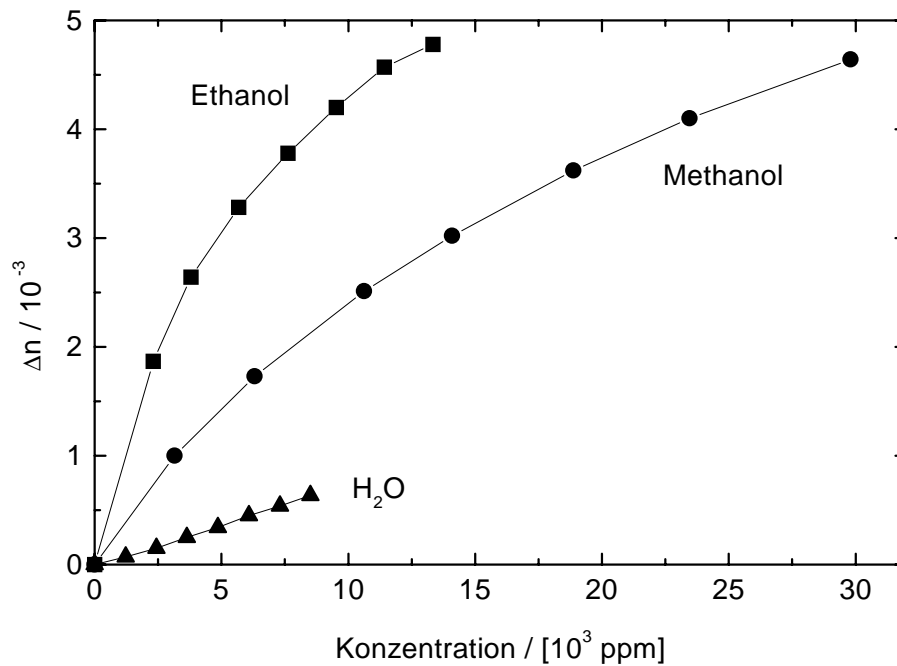


Abb. 7.2.13: Vergleich der konzentrationsabhängigen Änderung des Brechungsindex für Wasser, Methanol und Ethanol.

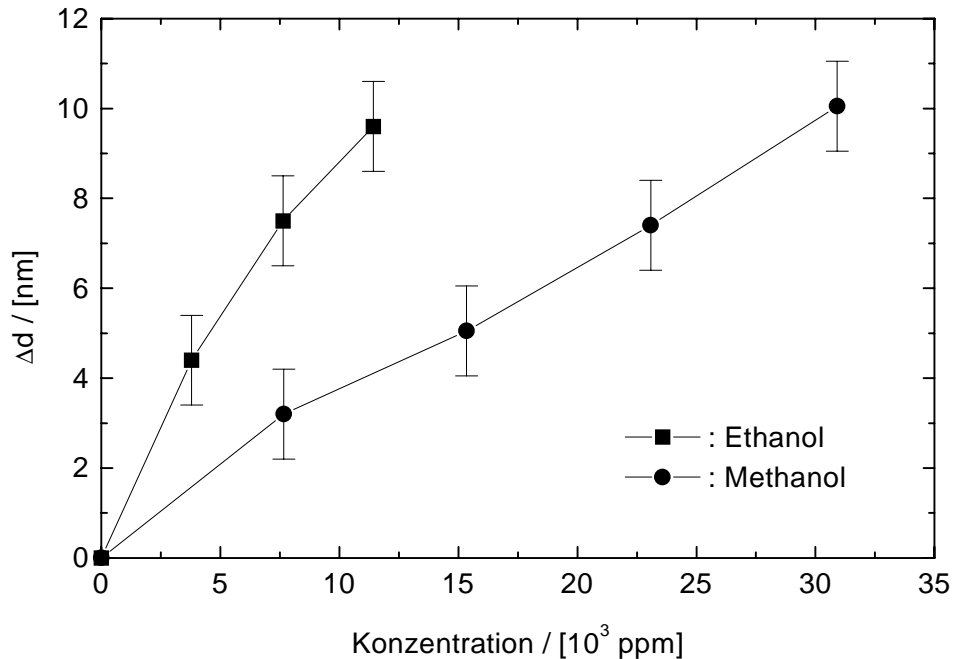


Abb. 7.2.14: Änderung der Schichte eines 0.8 μm dicken PECA-Filmes als Funktion der Methanol- bzw. Ethanol-Konzentration.

Schätzt man über die Lorentz-Lorenz Gleichung wieder die aus der Dickenzunahme resultierende Brechungsindexabnahme ab, so ergibt sich hierbei eine Reduzierung der Sensitivität um jeweils mehr als 50%. Das bedeutet, daß durch den gegenläufigen Dickeneffekt die induzierte Brechungsindexerhöhung nur noch etwa halb so groß ist, als ohne Dickenzunahme zu erwarten wäre. Ein durchaus bemerkenswerter Effekt, wenn man bedenkt, daß die relativen Dickenänderungen noch deutlich unter zwei Prozent liegen. Bei einem noch größeren Dickeneffekt im Falle höherer Konzentrationen, ist dann sogar mit einer Abnahme des Brechungsindexes zu rechnen. Wie auch schon bei dem Teflon[®]AF erweisen sich die beobachteten Dicken- und Brechungsindexänderungen allerdings als völlig reversibel und lassen sich beliebig oft reproduzieren.

Bezogen auf die Konzentration steigt die Dickenzunahme des PECA-Filmes mit der Molekülgröße. So bewirken die im Vergleich zum Methanol größeren Ethanol-Moleküle bei gleicher Konzentration etwa die doppelte Zunahme der Dicke. Für das Wassermolekül ließen sich im untersuchten Konzentrationsbereich (<10000 ppm) dagegen keine Dickenänderungen feststellen.

Die mittleren Sensitivitäten des PECA-Filmes sowie der sich daraus ergebenden Nachweisgenauigkeiten des Sensors sind in Tabelle 7.2 den entsprechenden Polarisierbarkeiten α gegenübergestellt. Offenbar äußert sich der Einfluß der höheren

Polarisierbarkeiten größerer Moleküle auch hier wieder in Form zunehmender Sensitivitäten.

Tab. 7.2: Nachweisgenauigkeit und Sensitivität in Gegenüberstellung mit der Polarisierbarkeit α [94]) der drei R-OH Moleküle.

Analyt	$\frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \alpha$	mittlere Sensitivität	Nachweisgenauigkeit
	[cm ³ /mol]	[Δn /ppm]	[ppm]
Wasser	3.71	0.76×10^{-7}	400
Methanol	8.25	1.79×10^{-7}	170
Ethanol	12.76	4.28×10^{-7}	70

Da die Dipolmomente der untersuchten Substanzen kaum voneinander abweichen, bleibt ihr Einfluß auf den Brechungsindex durch mögliche Wechselwirkungen mit der Nitrilgruppe des PECA verborgen. Hierzu wäre es sicherlich sinnvoll, zwei Moleküle gleicher Polarisierbarkeit und voneinander abweichenden Dipolmomenten zu untersuchen.

Ein wesentlicher Vorteil bei der Verwendung von PECA-Filmen besteht darin, daß wegen des adäquaten Brechungsindex von etwa 1.48 eine breite Auswahl an Substraten zur Verfügung steht, mit denen sich sowohl die ATR- als auch die Wellenleiterkonfiguration realisieren läßt. Dagegen ist eine Wellenleiterstruktur, in der die Welle im Teflon[®]AF-Film ($n \cong 1.3$) geführt wird, nicht ohne weiteres denkbar. Zudem genießt PECA aufgrund seiner geringen und negativen optischen Anisotropie von $n_{TE} - n_{TM} = -2.7 \times 10^{-3}$ eine Ausnahmestellung unter den Polymer-Wellenleitermaterialien, da es die Möglichkeit bietet, einen optisch anisotropen Monomode-Wellenleiter mit Phasenanpassung zwischen Moden gleicher Ordnung (TE₀- und TM₀) zu realisieren.[86] Somit kann die durch eine induzierte Brechungsindexänderung verursachte effektive Doppelbrechung $\Delta n_{\text{eff}} = n_{\text{eff}}^{\text{TE}} - n_{\text{eff}}^{\text{TM}}$ im Doppelbrechungsexperiment (s. Kap. 4.3) hochempfindlich als Phasenverschiebung zweier geführter orthogonaler Moden gemessen werden.

Die Metallfilm unterstützte Leckwellenspektroskopie stellt eine leistungsfähige Meßmethode für induzierte Brechungsindexänderungen dar, die unter Verwendung geeigneter sensitiver Schichten eine hochempfindliche Messung von Lösungsmittelkonzentrationen in der Luft erlaubt. Mit Teflon[®]AF und PECA als sensitive Filmmaterialien ergeben sich damit beachtliche Nachweisgenauigkeiten für BTX- bzw. R-OH-Dämpfe. Die Reflektivitätsänderungen lassen sich auf materialspezifische Größen wie Brechungsindex und Schichtdicke zurückführen, so daß das

Polymermaterial unabhängig vom Meßsystem bezüglich seiner sensitiven Eigenschaften charakterisiert werden kann. Die zeitaufgelösten Sensorsignale stellen sehr gut reproduzierbare charakteristische $\Delta R(t)$ -Kurven dar, in deren zeitlichem Verlauf sich die Diffusionskinetik der Dampfmoleküle im Polymerfilm widerzuspiegeln scheint. Gemäß der Lorentz-Lorenz Gleichung stellt sich das zeitliche und örtliche Profil der Brechungsindexänderungen mit der Teilchenkonzentration $c(x,t)$ im Film ein. Die Frage, inwieweit die zeitlichen Reflektivitätsänderungen durch ein Brechungsindexprofil $\Delta n(x,t)$ beschrieben werden können, das der physikalischen Grundlage eines Diffusionsmodells Rechnung trägt, ist Gegenstand des folgenden Kapitels.