

Charakterisierung sensitiver Schichten zur Selektivitätssteigerung optischer Chemosensoren

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2002

vorgelegt von

BIRGIT KIESER

Tag der mündlichen Prüfung:	21. Januar 2002
Dekan:	Prof. Dr. H. Probst
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Gauglitz
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Oberhammer

I	EINLEITUNG	1
1	Motivation	1
2	Zielsetzung und Gliederung der Arbeit.....	3
II	THEORETISCHER TEIL.....	5
1	Untersuchungsmethoden.....	5
1.1	Oberflächenplasmonenresonanz.....	5
1.1.1	Kretschmann-Aufbau.....	6
1.1.2	Anregung nichtstrahlender Oberflächenplasmonen.....	6
1.1.3	Bestimmung der Resonanzwellenlänge	8
1.1.4	Eindringtiefe und Testtiefe	8
1.1.5	Laterale Dämpfung	9
1.1.6	Berechnung der Reflektivitäten eines Mehrschichtsystems	10
1.1.7	Anregungs- und Detektionsmöglichkeiten	11
1.2	Reflektometrische Interferenzspektroskopie	12
1.3	Spektrale Ellipsometrie	14
1.4	FT-IR-Spektroskopie	16
1.4.1	Quantitative Analyse.....	16
1.4.2	ATR-FT-IR-Spektroskopie.....	16
1.4.3	Eindringtiefe und Testtiefe	17
2	Modelle zur Beschreibung der Dielektrizitätskonstanten	18
2.1	Cauchy-Parametrisierung	18
2.2	Drude- Gleichung	18
2.3	Approximation effektiver Medien.....	18
3	Sensitive Schichten	20
3.1	Polymere.....	20
3.1.1	Glastemperatur.....	20
3.1.2	Mikroporöse Polymere	21

3.2	Cyclodextrine	24
3.2.1	Trennung und Detektion chiraler Verbindungen	24
3.2.2	Gaschromatographische Bestimmung thermodynamischer Konstanten	25
3.2.3	Modell zur sensorischen Beschreibung der chiralen Erkennung	26
3.3	Flüssigkristalle	28
3.3.1	Struktur thermotroper Flüssigkristalle	28
3.3.2	Phasenübergänge und Ordnung thermotroper Flüssigkristalle	28
3.3.3	Messung des Phasenübergangs durch Oberflächenplasmonenresonanz	30
3.3.4	Möglichkeiten zur Beeinflussung des Klärpunkts	31
3.3.5	Nutzung zur Detektion organischer Verbindungen	33
III	EXPERIMENTELLER TEIL	35
1	Geräte	35
1.1	SPR-Aufbau	35
1.2	RfS-Aufbau	36
1.3	Gasmischanlage	36
1.4	Kommerzielle Geräte	38
2	Materialien	38
2.1	Glasprismen und Glassubstrate	38
2.2	Sensitive Schichten	39
2.3	Analyte	40
3	Schichtpräparation	41
3.1	Vorbehandlung der Glassubstrate	41
3.2	Aufdampfen der Gold- und Silberschichten	41
3.3	Präparation der Polymerschichten	41
3.4	Präparation der Flüssigkristallfilme	42
3.5	Präparation der Cyclodextrinschichten	43

IV	ERGEBNISSE	45
1	Geeignete Anregungsbedingungen der Oberflächenplasmonen	45
1.1	Wahl des verwendeten Metalls.....	45
1.2	Wahl von Prisma und Einstrahlwinkel	46
1.3	Bestimmung der Übertragungsfunktionen an Silberschichten	47
1.3.1	Einfluss der Dispersion des Prismas und der sensitiven Schicht.....	47
1.3.2	Einfluss des Fehlers bei der Bestimmung des Einstrahlwinkels.....	49
1.3.3	Übertragungsfunktionen für PDMS als sensitive Schicht	50
1.3.4	Übertragungsfunktionen für Flüssigkristalle als sensitive Schichten.....	51
1.3.5	Übertragungsfunktion für Makrolon als sensitive Schicht	52
1.4	Bestimmung der Übertragungsfunktionen an Goldschichten.....	53
1.5	Zusammenfassung von Kapitel IV1	54
2	Cyclodextrine	55
2.1	Ansprechzeit, Reversibilität und Stabilität.....	55
2.2	Enantioselektive und nicht enantioselektive Wechselwirkung	58
2.2.1	Racemisches Halodiether B.....	59
2.2.2	Racemisches Isofluran	60
2.2.3	Vergleich der Racemate von Isofluran und Halodiether B.....	62
2.3	Bestimmung der Komplexierungskonstanten der Enantiomere	63
2.3.1	Halodiether B.....	63
2.3.2	Isofluran.....	66
2.4	Vergleich der Ergebnisse mit cGC	68
2.5	Zusammenfassung von Kapitel IV2	69
3	Flüssigkristalle	71
3.1	Phasenübergang.....	71
3.2	ATR-IR-Spektroskopie.....	75
3.3	Ansprechzeit, Reversibilität und Stabilität.....	78
3.4	Einfluss von Klärpunkt und Messtemperatur	80

3.4.1	Einfluss der Messtemperatur.....	80
3.4.2	Einfluss des Klärpunkts	83
3.5	Bestimmungsgrenze.....	85
3.6	Selektivität	88
3.6.1	Erniedrigung des Klärpunkts durch verschiedene Analyte	88
3.6.2	Einfluss des Brechungsindex des Analyten	89
3.6.3	Selektivität der nematischen Phase	90
3.6.4	Auswertung einzelner Dioden.....	92
3.7	Zusammenfassung von Kapitel IV3.....	93
4	Mikroporöse Polymere	95
4.1	Ansprechverhalten, Reversibilität und Stabilität	95
4.2	Einfluss der Mikroporen	99
4.3	Vergleich der Messungen mit SPR und RIFS.....	101
4.4	Diffusion	104
4.5	Quantitative Bestimmung der Alkohole aus Gemischen	105
4.6	Zusammenfassung von Kapitel IV4.....	113
V	ZUSAMMENFASSUNG	114
VI	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	117
VII	LITERATUR.....	121

I EINLEITUNG

1 Motivation

Chemische Sensoren bestehen aus einer sensitiven Schicht, deren physikalisch-chemische Eigenschaften sich unter Analyteinwirkung ändern. Diese Änderungen werden durch einen Transducer in ein physikalisches Signal umgewandelt [1]. Sie sollten möglichst schnell und reversibel erfolgen, damit eine kontinuierliche Überwachung der Konzentration von gelösten Substanzen, Gasen oder flüchtigen organischen Verbindungen in der Gasphase möglich ist. Eine Überwachung ist besonders für die Prozesskontrolle wichtig, um eine Material-, Energie- oder Zeitersparnis zu erzielen [2]. Weitere wichtige Einsatzgebiete für Sensoren in der Gasphase sind die Kontrollen von Schadstoffemissionen, MAK-Werten, Lebensmitteln und deren Verpackungen [3].

Bei allen diesen Anwendungen ist es oftmals erforderlich, bestimmte Substanzen aus einer komplexen Matrix neben anderen Verbindungen zu detektieren, weshalb eine hohe Selektivität der sensitiven Schicht nötig ist. Durch den Einsatz von Sensorarrays mit mehreren sensitiven Schichten unterschiedlicher Selektivität ist auch die Bestimmung mehrerer Komponenten aus Substanzgemischen möglich [4]. Zur Detektion immer kleinerer Konzentrationen ist die Erhöhung der Sensitivität der sensitiven Schicht nötig. Dabei sind Sensitivität und Selektivität nicht vollkommen unabhängig: Eine hohe Selektivität bewirkt durch eine starke Wechselwirkung oft auch eine hohe Sensitivität.

Im Hinblick auf eine Selektivitätssteigerung bei der Detektion flüchtiger organischer Verbindungen wurden in den letzten Jahren, zusätzlich zu Polymeren verschiedener Polarität [5], [6] und mit Erkennungszentren modifizierten Polymeren [7], eine Vielzahl niedermolekularer sensitiver Schichten untersucht. Zu diesen sensitiven Schichten gehören Kronenether [8], verschiedene Cyclophane wie Calixarene [9], Resorcinarene [10] und Paracyclophane [11], die als Monolagen auf den Transducer aufgebracht werden und dabei oftmals geordnete Strukturen bilden. Die Selektivität wird durch die direkte Wechselwirkung zwischen Analyt und Erkennungsstruktur erzielt. Bei der Verwendung von Monolagen ist in der Regel eine gute Zugänglichkeit der Erkennungsstrukturen gewährleistet.

Multilagen [12], [13] zeigen häufig eine deutlich verbesserte Sensitivität gegenüber Monolagen, weshalb Calixarene und Resorcinarene auch als Multilagen eingesetzt werden. Ähnliches gilt für modifizierte Cyclodextrine, die als ungeordnete Multilagen zur Detektion organischer Dämpfe verwendet werden [14]. Da es sich bei Cyclodextri-

nen um chirale Verbindungen handelt, können sogar auch Enantiomere, die außer der Chiralität die gleichen physikalisch-chemischen Eigenschaften besitzen, selektiv detektiert werden [15]. Dazu ist allerdings eine starke Wechselwirkung eines der Enantiomere mit den Cyclodextrinen nötig, was z.B. besonders bei fluorierten Ethern, zu denen viele Inhalationsanästhetika gehören, der Fall ist.

Mit Phthalocyaninen [16], [17] oder nematischen Flüssigkristallen [18], [19] lassen sich geordnete Multilagenn bilden. Dabei ergibt sich die Selektivität durch die eingeschränkte Zugänglichkeit der Schicht bzw. durch die Störung der Ordnung der sensitiven Schicht durch den Analyten. Diese Schichten eignen sich daher zur Detektion von Strukturisomeren.

Durch den Einsatz mikroporöser, glasartiger Polymere ist eine gröÙenselektive Detektion möglich [20]. Auch Moleküle ähnlicher Polarität, z.B. einer homologen Reihe, können selektiv detektiert werden. Solche Moleküle sind mit gängigen Polymerschichten, die entsprechend ihrer Polarität verschiedene Sensitivitäten gegenüber verschiedenen Analyten zeigen, nur schwer zu unterscheiden. Bei den mikroporösen Polymeren kann die sterische Hinderung bei der Aufnahme größerer Moleküle ausgenutzt werden. Neben Molekülen homologer Reihen können auch Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Fluorkohlenwasserstoffe erfolgreich mit mikroporösen Schichten selektiv detektiert werden [21].

Die Sensitivität wird auÙer durch die verwendete sensitive Schicht auch durch den Aufbau des Transducers und durch das eingesetzte Transduktionsprinzip beeinflusst. Durch verschiedene Transduktionsprinzipien werden unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften erfasst. Man unterscheidet üblicherweise zwischen thermischen, massensensitiven, elektrochemischen und optischen Methoden [22]. Bei den optischen Methoden wird z.B. durch die Infrarotspektroskopie die Absorption, mit Oberflächenplasmonenresonanz, Mach-Zehnder-Interferometrie und Gitterkoppler die Änderung des Brechungsindex [23], [24], [25] und mit Reflektometrischer Interferenzspektroskopie die Änderung der optischen Schichtdicke [26] unter Analyteinwirkung bestimmt. Diese Änderungen sind nicht immer proportional der Analytkonzentration in der Gasphase. Dadurch können sich bei Verwendung der gleichen sensitiven Schicht, je nach Transduktionsprinzip, unterschiedliche Signalverläufe in Abhängigkeit der Konzentration des Analyten ergeben. Daher ist nicht jede sensitive Schicht für jeden Transducer gleich gut geeignet, und Transducer und sensitive Schicht müssen für jedes Problem optimal aufeinander abgestimmt werden.

2 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, sensitive Schichten zur quantitativen Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen mit hoher Sensitivität und unterschiedlicher Selektivität mit Oberflächenplasmonenresonanz zu charakterisieren. Als Analyten dienen dabei Alkane, Alkohole, Aromaten und Inhalationsanästhetika. Die Ergebnisse der Oberflächenplasmonenresonanz sollen mit den Ergebnissen weiterer Transduktionsprinzipien verglichen und Modelle für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen sensitiver Schicht und Analyt aufgestellt werden.

In dieser Arbeit soll die Verwendung von Cyclodextrinen zur enantioselektiven Detektion von Inhalationsanästhetika mit optischen Sensoren getestet und mit den Ergebnissen massensensitiver Sensoren und der Gaschromatographie verglichen werden. Dadurch sollen die Modellvorstellungen der Wirts-Gast-Wechselwirkung bei Cyclodextrinen erweitert und gefestigt werden.

Bei brechungsindexsensitiven Methoden wie der Oberflächenplasmonenresonanz wird eine große Sensitivität mit Schichten, bei denen sich der richtungsabhängige Brechungsindex bei der Analytaufnahme stark ändert, erreicht. Ein Beispiel hierfür ist die Verwendung nematischer Flüssigkristalle als sensitive Schichten [27]. Wenn flüssigkristalline Moleküle in geordnetem Zustand und vorgegebener Orientierung auf die Transduzoberfläche aufgebracht werden, ergibt sich am Phasenübergang von der nematischen in die flüssige Phase durch den Verlust der Ordnung eine sehr große Änderung des richtungsabhängigen Brechungsindex. Dieser Phasenübergang kann durch die Aufnahme des Analyten in den Flüssigkristall bewirkt werden. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, durch Variation der Messtemperatur den Zusammenhang zwischen der Messtemperatur und der zum Erreichen des Phasenübergangs nötigen Analytkonzentration zu untersuchen und theoretisch zu beschreiben. Des Weiteren soll der Einfluss des Klärpunkts des verwendeten Flüssigkristalls auf die Konzentration, bei der der Phasenübergang auftritt, bestimmt werden. Daraufhin sollten günstige Messbedingungen ermittelt werden, um bei möglichst kleinen Analytkonzentrationen den Phasenübergang und damit eine hohe Sensitivität zu erreichen.

Da die unterschiedliche Verteilung und Störung der Ordnung verschiedener Strukturisomere in Flüssigkristallen und der Brechungsindex des Analyten Einfluss auf die Brechungsindexänderung haben, sollen die verschiedenen Einflüsse zur Steigerung der Selektivität der Flüssigkristallschichten untersucht werden.

Mikroporöse Polymere als sensitive Schichten wurden bereits mit der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie (RIfS) charakterisiert [20], [21], wobei Änderungen von Brechungsindex und Schichtdicke erfasst werden. Durch vergleichende Messungen mit Oberflächenplasmonenresonanz soll in dieser Arbeit der Einfluss der jeweiligen Größe bestimmt und die Art der Einlagerung der Analyten in die mikroporöse Schicht ermittelt werden.

In Kapitel II dieser Arbeit sind die verwendeten Methoden im Einzelnen und vergleichend beschrieben. Außerdem werden Messungen anderer Autoren an den verwendeten sensitiven Schichten oder ähnlichen Systemen beschrieben.

In Kapitel III werden die verwendeten Materialien und Geräte aufgeführt sowie die Methoden beschrieben.

In Kapitel IV sind die Ergebnisse, nach sensitiven Schichten geordnet, dargestellt. Dabei wird jeweils auf die wichtigsten Größen, wie Ansprechzeit, Reversibilität, Sensitivität, Selektivität, Stabilität und Reproduzierbarkeit der sensitiven Schichten eingegangen.

Kapitel V enthält die Zusammenfassung der Ergebnisse, die Schlussfolgerungen und einen Ausblick.

II THEORETISCHER TEIL

1 Untersuchungsmethoden

In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich die Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) als Transduktionsprinzip eingesetzt. Zur Charakterisierung der Metallschichten wurde die spektrale Ellipsometrie (SE) verwendet. Zur Untersuchung der Sorption wurden zusätzlich zu SPR noch die im Folgenden beschriebenen Methoden verwendet. Für die Beschreibung nematischer Flüssigkristalle und ihrer Änderung unter Analyteinwirkung wurde die Infrarot-Spektroskopie benutzt. In Kooperation mit Christopher Fietzek wurden innerhalb der Forschergruppe „Molekulare Mustererkennung“ für die Charakterisierung der Cyclodextrinschichten Quarzmikrowaagen (QMB) zum Vergleich verwendet. Bei den mikroporösen Polymeren sollten Messungen mit Reflektometrischer Interferenzspektroskopie (RIFS) Aufschluss über die Einlagerung des Analyten in die Polymerschicht geben. Daher sollen in diesem Kapitel mit Schwerpunkt SPR die einzelnen Methoden und die durch sie gewonnenen Informationen erklärt werden.

1.1 Oberflächenplasmonenresonanz

Obwohl sich Oberflächenplasmonen bereits durch die Theorien von Fresnel [28] und Maxwell [29] aus den Jahren 1821-1832 und 1873 erklären lassen, wurden sie erst 1957 durch Ritchie theoretisch beschrieben [30]. Beobachtet wurden sie bereits 1902 von Wood [31], doch erst 1959 veröffentlichte Turbadar Messungen der Oberflächenplasmonenresonanz, die er theoretisch vorhersagen konnte [32].

Bei nichtstrahlenden Oberflächenplasmonen handelt es sich um die Quanten der kollektiven Schwingungen von Oberflächenladungen an der Grenzfläche eines Metalls und eines Dielektrikums. Eine solche Schwingung ist mit elektromagnetischen Feldern verbunden, die von der Grenzfläche Metall/Dielektrikum exponentiell abfallen. Diese Felder werden als evaneszente Felder bezeichnet.

1968 wurde erstmals von Otto [33], und in einer anderen Messanordnung von Kretschmann und Raether [34], die Oberflächenplasmonenresonanz zur Bestimmung des Brechungsindex verwendet. In der Praxis bewährte sich vor allem die von Kretschmann verwendete Messanordnung, da die Schichtdicke des zu bestimmenden Dielektrikums im Gegensatz zum Aufbau nach Otto, nicht begrenzt ist. Der erstmalige Einsatz des Kretschmann-Aufbaus als Gassensor erfolgte 1982 [35]; im folgenden Jahr wurde ein Biosensor entwickelt [36]. Inzwischen gibt es zahlreiche Varianten zur Anregung von

Oberflächenplasmonen für verschiedene sensorische Anwendungen. Der Kretschmann-Aufbau gehört jedoch immer noch zu den genauesten und vielseitigsten und wurde auch in dieser Arbeit verwendet. Daher wird im Folgenden das Prinzip der Bestimmung des Brechungsindex dünner Filme mit der Oberflächenplasmonenresonanz anhand eines Kretschmann-Aufbaus dargestellt. Die Gleichungen sind, sofern keine andere Literaturstelle angegeben ist, [37] entnommen.

1.1.1 Kretschmann-Aufbau

In Abb. 1 ist der verwendete Kretschmann-Aufbau zur Messung der Oberflächenplasmonenresonanz dargestellt. Dabei wird parallel polarisiertes Weißlicht unter einem konstanten Winkel unter Totalreflexion auf ein mit Silber oder Gold bedampftes hochbrechendes Prisma eingestrahlt. Durch das Evaneszenzfeld des totalreflektierten Lichtes können auf der dem Prisma abgewandten Metallseite Oberflächenplasmonen angeregt werden. Da das Evaneszenzfeld der Oberflächenplasmonen in das Dielektrikum eindringt, hängt die Resonanzwellenlänge auch von der Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums auf der Metallschicht ab. Detektiert wird die Resonanzwellenlänge im reflektierten Licht.

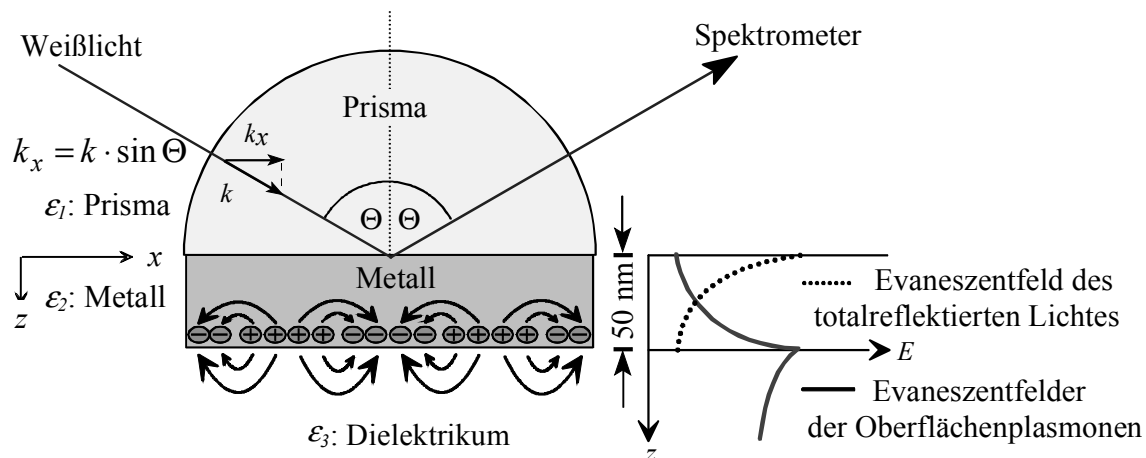


Abb. 1: Kretschmann-Aufbau

1.1.2 Anregung nichtstrahlender Oberflächenplasmonen

Aufgrund der Stetigkeitsbedingungen für elektromagnetische Felder entsteht bei der Totalreflexion des Lichtes an der Grenzfläche zwischen Prisma und Metallschicht ein Evaneszenzfeld. Durch dieses Evaneszenzfeld kann es zur Impulsübertragung des einfallenden Lichtimpulses auf den Impuls der entstehenden Oberflächenplasmonen kommen.

Für die Anregung der Oberflächenplasmonen durch Licht müssen Impuls- und Energieerhaltungssatz gelten. Daher müssen sich die Dispersionsrelationen, also die Abhängigkeit der Energie vom Impuls, für Licht und Oberflächenplasmon, wie in Abb. 2 dargestellt, schneiden.

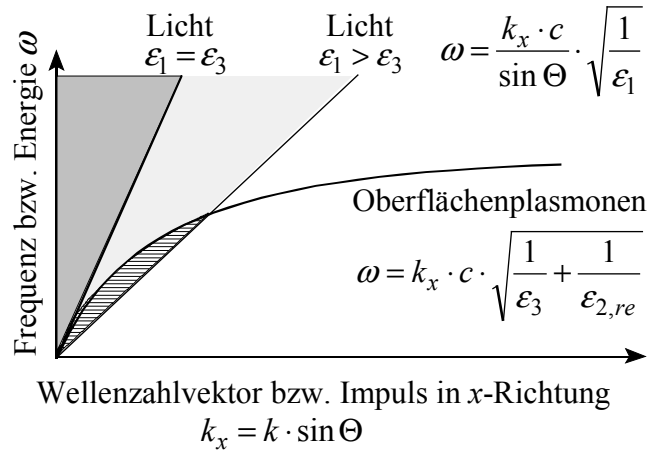


Abb. 2: Dispersionsrelationen von Licht im Prisma (ϵ_1) und von Oberflächenplasmonen an der Grenzfläche Metall (ϵ_2)/Dielektrikum (ϵ_3).

Für die Ausbreitung von Licht in einem Medium mit der dielektrischen Funktion ϵ_1 , im vorliegenden Fall dem Prisma, gilt nach den Maxwellgleichungen:

$$\omega = k \cdot c \cdot \sqrt{\frac{1}{\epsilon_1}} \quad \text{oder} \quad k = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon_1} \quad (1)$$

mit der Kreisfrequenz ω , dem Betrag des Wellenvektors k und der Lichtgeschwindigkeit c . Für die gezeigte Anordnung gilt, nach der geometrischen Betrachtung, mit dem Betrag des Wellenvektors k_x in Ausbreitungsrichtung der Oberflächenplasmonen x und dem Einstrahlwinkel Θ :

$$\omega = \frac{k_x \cdot c}{\sin \Theta} \cdot \sqrt{\frac{1}{\epsilon_1}} \quad \text{oder} \quad k_x = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon_1} \cdot \sin \Theta \quad (2)$$

Diese Energie-Impuls-Relation des Lichtes im hochbrechenden Prisma bleibt im evaneszenten Feld des totalreflektierten Lichtes erhalten [23].

Verbunden mit den Oberflächenplasmonen sind wiederum zwei Evaneszenzfelder, die von der Grenzfläche Metall/Dielektrikum entlang der z -Achse in beide Medien abfallen. Ohne Berücksichtigung des Prismas (Modell der Grenzfläche zweier unendlicher Halbräume), gehen in die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons die dielektrische

Funktion ε_3 des Dielektrikums und der Realteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon_{2,re}$ des Metalls ein.

$$\omega = k_x \cdot c \cdot \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_3} + \frac{1}{\varepsilon_{2,re}}} \quad \text{oder} \quad k_x = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_{2,re} \cdot \varepsilon_3}{\varepsilon_{2,re} + \varepsilon_3}} \quad (3)$$

Für $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_3$ ist die Steigung der Dispersionskurve der Oberflächenplasmonen für jeden Einstrahlwinkel kleiner als die für Licht. Die Lichtgerade und die Oberflächenplasmonen-Dispersionskurve schneiden sich, wie in Abb. 2 gezeigt, nicht. Der dunkelgraue Bereich markiert den durch die unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten und Einfallswinkel möglichen Bereich der Lichtgeraden.

Für $\varepsilon_1 > \varepsilon_3$ ist jedoch bei genügend großem Einstrahlwinkel Θ und großem Betrag des Realteils der Dielektrizitätskonstanten des Metalls $\varepsilon_{2,re}$ eine Anregung der Oberflächenplasmonen möglich. Je nach Einstrahlwinkel und ε_1 überschneiden sich die Dispersionskurven innerhalb des schraffierten Bereichs von Abb. 2. Der hellgraue Bereich markiert den durch die unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten und Einfallswinkel möglichen Bereich der Lichtgeraden. Damit ist die Notwendigkeit der Verwendung des hochbrechenden Prismas erklärt, da eine direkte Anregung durch Einstrahlen durch das Umgebungsmedium aufgrund des zu geringen Impulses des Lichtes nicht möglich wäre.

1.1.3 Bestimmung der Resonanzwellenlänge

Die Resonanzbedingung ergibt sich durch Gleichsetzen des Impulses bzw. der Energie des Oberflächenplasmons mit dem des anregenden Lichts und damit Gleichsetzen von (2) und (3):

$$\sin \Theta \cdot \sqrt{\varepsilon_1(\lambda)} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{2,re}(\lambda) \cdot \varepsilon_3(\lambda)}{\varepsilon_{2,re}(\lambda) + \varepsilon_3(\lambda)}} \quad (4)$$

Diese Gleichung lässt sich bei Kenntnis der Dispersionsverläufe des Prismas, des Metalls und des Dielektrikums numerisch lösen. Eine analytische Lösung unter Berücksichtigung aller Dispersionsverläufe ist nicht möglich.

1.1.4 Eindringtiefe und Testtiefe

Oberflächenplasmonen sind als oberflächengebundene Wellen mit zwei Evaneszenzfeldern, die von der Grenzfläche senkrecht in den Raum abfallen, verbunden. Ihr Zustandekommen und ihre Reichweite sollen im Folgenden erklärt werden. Der Wellenvektor $k_{z\nu}$, der senkrecht zur Grenzfläche ins Medium ν gerichtet ist ($\nu = 2, 3$), also Metall

oder Dielektrikum siehe Abb. 1, berechnet sich nach (1) und geometrischer Betrachtung folgendermaßen:

$$k_{zv} = \sqrt{k_v^2 - k_x^2} = \sqrt{\varepsilon_v \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2} \quad (5)$$

Da k_x in beiden Medien konstant bleibt, k_v jedoch kleiner ist als k_1 , ist k_{zv} nach (5) imaginär. Damit fällt das elektrische Feld E nach

$$E = E_0 \cdot e^{-|i \cdot k_{zv}| \cdot z} = E_0 \cdot e^{-\frac{z}{\delta_{zv}}} \quad (6)$$

von der Grenzfläche ab, es existiert ein Evaneszentfeld. Die Länge, bei der das elektrische Feld auf e^{-1} abgefallen ist, δ_{zv} , gibt dabei die Eindringtiefe im Medium v an und ist definiert durch:

$$\delta_{zv} = \frac{1}{|i \cdot k_{zv}|} \quad (7)$$

Physikalisch relevant ist jedoch nicht das elektrische Feld, sondern die Intensität, die proportional dem Quadrat des elektrischen Feldes ist. Damit gilt:

$$I \propto |E|^2 = |E_0|^2 \cdot e^{-2|i \cdot k_{zv}| \cdot z} = |E_0|^2 \cdot e^{-\frac{2z}{\delta_{zv}}} = |E_0|^2 \cdot e^{-\frac{z}{\delta_{zv}^I}} \quad (8)$$

Damit kann die Testtiefe δ_{zv}^I als halbe Eindringtiefe (9) definiert werden [38], [39]:

$$\delta_{zv}^I = \frac{1}{2} \cdot \delta_{zv} = \frac{1}{2 \cdot |i \cdot k_{zv}|} \quad (9)$$

Einsetzen von (3) und (5), unter Vernachlässigung des Imaginärteils von k_x (für $\varepsilon_i \ll |\varepsilon_r|$ zulässig), in (9) ergibt für die Testtiefe im Dielektrikum (ε_3):

$$\delta_{zv}^I = \left| \frac{i \cdot c \cdot \sqrt{\varepsilon_{2,re} + \varepsilon_3}}{2 \cdot \omega \cdot \varepsilon_3} \right| = \left| \frac{i \cdot \lambda \cdot \sqrt{\varepsilon_{2,re} + \varepsilon_3}}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_3} \right| \quad (10)$$

Die Kenntnis der Testtiefe ist für die optimale Wahl der Schichtdicke der sensitiven Schichten wichtig.

1.1.5 Laterale Dämpfung

Obwohl bei der Bestimmung der Testtiefe der Imaginärteil $k_{x,i}$ von k_x vernachlässigt wurde, ist dieser für die Bestimmung der Dämpfung der Oberflächenwelle in Fortpflanzungsrichtung x entscheidend. Wie bei der Testtiefe ist nicht das elektrische Feld, sondern die Intensität die physikalisch relevante Größe.

$$I \propto |E|^2 = |E_0|^2 \cdot e^{-2|i \cdot k_{x,i}| \cdot x} = |E_0|^2 \cdot e^{-\frac{x}{L_x}} \quad (11)$$

L_x gibt die Fortpflanzungslänge, bei der die Intensität auf e^{-1} gesunken ist, an und ist wie folgt definiert:

$$L_x = \frac{1}{2 \cdot |i \cdot k_{x,i}|} \quad (12)$$

Durch Einsetzen von $k_{x,i}$, das [23] entnommen wurde, ergibt sich:

$$L_x = \left| \frac{c \cdot \varepsilon_{2,re}^2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{2,re} + \varepsilon_3}{\varepsilon_{2,re} \cdot \varepsilon_3} \right)^{\frac{3}{2}}}{\omega \cdot \varepsilon_{2,i}} \right| = \left| \frac{\lambda \cdot \varepsilon_{2,re}^2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{2,re} + \varepsilon_3}{\varepsilon_{2,re} \cdot \varepsilon_3} \right)^{\frac{3}{2}}}{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_{2,i}} \right| \quad (13)$$

Da in der Regel eine Fläche von mehreren mm^2 ausgeleuchtet wird, wird dadurch deutlich, dass eine Vielzahl von Oberflächenplasmonen angeregt und detektiert werden, die bei Unregelmäßigkeiten in der Dielektrizitätskonstanten des Dielektrikums mit unterschiedlichen Resonanzwellenlängen schwingen können.

1.1.6 Berechnung der Reflektivitäten eines Mehrschichtsystems

Die bisherigen Berechnungen wurden auf der Grundlage der Maxwellgleichungen durchgeführt. Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Resonanzwellenlänge beruht auf der Berechnung der Reflektivitäten eines Mehrschichtsystems für verschiedene Wellenlängen auf der Grundlage der Fresnelgleichungen. Das Minimum der Reflektivität entspricht der Resonanzwellenlänge.

Die Reflexion eines Zweischichtsystems lässt sich durch die Fresnelgleichungen beschreiben. Eine Erweiterung dieser Gleichungen ermöglicht durch rekursive Berechnung auch die Anwendung auf ein Mehrschichtsystem [40], [41].

Für den Reflexionsgrad R gilt:

$$R = |r|^2 \quad (14)$$

Dabei gilt für den Fresnelkoeffizienten eines Dreischichtsystem:

$$r = \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^{(i \cdot 2 \cdot k_{z2} \cdot d_2)}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{(i \cdot 2 \cdot k_{z2} \cdot d_2)}} \quad (15)$$

r_{12} und r_{23} entsprechen den Fresnelkoeffizienten für die Reflexion an den Grenzflächen 1|2 und 2|3.

$$r_{12} = \frac{\varepsilon_2 k_{z1} - \varepsilon_1 k_{z2}}{\varepsilon_2 k_{z1} + \varepsilon_1 k_{z2}} \quad r_{23} = \frac{\varepsilon_3 k_{z2} - \varepsilon_2 k_{z3}}{\varepsilon_3 k_{z2} + \varepsilon_2 k_{z3}} \quad (16)$$

Dabei berechnen sich die Wellenvektoren nach (5).

1.1.7 Anregungs- und Detektionsmöglichkeiten

Prinzipiell ist zur Anregung von Oberflächenplasmonen eine Erhöhung des Impulses des einfallenden Lichtes nötig. Bei den ATR-Methoden wird diese Impulserhöhung, wie im Fall des Kretschmann-Aufbaus, durch Einstrahlen des Lichtes durch eine hochbrechende Substanz erreicht. Die Anregung findet über das evaneszente Feld statt und gemessen wird die abgeschwächte Totalreflexion („attenuated total reflection“, ATR). Eine zweite Möglichkeit zur Impulserhöhung besteht in einer periodischen Strukturierung der Metalloberfläche (Gitter) [42]. Das Licht wird dabei durch die sensitive Schicht hindurch direkt auf die strukturierte Metalloberfläche eingestrahlt, weshalb diese Anordnung schwieriger zu handhaben ist und selten verwendet wird.

Bei Verwendung eines Kretschmann-Aufbaus, wird im allgemeinen entweder Weißlicht parallel eingestrahlt und die Resonanzwellenlänge bestimmt oder monochromatisches Licht unter mehreren Winkeln eingestrahlt und der Resonanzwinkel bestimmt. Diese winkelaufgelöste Detektion wird in dem kommerziellen Instrument „BIAcore“ der Firma Pharmacia Biosensor, Schweden, verwendet.

Die Kombination beider Detektionsarten, bei der winkelaufgelöst verschiedene Wellenlängen zeitlich nacheinander eingestrahlt und detektiert werden, wird zur genauen Bestimmung der Brechungsindices von Metallen verwendet [43], [44].

Wenn verschiedene Wellenlängen parallel unter einem konstanten Winkel zeitlich nacheinander auf eine größere Fläche des Prismas eingestrahlt werden und das reflektierte Licht bei den einzelnen Wellenlängen mit einer CCD-Kamera detektiert wird, können die Verschiebungen der Resonanzwellenlängen für verschiedene sensitive Schichten auf dem Prisma orts aufgelöst beobachtet werden [38]. Die parallele Detektion ist auch unter Verwendung einer Wellenlänge und eines Winkels möglich, wobei die Änderung der Reflektivität in der Nähe der Resonanzstelle gemessen wird [45]. Der Brechungsindex der verschiedenen sensitiven Schichten darf sich für die parallele Detektion nicht stark unterscheiden, bzw. die sensitiven Schichten müssen so dünn sein, dass die Resonanzwellenlängen der Oberflächenplasmonen hauptsächlich vom Umgebungsmedium oberhalb der sensitiven Schicht abhängen. Damit ist sichergestellt, dass die Resonanzbedingung für alle Schichten unter dem gleichen Winkel innerhalb eines durch den Detektor vorgegebenen Wellenlängenbereichs erfüllt wird. Diese Aufbauten werden daher bisher vor allem als Biosensoren für Messungen in flüssiger Phase verwendet. Außerdem sind sie für die Charakterisierung dünner Schichten geeignet [46]. Ist eine Bestimmung des Brechungsindex nicht erforderlich, ist es auch möglich die Strukturierung von Oberflächen, die sich sehr im Brechungsindex unterscheiden, wie z.B.

homogen planar und homöotrop orientierte Bereiche einer Flüssigkristallschicht [47], zu betrachten. Die Strukturierung wird dadurch deutlich, dass bei einer der beiden Orientierungen ein Oberflächenplasmon angeregt werden kann, bei der anderen dagegen nicht.

Eine Erhöhung der Sensitivität der SPR-Sensoren (etwa dreifach genauere Bestimmung des Brechungsindex) kann durch die Detektion der Phase des unter einem Winkel einfallenden monochromatischen Lichtes erreicht werden [48], [49]. Da nur ein Winkel und monochromatisches Licht verwendet wird, ist diese Anordnung leicht parallelisierbar [50], wobei für einen solchen parallelisierten Aufbau die gleichen Einschränkungen wie für die bisher erwähnten parallelisierten Aufbauten gelten.

Mit dem Ziel der Miniaturisierung wurden SPR-Sensoren auf der Basis von integriert optischen Wellenleitern [51] und optischen Fasern entwickelt. Dabei werden die Oberflächenplasmonen entweder in der Fasermitte [52] oder am Faserende [53] angeregt. Faseroptische und integriert optische SPR-Sensoren gibt es sowohl für die Anwendung in flüssiger Phase [54], [55] als auch für die Detektion von Lösungsmitteldämpfen [56]. Die Sensitivität integriert optischer oder faseroptischer Sensoren ist etwa eine Größenordnung schlechter als die konventioneller SPR-Sensoren [57]. Auch die Wiederverwendung mit einer anderen sensitiven Schicht ist nur schlecht möglich. Daher wurde die Produktion eines faseroptischen Sensors der Firma Pharmacia Biosensor nach wenigen Jahren wieder eingestellt [58].

Die Miniaturisierung wurde auch durch eine Veränderung der konventionellen Aufbauten realisiert. Dabei wird sowohl die spektrale Detektion verwendet [59], [60], wobei optische Fasern das Licht zu den Prismen führen, als auch die winkelaufgelöste Detektion [61], [62] wobei statt eines Lasers eine Leuchtdiode eingesetzt wird. Der letztgenannte Aufbau wird von der Firma Texas Instruments, USA, vertrieben.

1.2 Reflektometrische Interferenzspektroskopie

Bei der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie (RIFS) wird die Interferenz der reflektierten Teilstrahlen bei Mehrfachreflexion an dünnen Schichten zur Bestimmung der optischen Schichtdicke verwendet. In Abb. 3 ist das Prinzip, welches auf den Arbeiten [26], [63], und [64] beruht, anhand eines einfachen Dreischichtsystems beschrieben. Weißlicht wird durch ein Substrat, in der Regel Glas oder zur Erhöhung der Reflektivität beschichtetes Glas [65], auf den transparenten Interferenzfilm, z.B. einen Polymerfilm, eingestrahlt. Die Lichtstrahlen werden an den Phasengrenzen Substrat/Interferenzfilm und Interferenzfilm/Superstrat teilweise durchgelassen, teilweise reflektiert.

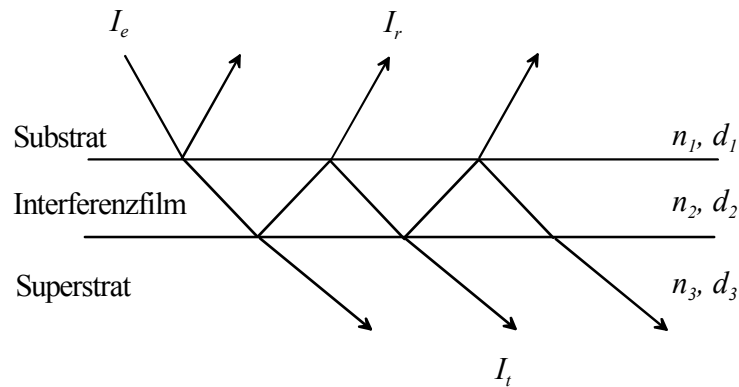


Abb. 3: Entstehung von Interferenzen an einem Dreischichtsystem.

Die an den Grenzflächen reflektierten Teilstrahlen des eingestrahnten Lichtes interferieren konstruktiv oder destruktiv. Eine wellenlängenabhängige Detektion unter Berücksichtigung der Reflektivität des unbeschichteten Referenzsubstrates führt zu einem Interferenzspektrum (IFS).

$$\text{IFS}(\lambda) = \frac{R(\lambda)_{\text{mit Interferenzfilm}}}{R(\lambda)_{\text{Referenz}}} \quad (17)$$

Die Amplitude des resultierenden IFS wird durch die an den Phasengrenzen auftretenden Reflexionsgrade bestimmt. Der Reflexionsgrad R gibt an, welcher Anteil I_r von der eingestrahnten Lichtintensität I_e reflektiert wird und kann aus den Fresnelkoeffizienten nach (14) bis (16) berechnet werden. Der Gangunterschied des IFS wird durch die optische Schichtdicke nd , dem Produkt aus dem Brechungsindex n und der physikalischen Schichtdicke d , des Interferenzfilmes bestimmt.

Besonders einfach lässt sich das Interferenzphänomen für senkrechten Lichteinfall an planparallelen Schichten ohne Berücksichtigung von Mehrfachreflexion für die reflektierte Intensität bei Abwesenheit von Phasensprüngen wie folgt beschreiben [66], [67]:

$$I_{\perp}(\lambda) = I_{1,2} + I_{2,3} + 2 \cdot \sqrt{I_{1,2} \cdot I_{2,3}} \cdot \cos\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot n_2 \cdot d_2}{\lambda}\right) \quad (18)$$

Als Bedingungen für das Auftreten von Extrempunkten (Minima mit $m_{\min} = 0.5; 1.5; 2.5; \dots$ und Maxima mit $m_{\max} = 1; 2; 3; \dots$) gilt:

$$\frac{2 \cdot n_2 \cdot d_2}{\lambda} = m \quad (19)$$

Sorbieren Analytmoleküle in oder adsorbieren sie auf die sensitive Schicht und bewirken dadurch eine Zunahme der optischen Schichtdicke, so äußert sich dies daher in einem Versatz der Extrema des IFS hin zu höheren Wellenlängen [68]. Bei bekannter Ordnung m eines Extrempunktes ist aus der Wellenlänge des Extrempunktes die opti-

sche Schichtdicke bestimmbar. Beim Vorliegen zweier Extrempunkte bei den Wellenlängen λ_j und λ_i im Interferenzspektrum dispersionsfreier Systeme kann ihre Ordnung nach [67] bestimmt werden:

$$m_i = \frac{\lambda_j \cdot \Delta m}{(\lambda_j - \lambda_i)} \quad (20)$$

Für sehr kleine Schichtdicken, weit unterhalb der Testtiefe für SPR, hängt die Resonanzwellenlänge der Oberflächenplasmonen ebenfalls von Brechungsindex und Schichtdicke ab. In diesem Fall ergeben sich für vergleichbare sensitive Schichten und Analyte auch vergleichbare Nachweisgrenzen mit SPR und RIFS [69]. Für Schichtdicken oberhalb der dreifachen Testtiefe wird mit SPR fast nur die Brechungsindexänderung unter Analyteinwirkung bestimmt. Für solche Schichten wird mit RIFS, wie für dünnere Schichten, die optische Schichtdicke bestimmt. Daher können für das gleiche Schicht-Analyt- System, je nach Brechungsindexänderung oder Quellung die eine oder die andere Methode Vorzüge haben. Für eine genauere Charakterisierung eines Systems sind beide Methoden ergänzend. Weiterhin sind im Vergleich zu SPR bei RIFS zum Erhalt einer Interferenz wesentlich glattere Oberflächen der sensitiven Schichten nötig.

1.3 Spektrale Ellipsometrie

Bei der spektralen Ellipsometrie (SE) wird die Änderung des Polarisationszustands von parallel und senkrecht polarisiertem Licht, sowie die Differenz der Phasenverschiebungen des parallel und senkrecht polarisierten Lichtes bei der Reflexion an einem dünnen Film zur Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex dieses Films genutzt. In Abb. 4 ist der schematische Aufbau des für die vorliegende Arbeit eingesetzten Spektral-Ellipsometers dargestellt.

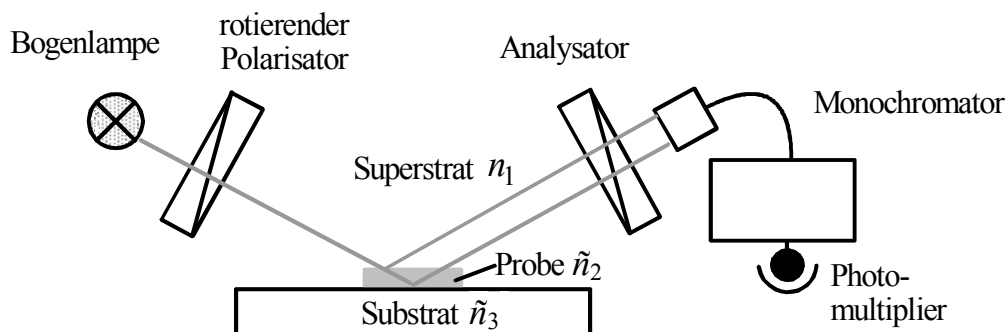


Abb. 4: Messaufbau des Spektral-Ellipsometers mit rotierendem Polarisator und Analysator.

Das Prinzip der SE wird in [70] und [71] ausführlich erläutert. Das von einer Xenon-Hochdrucklampe erzeugte Licht trifft nach Durchlaufen des Polarisators auf die Probe. Es wird von der Probe reflektiert und nach Durchlaufen des Analysators auf den Eingangsspalt des Monochromators geleitet, um die Wellenlängenselektion durchzuführen. Die Detektion findet mit einem Sekundärelektronenvervielfacher statt.

Die mit dem Ellipsometer gemessenen Größen sind der Winkel Ψ und die Phasendifferenz Δ , die aus den Intensitäten bestimmt werden können [70]. Um den Winkel Ψ wird die Polarisationssebene gedreht, wobei $\tan \Psi$ dem Quotienten der Beträge der Reflexionskoeffizienten entspricht. Die Phasendifferenz Δ ist die Differenz der Phasenverschiebungen δ zwischen den parallel (p) und senkrecht (s) polarisierten Komponenten des Lichtes vor und nach der Reflexion des Lichtes an der Schicht. Insgesamt sind die bestimmten Größen folgendermaßen mit den Fresnelschen Reflexionskoeffizienten r verknüpft:

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \cdot e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \frac{r_p}{r_s} \quad (21)$$

Die Reflexionskoeffizienten sind mit dem komplexen Brechungsindex und der Schichtdicke der Probe verknüpft. Für ein komplettes Schichtsystem, wie in Abb. 4 angegeben, gilt analog zu (15):

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_{12,p} + r_{23,p} \cdot e^{i \cdot 2 \cdot k_z \cdot d_2}}{1 + r_{12,p} \cdot r_{23,p} \cdot e^{i \cdot 2 \cdot k_z \cdot d_2}} \cdot \frac{1 + r_{12,s} \cdot r_{23,s} \cdot e^{i \cdot 2 \cdot k_z \cdot d_2}}{r_{12,s} + r_{23,s} \cdot e^{i \cdot 2 \cdot k_z \cdot d_2}} \quad (22)$$

Für k_z gilt analog zu (1) nach den Maxwell-Gleichungen und der geometrischen Betrachtung:

$$k_z = \frac{\omega}{c} \cdot \tilde{n} \cdot \cos \Theta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \tilde{n} \cdot \cos \Theta \quad (23)$$

Dabei gibt \tilde{n} den komplexen Brechungsindex und d die Schichtdicke an. Da die Ellipsometrie jedoch nur zwei linear unabhängige Parameter, $\tan \Psi$ und Δ , liefert, können nur zwei physikalische Größen bestimmt werden.

Bei transparenten Proben ist die gleichzeitige Bestimmung der Schichtdicke d und des Realteils des Brechungsindex n möglich. Dabei ist die Auflösung des Brechungsindex unter Analyteinfluss mit 10^{-3} allerdings geringer als bei SPR [72]. Der Vorteil der Methode liegt in der getrennten Bestimmung der Absolutwerte von Schichtdicke und Brechungsindex.

Bei absorbierenden Proben, wie z.B. Metallen, kann bei Kenntnis der Schichtdicke, oder falls die Schichten so dick sind, dass die Reflexion von der Grenzfläche Probe/Substrat vernachlässigt werden kann, der komplexe Brechungsindex bestimmt werden.

1.4 FT-IR-Spektroskopie

Im Gegensatz zu den bisher erklärten Methoden handelt es sich bei der Infrarotspektroskopie um eine spektroskopische Methode, bei der molekulspezifische Schwingungen erfasst werden. Damit lassen sich Moleküle identifizieren und intermolekulare Wechselwirkungen erfassen. Darüber hinaus erlaubt die IR-Spektroskopie jedoch, genauso wie die zuvor erwähnten Methoden, eine quantitative Bestimmung eines Analyten, wenn der Betrag der absorbierten Strahlung bei ihrer Wechselwirkung mit der Probe ermittelt wird.

1.4.1 Quantitative Analyse

Zur Bestimmung der Konzentration eines Stoffes wird das Intensitätsverhältnis des Lichtes vor I_0 und nach seinem Durchgang durch die Probe I_d bei einer bestimmten Wellenlänge ermittelt [73]. Den Logarithmus dieses Verhältnisses nennt man Extinktion E . Sie ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz direkt proportional der Konzentration c :

$$E = \log \frac{I_0}{I_d} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (24)$$

d entspricht der durchstrahlten Länge der Probe und ε ist der Extinktionskoeffizient, eine Stoffkonstante, die jedoch von Wellenlänge und Temperatur abhängt.

1.4.2 ATR-FT-IR-Spektroskopie

Bei der ATR-IR-Spektroskopie wird das evaneszente Feld des an einem ATR-Kristall totalreflektierten Lichtes verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abb. 5 gezeigt.

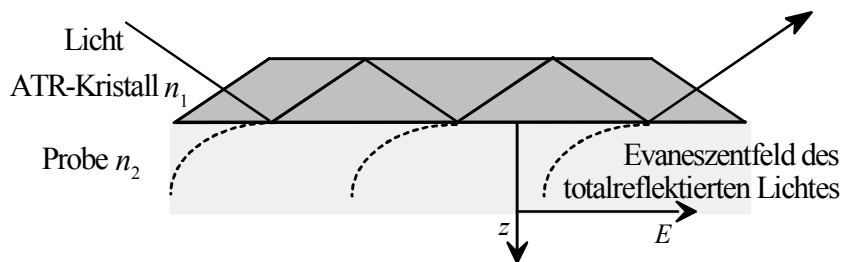


Abb. 5: Prinzip der ATR-IR-Spektroskopie.

Das infrarote Licht wird unter einem Winkel, bei dem Totalreflexion auftritt, in den ATR-Kristall, ein trapezförmig geschnittenes Prisma aus hochbrechendem, IR-durchlässigen Material, wie zum Beispiel ZnSe, Germanium oder Silizium, eingestrahlt. Das Licht wird innerhalb des ATR-Kristalls mehrfach totalreflektiert, wobei an jeder Stelle der Totalreflexion ein Evaneszentfeld entsteht. Dieses Evaneszentfeld reicht in die auf dem ATR-Kristall aufgebrachte Probe und kann in dieser bei geeigneter Frequenz Schwingungen anregen. Detektiert wird die durch die Probe abgeschwächte Totalreflexion. Bei einigen Messanordnungen wird die Probe auf beiden Seiten des ATR-Kristalls aufgebracht, so dass das Evaneszentfeld jeweils in die Probe hineinreicht. In dieser Arbeit wurde die Probe nur auf einer Seite des ATR-Kristalls aufgebracht.

1.4.3 Eindringtiefe und Testtiefe

Der exponentielle Abfall des evaneszenten Feldes kann analog zu Gleichung (7) beschrieben werden.

$$E = E_0 \cdot e^{-\frac{z}{\delta_{zp}}} \quad (25)$$

Dabei gibt δ_{zp} die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes an und ist als die Strecke definiert, bei der das elektrische Feld auf e^{-1} des Ursprungswertes E_0 abgefallen ist. Sie kann wie folgt beschrieben werden [74]:

$$\delta_{zp} = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\sin^2 \Theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (26)$$

Θ gibt den Einstrahlwinkel, n_1 den Brechungsindex des ATR-Kristalls und n_2 den der Probe an.

Da wie im Fall der Oberflächenplasmonenresonanz nicht das elektrische Feld, sondern die Intensität für die Messung von Bedeutung ist, gilt analog für die Testtiefe:

$$\delta_{zp}^I = \frac{\lambda}{4 \cdot \pi \cdot \sqrt{\sin^2 \Theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (27)$$

Im Gegensatz zur Oberflächenplasmonenresonanz hängt die Testtiefe damit auch vom Einstrahlwinkel ab.

2 Modelle zur Beschreibung der Dielektrizitätskonstanten

2.1 Cauchy-Parametrisierung

Die Dispersion des Brechungsindex kann bei nicht absorbierenden Stoffen durch eine Parametrisierung beschrieben werden [66]. Dabei wird die Cauchy-Parametrisierung häufig im sichtbaren Bereich verwendet.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (28)$$

Im Falle nicht absorbierender Stoffe entspricht die Dielektrizitätskonstante ε dem Quadrat des Brechungsindex n .

2.2 Drude- Gleichung

Zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften der Dispersion in Leitern und Plasmen verwendet man die Drude-Gleichung. Für ein freies Elektronengas mit der Wellenlänge λ_p und einem Anteil gebundener Elektronen, deren Polarisierung durch $\partial\varepsilon$ beschrieben wird, gilt für den Realteil der Dielektrizitätskonstanten ε_{re} [38]:

$$\varepsilon_{re} = 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} + \partial\varepsilon \quad (29)$$

2.3 Approximation effektiver Medien

Bei der Approximation effektiver Medien (effective medium approximation, EMA) werden die physikalischen Konstanten der heterogenen Körper aus den physikalischen Konstanten der homogenen Bestandteile bestimmt. Die allgemeine Form zur Beschreibung der optischen Konstanten eines heterogenen Mischmediums ist durch folgende Gleichung gegeben [75].

$$\frac{\langle\varepsilon\rangle - \varepsilon_W}{\langle\varepsilon\rangle + 2\varepsilon_W} = \Phi_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_W}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_W} + \Phi_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_W}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_W} + \Phi_3 \cdot \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_W}{\varepsilon_3 + 2\varepsilon_W} + \dots \quad (30)$$

Dabei bezeichnen $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ die Dielektrizitätskonstanten der im Wirtsmedium ε_W eingeschlossenen Komponenten und $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots$ ihre entsprechenden Volumenbrüche, die den Anteil am Gesamtvolumen der Mischung beschreiben. Als resultierende Dielektrizitätskonstante der Mischung ergibt sich $\langle\varepsilon\rangle$.

Dieser Ansatz kann unter zwei Voraussetzungen gemacht werden. Die Einschlüsse im Wirtsmedium sind kugelförmig und die Wechselwirkungen zwischen den Medien besitzen Dipol-Dipol-Charakter.

Unter der Bruggemann-Medien-Approximation [76] $\varepsilon_2 = \varepsilon_W$, versteht man den Ansatz der ungeordneten Kugelaggregate. Bei diesem selbstkonsistenten Ansatz muss $\Phi_1 + \Phi_2 = 1$ erfüllt sein. Aus (30) ergibt sich:

$$0 = \Phi_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \langle \varepsilon \rangle}{\varepsilon_1 + 2\langle \varepsilon \rangle} + \Phi_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \langle \varepsilon \rangle}{\varepsilon_2 + 2\langle \varepsilon \rangle} \quad (31)$$

Dies stellt den am häufigsten genutzten Ansatz zur Medien-Approximation dar. Sie dient als Modell für organische Filme [72]. Wird (31) nach $\langle \varepsilon \rangle$ aufgelöst, kann die Dielektrizitätskonstante einer Mischphase ermittelt werden. Für das Zweikomponentensystem ergibt sich folgende quadratische Gleichung:

$$0 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{2} + \frac{[(2\Phi_1 - \Phi_2) \cdot \varepsilon_1 + (2\Phi_2 - \Phi_1) \cdot \varepsilon_2]}{2 \cdot (\Phi_1 + \Phi_2)} \cdot \langle \varepsilon \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 \quad (32)$$

Im allgemeinen Fall ergeben sich für die Dielektrizitätskonstante der Mischung folgende Lösungen, aus denen die physikalisch sinnvolle ausgewählt werden muss:

$$\operatorname{Re}\langle \varepsilon \rangle_{1,2} = \frac{1}{2} \left(-\operatorname{Re} Z \pm \operatorname{Re} \sqrt{Z^2 + 2\varepsilon_1 \varepsilon_2} \right) \quad (33)$$

$$\operatorname{Im}\langle \varepsilon \rangle_{1,2} = \frac{1}{2} \left(-\operatorname{Im} Z \pm \operatorname{Im} \sqrt{Z^2 + 2\varepsilon_1 \varepsilon_2} \right) \quad (34)$$

mit

$$Z = \frac{[(2\Phi_1 - \Phi_2) \cdot \varepsilon_1 + (2\Phi_2 - \Phi_1) \cdot \varepsilon_2]}{2 \cdot (\Phi_1 + \Phi_2)} \quad (35)$$

3 Sensitive Schichten

3.1 Polymere

Polymere sind Makromoleküle, die aus einer Vielzahl von monomeren Einheiten zusammengesetzt sind. Sie zählen zu den am häufigsten eingesetzten sensitiven Schichten für optische Chemosensoren. Durch den Einsatz mehrerer Polymere unterschiedlicher Polarität in Sensorarrays ist die Bestimmung der Konzentration einzelner Analyte aus Analytgemischen möglich. Eine höhere Selektivität der Polymerschichten lässt sich durch eine gezielte Modifikation mit Erkennungsmolekülen oder durch molekulares Prägen erreichen. Eine Unterscheidung zwischen Molekülen unterschiedlicher Größe kann durch zeitaufgelöste Messung mit mikroporösen Polymeren erzielt werden [20].

3.1.1 Glastemperatur

Polymere ändern ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften beim Überschreiten der sogenannten Glastemperatur T_G . Sie gehen dabei von einem festen bzw. glasigen Zustand in einen flüssigen oder gummiartigen Zustand über. Der Wert von T_G wird im wesentlichen von dem Vernetzungsgrad, der Verzweigung und der Molmasse des Polymers bestimmt.

Das spezifische Polymervolumen ist für $T < T_G$ nahezu konstant, während es für $T > T_G$ bei Erhöhung der Temperatur linear zunimmt [77]. Dieses Phänomen erklärt sich durch die Zunahme des freien Volumens V_f . Das Gesamtvolumen einer polymeren Probe setzt sich additiv aus dem von den Polymersegmenten besetzten Volumen V_0 und dem von den Polymersegmenten nicht besetzten freien Volumen V_f zusammen [78]:

$$V = V_0 + V_f \quad (36)$$

Da der Stofftransport in Polymermembranen durch V_f erfolgt [79], [80], und V_f oberhalb der Glastemperatur T_g zunimmt, kann die Messtemperatur T einen entscheidenden Einfluss auf die Sorptionseigenschaften der Polymere haben. Durch die Zunahme von V_f bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten D [77] und somit eine Reduktion der Ansprechzeit. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann nach Arrhenius berechnet werden [81]:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (37)$$

Dabei gibt D_0 den Grenzwert der ungehemmten Diffusion, E_A die Aktivierungsenthalpie des Diffusionsprozesses, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur an. Gleichzeitig bewirkt eine Temperaturerhöhung jedoch eine Verringerung des Verteilungskoeffizienten $f_{P/G}$ zwischen Polymer und Gasphase [82]

$$f_{P/G} = e^{\frac{-\Delta_S G}{RT}} \quad (38)$$

wobei $\Delta_S G$ die freie Enthalpie des Lösungsvorgangs des Gases im Polymer, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur angibt.

Daher eignen sich Polymere mit geringen Glastemperaturen, die deutlich unterhalb der Messtemperatur liegen, aufgrund der besseren Permeation [77] der Analyten besonders gut als sensitive Schichten. Polysiloxane gehören zu den Polymeren mit einer besonders niedrigen Glastemperatur, die sich bei Raumtemperatur in einem gummiartigen Zustand befinden und seit vielen Jahren in Sensoren eingesetzt werden. Da ihre sensorischen Eigenschaften bereits gut charakterisiert sind, wurden in dieser Arbeit als Referenzsubstanzen die unvernetzten Polysiloxane Polydimethylsiloxan SE30 und Polydimethyl-(0.5-1%)methyl-vinyl-siloxan-copolymer PS255 verwendet.

3.1.2 Mikroporöse Polymere

Bei amorphen Polymeren unterscheidet man, wie in Tab. 1 dargestellt, je nach Größe der vorliegenden Hohlräume zwischen ultramikro-, mikro-, meso- und makroporösen Systemen [80].

Tab. 1: Klassifizierung der Porengröße.

Hohlraum	ultramikroporös	mikroporös	mesoporös	makroporös
d [nm]	< 0,7	0,7 – 2	2 – 50	> 50

Die Porengrößenverteilung eines mikroporösen Systems kann man entweder in Anlehnung an BET-Verfahren nach Dubinin-Raduskevitch [83], [84] oder mit Positronenlebensdauer Spektroskopie [85], [86] bestimmen. Mikroporöse Polymere liegen unterhalb der Glastemperatur T_g mit einer definierten Hohlraumstruktur vor, während die Hohlraumstruktur oberhalb der Glastemperatur flexibel ist.

In [87] wird die Sorption von Alkoholen, Wasser und Kohlendioxid in verschiedene mikroporöse Polyimide, ein Polyethersulfon sowie ein Polyimidharz untersucht. Liegt die Analytgröße unterhalb der Porengröße, so wird beim Sättigungsdampfdruck des Analyten von allen Analyten annähernd die gleiche Anzahl von Molekülen sorbiert. Als

Analytgröße wird dabei das effektive Volumen in der flüssigen Phase herangezogen. Liegt die Analytgröße im Bereich der mittleren Porengröße, tritt mit steigender Molekülgröße um die durchschnittliche Porengröße eine Abnahme der maximal sorbierten Molekülzahl auf. Die Porengröße unterliegt dabei einer Gaußverteilung. Ist die Analytgröße größer als die größte Pore, kann keine Pore mehr besetzt werden.

Aufgrund des geringeren freien Volumens unterhalb der Glasstemperatur erfolgt der Stofftransport bei mikroporösen Polymeren nur langsam [77]. Als sensitive Schichten für bimorphe Gassensoren, bei denen die Dicke der Schichten ca. 2 μm beträgt, eignen sich diese sensitiven Schichten daher nach [87] nur zur Detektion von Methanol, da bei höheren Alkoholen die Ansprechzeiten zu lange sind. In [20] konnte für RIfS gezeigt werden, dass das Erreichen eines Gleichgewichts des Analyten zwischen Gasphase und sensitiver Schicht nicht erforderlich ist. Die Konzentrationsbestimmung eines Analyten ist durch die Bestimmung des Signals zu einem definierten Zeitpunkt nach Analytzugabe möglich. Dadurch war mit dem gleichen Polyethersulfon, das für die Untersuchungen in [87] verwendet wurde, außer der Detektion von Methanol auch die Detektion von Pentanol möglich. Auch mit SE war eine Quellung dieser Schicht unter Einfluss von Methanol, Ethanol und 2-Propanol detektierbar [88].

Die Diffusionskoeffizienten in diesem Polyethersulfon wurden für Methanol und Ethanol bestimmt, wobei sich auch zwischen diesen beiden Stoffen ein beträchtlicher Unterschied von mehr als einer Größenordnung ergab. Der Diffusionskoeffizient D kann nach dem 2. Fickschen Gesetz bestimmt werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (39)$$

c ist die Konzentration, t die Zeit, und x die Ortskoordinate entlang der die Diffusion stattfindet. Wenn die Änderung der optischen Schichtdicke proportional zur aufgenommenen Masse ist, ergibt sich daraus nach [133] für die Bestimmung des mittleren Diffusionskoeffizienten D mit RIfS:

$$D = \frac{0.049187 \cdot d_{1/2}^2}{t_{1/2}} \quad (40)$$

$t_{1/2}$ entspricht der Zeit, bei der das halbe Signal des Endzustands erreicht ist, und $d_{1/2}$ der halben Schichtdicke. Dabei geht man davon aus, dass der Diffusionskoeffizient nicht konzentrationsabhängig ist und sich die Schichtdicke nicht ändert. (40) gilt daher nur für kleine Konzentrationen, bei denen sich die Schichtdicke nur wenig ändert.

Das mikroporöse Polycarbonat Makrolon, das in der vorliegenden Arbeit als sensitive Schicht verwendet wird, wurde in [21] erstmals zur gröbenselektiven Detektion eingesetzt. Durch den Einsatz dieses und weiterer mikroporöser und gummiartiger Polymere in einem Sensorarray war eine quantitative Bestimmung der Freone R22 und R134a aus dem Gemisch beider Substanzen durch eine Auswertung mit neuronalen Netzen möglich.

3.2 Cyclodextrine

Cyclodextrine sind ringförmige Verbindungen, die aus sechs (α), sieben (β) oder acht (γ) α -D-Glucoseeinheiten, die 1,4-glykosidisch verknüpft sind, bestehen. Das Hauptanwendungsgebiet von Cyclodextrinen ist, wie bei vielen anderen sensitiven Schichten, die Verwendung als stationäre Phasen in der Chromatographie. Dabei werden Derivate der Cyclodextrine, meist verdünnt in Polysiloxan [89], eingesetzt. Allerdings gibt es auch viele nicht-chromatographische, darunter sensorische Anwendungen [90]. Für den Einsatz in Sensoren werden die Cyclodextrine meistens als Monolagen auf den Transducer gebunden [91], [92]. Als Beschichtung von Quarzmikrowaagen haben sich auch durch Sprühen aufgebrachte Multilagengebilde bewährt [93], [94], [95]. Zum Teil werden sie wie in der Chromatographie in Polysiloxan verdünnt.

3.2.1 Trennung und Detektion chiraler Verbindungen

Da es sich bei Cyclodextrinen um chirale Verbindungen handelt, können Enantiomere durch chromatographische Methoden getrennt und durch Sensoren mit verschiedenen Sensitivitäten detektiert werden. Diese Enantioselektivität beruht auf der Bildung diastereomerer Komplexe zwischen den Enantiomeren und der chiralen sensitiven Schicht.

Mit dem modifizierten Cyclodextrin Octakis(3-*O*-butanoyl-2,6-di-*O*-*n*-pentyl)- γ -cyclodextrin (Lipodex E) können die Enantiomere verschiedener Inhalationsanästhetika sehr gut getrennt [96] und selektiv detektiert werden [94]. Der höchste bislang bekannte chirale Trennfaktor in der kapillaren Gaschromatographie (cGC) wurde ebenfalls mit Lipodex E an dem chiralen Abbauprodukt 1,1,1,3,3-pentafluoro-2-(fluoromethoxy)-3-methoxypropan (Halodiether B) des achiralen Inhalationsanästhetikums Sevofluran (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluoromethoxy)-propan) mit $\alpha_{30^\circ\text{C}} = 9,7$ erreicht [97].

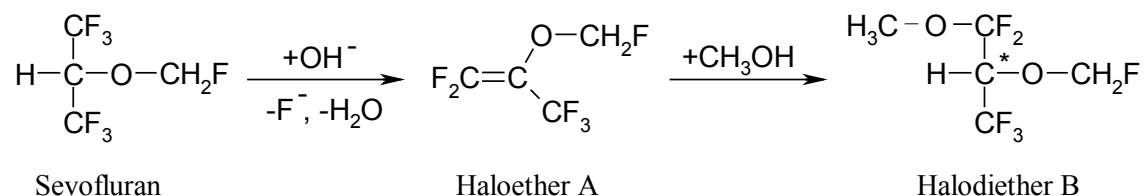


Abb. 6: Entstehung der Zerfallsprodukte von Sevofluran.

Wenn Sevofluran als Narkosemittel in recycelischen Systemen eingesetzt und damit durch einen basischen Kohlendioxid-Absorber geleitet wird, können zwei Zerfallsprodukte nachgewiesen werden [98], [99]. Halodiether B entsteht dabei, wie in Abb. 6

dargestellt, in situ durch die Reaktion von Methanol mit dem Hauptzersetzungsprodukt 1,1,1,3,3-pentafluoro-2-(fluoromethoxy)-propen (Haloether A).

3.2.2 Gaschromatographische Bestimmung thermodynamischer Konstanten

Um die Enantioselektivität der stationären Phase in der Gaschromatographie zu definieren, wird der chirale Trennfaktor α als das Verhältnis der beiden Nettoretentionszeiten t' des zweiteluierenden Enantiomer E_2 gegenüber dem ersteluierenden Enantiomer E_1 angegeben.

$$\alpha = \frac{t_{E2} - t_0}{t_{E1} - t_0} = \frac{t'_{E2}}{t'_{E1}} \quad (41)$$

Die Nettoretentionszeiten entstehen durch Subtrahieren der Totzeit t_0 von der Retentionszeit des entsprechenden Enantiomers t_{E2} oder t_{E1} . Durch die Quotientenbildung werden Eigenschaften wie die Säulenlänge, Schichtdicke und Morphologie der stationären Phase eliminiert. Oft wird als stationäre Phase zur schnelleren Gleichgewichtseinstellung in Polysiloxan gelöstes Cyclodextrin statt des reinen Cyclodextrins verwendet. Da sich in diesen Fällen die Retentionszeit aus der Wechselwirkung des Analyten mit dem Cyclodextrin und der Wechselwirkung mit dem Polysiloxan zusammensetzt, ergeben sich, je nach Zusammensetzung der stationären Phase unterschiedliche Trennfaktoren.

Ein besseres Mittel zur Beschreibung der Enantioselektivität ist daher die freie Komplexierungsenthalpie $\Delta_{E2,E1}(\Delta G)$, die aus den Retentionsinkrementen R'_{E1} and R'_{E2} der Enantiomere E_1 und E_2 bestimmt wird [100]. Die Retentionsinkremente beschreiben den Retentionszuwachs bei Verwendung einer Reaktorsäule mit Cyclodextrin/Polysiloxan als stationärer Phase gegenüber einer Referenzsäule mit dem gleichen reinen Polysiloxan als stationärer Phase.

$$-\Delta_{E2,E1}\Delta(G) = R \cdot T \cdot \ln \frac{R'_{E2}}{R'_{E1}} = R \cdot T \cdot \ln \frac{r_{E2} - r^0}{r_{E1} - r^0} \quad (42)$$

Die Retentionsinkremente R'_{E1} and R'_{E2} berechnen sich dabei aus den relativen Retentionen r_{E1} , r_{E2} und r^0 . Die relativen Retentionen für die Reaktorsäule r_{E1} und r_{E2} sowie für die Referenzsäule r^0 berechnen sich dabei aus den reduzierten Retentionszeiten t' der Enantiomere und t'^* inerte Referenzstandards, z.B. kleiner Alkane.

$$r = \frac{t'}{t'^*} \quad \text{und} \quad r^0 = \frac{t'^0}{t'^{0*}} \quad (43)$$

Die Referenzierung auf inerte Referenzstandards ist nötig, um Unterschiede zwischen Reaktorsäule und Referenzsäule in Säulenlänge, Durchmesser, Filmdicke und Flussrate zu eliminieren.

3.2.3 Modell zur sensorischen Beschreibung der chiralen Erkennung

Da es sich bei Lipodex E um eine chirale Verbindung handelt, kann die Wechselwirkung chiraler Inhalationsanästhetika mit in Polysiloxan gelöstem Lipodex E durch eine Überlagerung einer spezifischen (enantioselektiven) Wechselwirkung und einer unspezifischen (nicht enantioselektiven) Wechselwirkung beschrieben werden [94], [101].

Für die enantioselektive Wechselwirkung zwischen Cyclodextrin und Analyt wird das Modell der Sorption nach Langmuir angenommen. Mit diesem Modell können Sorptionsvorgänge beschrieben werden, bei denen die Stoffmenge, die aufgenommen werden kann, durch die Anzahl an Komplexierungsstellen begrenzt ist. Die Sorption nach Langmuir kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta s_{\text{enantioselektiv}} = A \cdot \frac{K_1 \cdot c}{1 + K_1 \cdot c} \quad (44)$$

Dabei gibt c die Konzentration des Analyten, Δs das Sensorsignal, A das Sensorsignal bei Belegung aller enantioselektiven Sorptionsplätze und K_1 die Komplexierungskonstante an. K_1 entspricht dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $K_1 = k_{ad}/k_{des}$ des Adsorptions- bzw. Desorptionsprozesses an der Komplexierungsstelle. Aus dem Sensorsignal bei Belegung aller enantioselektiven Sorptionsplätze A kann die Anzahl dieser Sorptionsplätze bestimmt werden.

Zur nicht enantioselektiven Wechselwirkung tragen Dispersionswechselwirkungen zwischen Analyt und Polysiloxan und zwischen Analyt und Cyclodextrin bei. Für diese Wechselwirkung kann ein Modell der Sorption nach Henry angenommen werden, d.h. das Signal ändert sich linear mit der Konzentration des Analyten.

$$\Delta s_{\text{nicht enantioselektiv}} = K_2 \cdot c \quad (45)$$

K_2 entspricht der Steigung des linearen Teils der Kalibrierkurve.

Das Gesamtsignal des Sensors setzt sich additiv aus den Anteilen der enantioselektiven und der nicht enantioselektiven Wechselwirkung zusammen.

$$\Delta s_{\text{sum}} = \Delta s_{\text{enantioselektiv}} + \Delta s_{\text{nicht enantioselektiv}} \quad (46)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit des Sensorsignals bei dieser Aufspaltung des Gesamtsignals ist in Abb. 7 dargestellt.

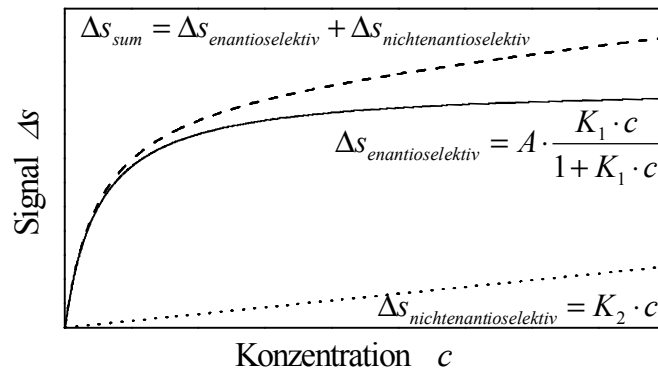


Abb. 7: Konzentrationsabhängigkeit des Sensorsignals bei Aufspaltung des Gesamtsignals in Anteile nicht enantioselektiver und enantioselektiver Wechselwirkung.

Die nicht enantioselektive Wechselwirkung ist für beide Enantiomere einer chiralen Verbindung gleich. Die enantioselektive Wechselwirkung unterscheidet sich für beide Enantiomere. Da jedoch für beide Enantiomere die gleiche maximale Anzahl an enantioselektiven Komplexierungsstellen zur Verfügung steht, ist bei sehr hohen Konzentrationen keine Selektivität der sensitiven Schicht in Bezug auf die Enantiomere mehr gegeben.

Für kleine Konzentrationen kann jedoch in Analogie zum chromatographischen Trennfaktor ein konzentrationsabhängiger Wert α angegeben werden:

$$\alpha = \frac{\Delta s_{E2}}{\Delta s_{E1}} \quad (47)$$

Für den Grenzwert α_{max} von α für unendliche Verdünnung gilt:

$$\alpha_{max} = \frac{A \cdot K_{1,E2} + K_2}{A \cdot K_{1,E1} + K_2} \quad (48)$$

Dieser Grenzwert sollte, da in der Chromatographie ebenfalls von unendlicher Verdünnung ausgegangen wird, dem chromatographischen Trennfaktor des gleichen Systems entsprechen.

3.3 Flüssigkristalle

Flüssigkristalle lassen sich in lyotrope, polymere und thermotrope Flüssigkristalle einteilen [102]. Thermotrope Flüssigkristalle sind niedermolekulare mesogene (flüssigkristalline) Systeme. Je nach Ordnung unterscheidet man zwischen drei Hauptklassen thermotroper Flüssigkristalle: smektisch, nematisch und cholesterisch bzw. chiral-nematisch. Da in dieser Arbeit nur nematische Phasen verwendet wurden, wird im Folgenden nur auf diese Bezug genommen.

3.3.1 Struktur thermotroper Flüssigkristalle

Thermotrope Flüssigkristalle bestehen aus scheiben- oder stäbchenförmige Molekülen. Die stäbchenförmigen Moleküle bestehen meist aus einer Seitenkette, zwei oder drei Ringen, die über eine Brücke miteinander verbunden sind, und einer Endgruppe. Die Seitenkette besteht typischerweise aus einer Alkyl-, Alkenyl- oder Alkoxygruppe. Die Endgruppe besteht meist aus einer cyano- oder fluorsubstituierten Alkoxygruppe oder einem Cyano- oder Fluorsubstituenten, weil für typische Anwendungen, wie der Ausrichtung in elektrischen Feldern, polare Strukturen benötigt werden. Der Grundkörper enthält Cyclohexan- oder aromatische Ringe sowie deren Derivate. Typische Beispiele zur Verknüpfung der Ringe sind Einfachbindungen, Alkyl-, Alkinyl- und Estergruppen.

3.3.2 Phasenübergänge und Ordnung thermotroper Flüssigkristalle

Nematische Flüssigkristalle gehen bei Temperaturerhöhung am Schmelzpunkt T_{FN} (Übergang fest – nematisch) aus dem kristallinen in den flüssigkristallinen Zustand über. Im flüssigkristallinen Zustand sind die Moleküle nahezu so beweglich wie in der flüssigen Phase, behalten jedoch eine gewisse Orientierung, wie in der kristallinen Phase. Die Moleküllängsachsen in der nematischen Phase zeigen im zeitlichen oder räumlichen Mittel entlang einer bevorzugten Hauptrichtung. Die Abweichung von dieser Vorzugsrichtung wird durch den Ordnungsgrad beschrieben. Am Klärpunkt T_{NI} (Übergang nematisch – isotrop) geht der flüssigkristalline Zustand in den flüssigen Zustand über.

Zur Beschreibung der Ordnung in Flüssigkristallen, deren Moleküle Rotationssymmetrie um die Moleküllängsachse besitzen, dient der Ordnungsparameter S [103]. Er wird durch das 2. Legendre-Polynom beschrieben:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle \quad (49)$$

wobei Θ den Winkel zwischen der Vorzugsrichtung und der Molekülhauptachse angibt. Die Klammern $\langle \rangle$ zeigen an, dass es sich um den Mittelwert der in ihnen enthaltenen Funktion handelt. In Abb. 8 ist die Ordnung in festem, flüssigkristallinen und flüssigem Zustand gezeigt.

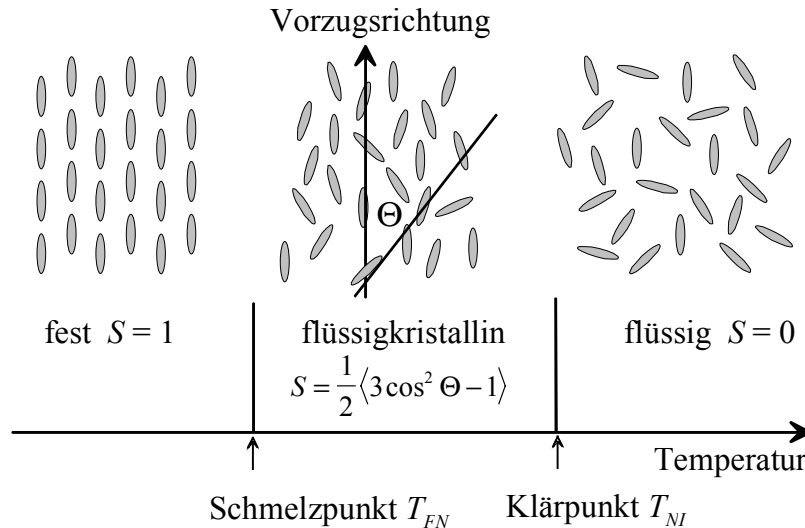


Abb. 8: Ordnungsgrad in festem, flüssigkristallinen und flüssigem Zustand.

Der Ordnungsparameter ist eine temperaturabhängige Größe, die am Klärpunkt T_{NI} sprunghaft auf $S = 0$ sinkt. Gleichzeitig nimmt das spezifische Volumen der Substanz zu und die Dichte nimmt ab. Es handelt sich daher beim Übergang vom flüssigkristallinen in die flüssige Phase um einen Phasenübergang 1. Ordnung [104].

Nach der Theorie von Landau kann die freie Energie als eine Funktion des Ordnungsgrades berechnet werden. Diese Theorie wurde von deGennes auf Flüssigkristalle angewendet und führt zu dem Ergebnis, dass für $T > T_{NI}$ ein Minimum der freien Energie für $S = 0$, für $T < T_{NI}$ ein Minimum für $S \neq 0$, und am Klärpunkt für $T = T_{NI}$ zwei koexistierende Minima für $S \neq 0$ und $S = 0$ bestehen. In einem kleinen Temperaturintervall um den Klärpunkt gibt es außerdem für $T_{NI} < T < T^+$ die überhitzte nematische Phase als metastabilen Zustand mit einem lokalen Minimum und für $T^- < T < T_{NI}$ die unterkühlte flüssige Phase als metastabilen Zustand mit einem lokalen Minimum. Die Größe des Koexistenzbereiches beider Phasen zwischen T^- und T^+ ist vom Flüssigkristall abhängig und für reine Flüssigkristalle in der Regel kleiner als für Mischungen ähnlicher Flüssigkristalle [105].

3.3.3 Messung des Phasenübergangs durch Oberflächenplasmonenresonanz

Nematische Flüssigkristalle bestehen aus unterschiedlich geordneten Domänen. Eine einheitliche Orientierung der Moleküle eines wenige Mikrometer dicken Films kann durch Anlegen eines elektrischen Feldes oder Verwendung einer Orientierungsschicht erreicht werden. Je nach Art der Orientierungsschicht kann eine homöotrope oder homogen planare Orientierung erreicht werden. Bei homöotroper Orientierung sind die Moleküllängsachsen senkrecht zur Oberfläche orientiert während sie bei homogen planarer Orientierung nahezu parallel zur Oberfläche orientiert sind. Sie bilden einen kleinen Winkel von wenigen Grad gegenüber der Oberfläche. Gängige Orientierungsschichten zur homogen planaren Ausrichtung sind mit Baumwolle oder Samt geriebene Polymerfilme [103], [106]. Der Neigungswinkel hängt dabei von der chemischen Struktur von Polymer und Flüssigkristall [107], [108], der Temperatur [109], [110], und dem Druck bei der Reibung [111] ab. Durch das Reiben werden die Polymerfilme anisotrop [112] und bekommen Rillen [113]. Der Effekt der zur Orientierung der Flüssigkristalle führt, ist noch nicht geklärt. Inzwischen konnte eine Orientierung von Flüssigkristallen auch durch UV-Bestrahlung von Polymerfilmen erreicht werden [114].

Aufgrund der unterschiedlichen Dipolmomente parallel und senkrecht zur Moleküllängsachse zeigt ein orientierter Flüssigkristall eine hohe optische Anisotropie. Die richtungsabhängigen Brechungsindices hängen vom Ordnungsparameter S ab [103]:

$$n_{//}^2 = \varepsilon_{//} = 1 + \left(\frac{\rho \cdot N_A}{3 \cdot M \cdot \varepsilon_0} \right) [\alpha_l \cdot k_l \cdot (2 \cdot S + 1) + \alpha_t \cdot k_t \cdot (2 - 2 \cdot S)] \quad (50)$$

$$n_{\perp}^2 = \varepsilon_{\perp} = 1 + \left(\frac{\rho \cdot N_A}{3 \cdot M \cdot \varepsilon_0} \right) [\alpha_l \cdot k_l \cdot (1 - S) + \alpha_t \cdot k_t \cdot (2 + S)] \quad (51)$$

Dabei ist ρ die Dichte, N_A die Avogadro Konstante, M die Molmasse, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, α_l und α_t (longitudinal, transversal) sind die Werte des molekularen Polarisierbarkeitstensors entlang der Hauptachsen und k_l und k_t sind die Werte des Korrekturfaktors des lokalen Feldes.

Da sich die Ordnung am Phasenübergang von der nematischen in die isotrope Phase sprunghaft ändert, ist auch die Änderung des Brechungsindex am Phasenübergang sehr groß. Gängige Methoden zur Bestimmung des Klärpunkts bestehen daher in der Bestimmung des Brechungsindex mit Hilfe eines Abbé-Refraktometers [103] oder durch die Bestimmung des Brewster-Winkels [115].

Da SPR eine brechungsindex-sensitive Messmethode ist, kann auch mit SPR der Klärpunkt bestimmt werden [41]. Im Vergleich zu den beiden anderen Methoden hat die SPR-Messung zudem einen Vorteil. Da die Oberflächenplasmonen lateral gedämpft werden und daher jeweils nur über einen kleinen Bereich der gesamten Messfläche angeregt werden, können im Koexistenzbereich beider Phasen, beide Phasen durch zwei Oberflächenplasmonen mit unterschiedlicher Resonanzwellenlänge detektiert werden. Dies ist allerdings nur möglich, da sich die beiden Phasen nicht vollständig durchmischen, sondern über der Fläche der lateralen Dämpfung eines Plasmons jeweils nur eine Phase vorhanden ist. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass der Phasenübergang jeweils von einem Punkt ausgeht und sich von dort über den ganzen Flüssigkristall ausbreitet. Tatsächlich geht der Koexistenzbereich beider Phasen in der Regel [41] über einen weiteren Temperaturbereich als es der Unterkühlung der isotropen und der Überhitzung der nematischen Phase entspricht. Dieses Verhalten wird damit erklärt, dass es verschiedene Zentren, wie Verunreinigungen und Defekte, mit etwas niedrigerem Klärpunkt gibt. Von diesen Stellen der Flüssigkristallschicht breitet sich der Phasenübergang aus.

Tatsächlich ist nicht nur der Koexistenzbereich oft breiter als es der Theorie von Landau und deGennes entspricht, sondern verschiedene Bestimmungen der Temperatur des Phasenübergangs eines Flüssigkristalls weichen erheblich voneinander ab [116], [117], [118], [119].

3.3.4 Möglichkeiten zur Beeinflussung des Klärpunkts

Flüssigkristalline Mischungen

Durch die Bildung von Derivaten bereits bekannter flüssigkristalliner Substanzen entstehen immer wieder neue flüssigkristalline Systeme mit unterschiedlichen physikalischen und optischen Eigenschaften. Es sind daher bereits mehrere hundert flüssigkristalline Einzelsubstanzen bekannt. Die Mehrzahl der flüssigkristallinen Systeme besteht allerdings aus Mischungen dieser Einzelsubstanzen untereinander. Ein großer Vorteil der Mischungen besteht darin, dass der Temperaturbereich, in dem die Substanz die nematische Phase bildet, vergrößert werden kann (Abb. 9). Da bei den meisten Anwendungen die nematische Phase verwendet wird, sind diese Systeme dadurch über einen größeren Temperaturbereich einsetzbar.

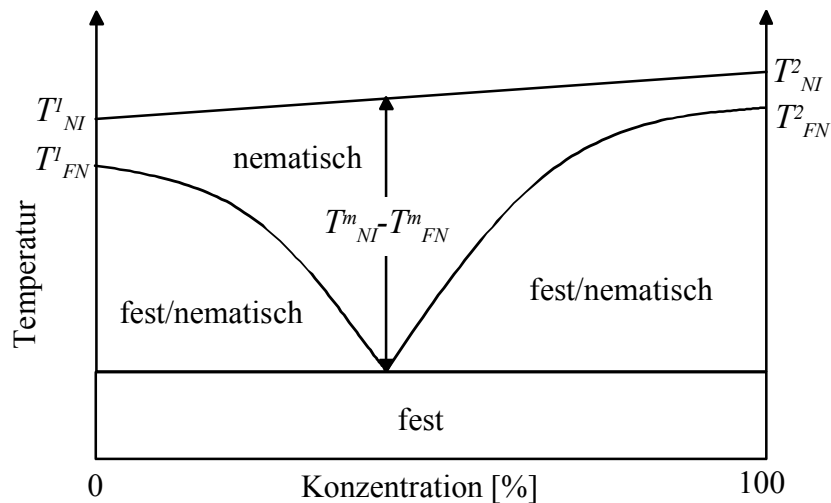


Abb. 9: Schematisches Phasendiagramm einer Mischung zweier nematischer Flüssigkristalle. T_{FN} und T_{NI} bezeichnen den Schmelz- bzw. Klärpunkt der Flüssigkristalle 1 und 2.

Mischung mesogener und nicht mesogener Verbindungen

Wenn nicht mesogene Verbindungen mit Flüssigkristallen gemischt werden, ändert sich der Klärpunkt des Flüssigkristalls. In der Regel sinkt der Klärpunkt [120], [121], [122], aber in einigen Fällen steigt er [123]. Eine Erniedrigung des Klärpunkts durch die zuge-mischte Substanz findet dann statt, wenn die Ordnung der Substanz im Flüssigkristall geringer ist als die Ordnung des Flüssigkristalls, eine Erhöhung, wenn die Ordnung der Substanz in der Mischung größer ist als die des Flüssigkristalls. Die Ordnung der nicht mesogenen Gastmoleküle hängt dabei von verschiedenen Faktoren, wie deren Größe, Verhältnis von Länge zu Breite, und ihren Wechselwirkungen mit den Molekülen des Flüssigkristalls ab. Kleine Gastmoleküle können sich schlecht im Flüssigkristall orientieren und führen daher zu einer Destabilisierung der nematischen Phase und einer Erniedrigung des Klärpunkts. Das Ausmaß der Erniedrigung hängt von der Konzentration der im Flüssigkristall gelösten Substanz und den oben genannten Faktoren ab. So wird der Flüssigkristall p-methoxybenzylidene-p-n-butylaniline (MBBA) beispielsweise durch n-Alkane weniger gestört als durch die strukturisomeren verzweigten Alkane [124].

In der Regel wird die reduzierte Temperatur $T^* = T/T_{NI}$ in Abhängigkeit des Molenbruchs x der nicht mesogenen Substanz, wie in Abb. 10, dargestellt [125]. Substanzen, die zu einer Erniedrigung des Klärpunkts führen, lösen sich besser in der isotropen flüssigen Phase als in der nematischen. Daher gibt es für eine reduzierte Temperatur $T^{*'} = T'/T_{NI}$ die Molenbrüche x_n und x_i , die den Koexistenzbereich beider Phasen ein-

grenzen. Umgekehrt gibt es für einen bestimmten Molenbruch x' der nicht mesogenen Substanz, zwei Temperaturen T_n^* und T_i^* , die den Koexistenzbereich definieren.

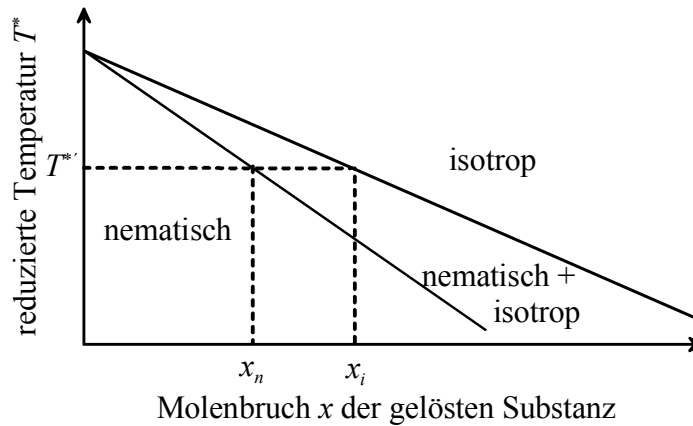


Abb. 10: Senkung des Klärpunkts durch Mischung mit einer nicht mesogenen Verbindung.

Geht man von einer idealen Mischung aus, erhält man für die Phasengrenzen der nematischen und der isotropen Phase zwei Geraden, für deren Steigungen β_n^∞ und β_i^∞ folgende Beziehungen gelten [125]:

$$\beta_n^\infty = \left. \frac{\partial T_n^*}{\partial x_n} \right| = \left(\frac{x_i - x_n}{x_n} \right) \cdot \frac{R}{\Delta S_{NI}} \quad (52)$$

$$\beta_i^\infty = \left. \frac{\partial T_i^*}{\partial x_i} \right| = \left(\frac{x_i - x_n}{x_i} \right) \cdot \frac{R}{\Delta S_{NI}} \quad (53)$$

R ist die allgemeine Gaskonstante und ΔS_{NI} die Umwandlungsentropie des reinen Flüssigkristalls.

3.3.5 Nutzung zur Detektion organischer Verbindungen

Nematische Flüssigkristalle wurden als sensitive Schichten in massensensitiven Sensoren [126], [127] verwendet. Dabei ist der Vorteil der Flüssigkristalle gegenüber isotropen Schichten, dass Strukturisomere mit unterschiedlichem Verhältnis von Länge zu Breite, wie z.B. para- und meta-Xylol, unterschiedliche Verteilungskoeffizienten in der flüssigkristallinen Phase haben. Daher kann mit Hilfe der Flüssigkristalle eine gewisse Selektivität erreicht werden [126]. Durch kapazitive Sensoren mit Interdigitalstrukturen [128] können nematische Flüssigkristalle im elektrischen Feld ausgerichtet werden. Die Störung dieser Ordnung durch den Analyten führt zu einer Änderung der Kapazität und kann als Sensorsignal genutzt werden.

Ebenso kann mit integriert optischen Methoden, wie Mach-Zehnder-Interferometrie und Gitterkoppler [18], sowie mit Oberflächenplasmonenresonanz [27] eine Störung der Ordnung eines orientierten Flüssigkristalls durch den aufgenommenen Analyten aus der Gasphase detektiert werden. Dazu ist die Orientierung des Flüssigkristalls durch eine Orientierungsschicht nötig. Ein besonders großes Signal ergibt sich dann bei vollkommener Aufhebung der Orientierung am Phasenübergang in den isotropen Zustand. Die Störung der Ordnung ist selbst nach Erreichen des Phasenübergangs reversibel und das System orientiert sich nach beendeter Analytzugabe wieder entlang der durch das Polymer bestimmten Vorzugsrichtung.

Betrachtet man orientierte Flüssigkristalle zwischen gekreuzten Polarisatoren, so wird aufgrund ihrer Anisotropie die Phase des polarisierten Lichts verzögert und sie erscheinen hell, während sie nach dem Phasenübergang in die flüssige Phase in isotropem Zustand dunkel erscheinen. Da der Klärpunkt der Flüssigkristalle durch aufgenommenen Analyt bis auf Raumtemperatur gesenkt werden kann, ist eine Detektion des Analyten durch Betrachten der sensitiven Schicht mit bloßem Auge [129], [130] oder Erfassen des transmittierten Lichts mit Hilfe einer CCD-Kamera [19] möglich.

Dieser Effekt kann zur orts aufgelösten Detektion einer spezifischen Bindung verwendet werden [131]. In diesem Fall besteht die Orientierungsschicht aus einem geriebenen Protein. Findet eine spezifische Bindung an das Protein statt, geht an dieser Stelle die Orientierung der Flüssigkristallschicht verloren. Auch die quantitative Bestimmung eines spezifisch gebundenen Immunglobulins ist möglich [132]. Allerdings ist in diesen Fällen keine online-Bestimmung der spezifischen Bindung möglich. Nach Einwirken des Immunglobulins auf die geriebene Proteinschicht wird erst die Flüssigkristallzelle zur Messung hergestellt.

III EXPERIMENTELLER TEIL

1 Geräte

1.1 SPR-Aufbau

Es wurde eine Apparatur nach der Kretschmann-Anordnung aufgebaut und verwendet, wie sie in Abb. 11 schematisch dargestellt ist.

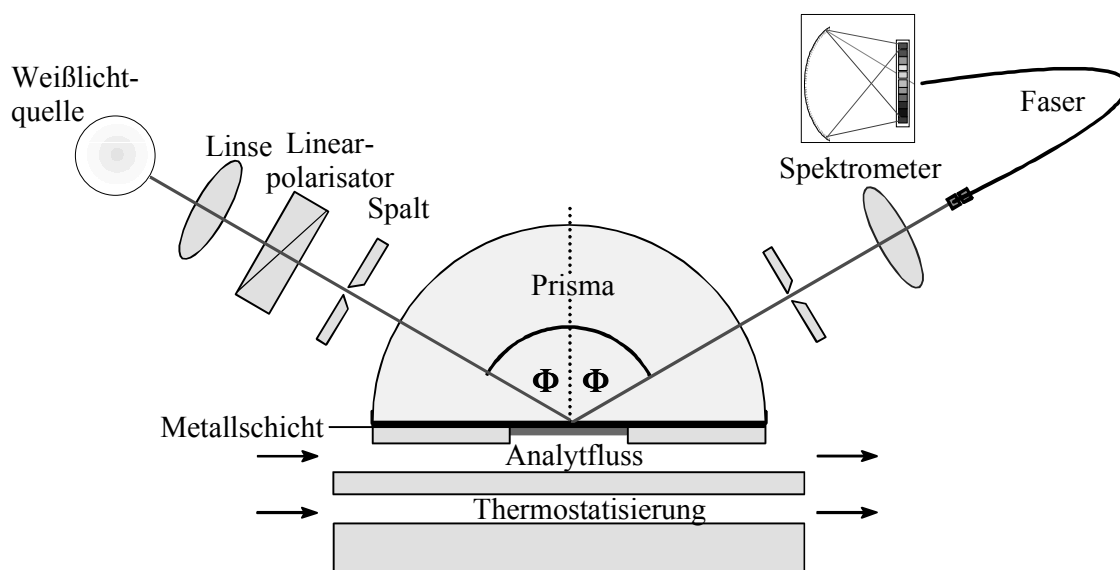


Abb. 11: Verwendeter Aufbau nach der Kretschmann-Konfiguration.

Das Weißlicht einer Halogenlampe (5 W, Welch-Allyn, New York) wurde fokussiert und der Strahl durch eine Blende auf einen Durchmesser von 2 - 3 mm begrenzt. Durch den Polarisator (560 nm - 720 nm, Spindler & Hoyer, Göttingen) wurde das Licht für die Referenzmessung senkrecht zur Einfallsebene polarisiert, für die eigentliche Messung parallel zur Einfallsebene. Das reflektierte Licht wurde entweder über einen Polymerlichtleiter ($d = 1$ mm, Laser Components GmbH, Olching) oder über einen Quarzlichtleiter ($d = 0.2 - 0.4$ mm, BTO Bungert GmbH, Weil der Stadt) zum Spektrometer (MCS oder MMS, Jenoptik, Jena) geführt. Der Einstrahlwinkel wurde jeweils zu Beginn der Messungen eingestellt. Die Thermostatisierung des Prismas erfolgte durch Wasser unter Verwendung eines Thermostaten (F34 MD, Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach). Die Temperatur konnte damit mit einer Konstanz von ± 0.01 °C in Schritten von 0.1 °C eingestellt werden. Da die Temperatur der sensitiven Schicht nicht gemessen werden konnte, wurde diese eingestellte Temperatur jeweils als Messtemperatur angegeben.

1.2 RfS-Aufbau

Der für die RfS-Messungen verwendete Aufbau ist in Abb. 12 dargestellt. Er wurde von Herrn Kaspar aufgebaut [133]. Der Messaufbau erlaubt die sequentielle Erfassung von bis zu 13 Sensoren. Für die vergleichenden RfS- und SPR-Messungen wurde der Lichtleiter des SPR-Aufbaus an Stelle eines RfS-Lichtleiters an den Faserschalter geschraubt und die Datenaufnahme der RfS- und SPR-Daten erfolgte am gleichen Spektrometer.

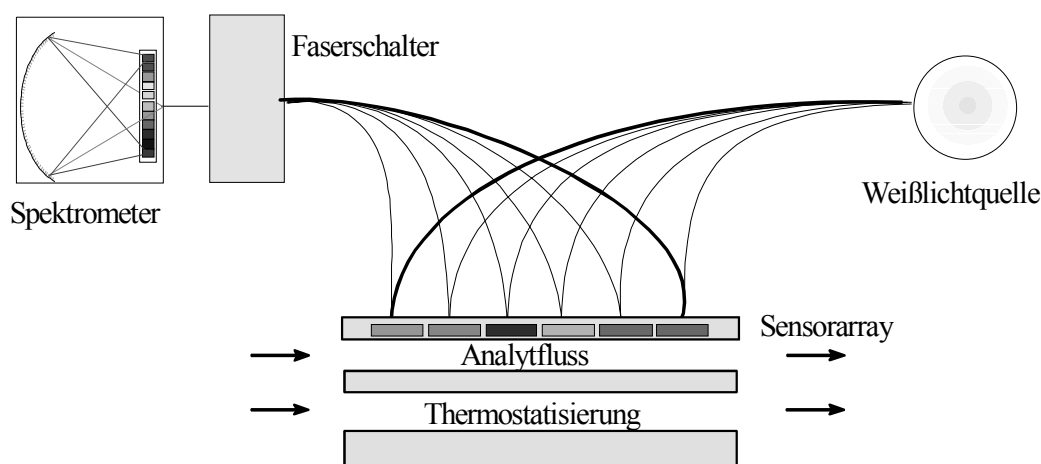


Abb. 12: Schematischer Aufbau des RfS-Aufbaus mit 6 Sensoren.

1.3 Gasmischanlage

Zur Einstellung der Analytkonzentration wurde durch Massenflussregler (1259C, 00010SV – 01000SV, MKS Instruments, München) ein definierter Trägergasstrom synthetischer Luft (Messer-Griesheim Krefeld oder durch TOC-Gas-Generator TG8000, Porter Instruments, Co. Inc., Hatfield, USA, gereinigte Kompressorluft) sowie ein definierter Nebengasstrom eingestellt. Der Nebengasstrom wurde durch thermostatisiertes, mit Analyt gesättigtes Chromosorb (für polare Analyte Chromosorb W-AW, für unpolare Analyte Chromosorb W-AW-DMCS, Macherey-Nagel, Düren) geleitet. Das Chromosorb wurde durch einen Kryostat (F34 MD, Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach) thermostatisiert. Das Chromosorb bietet eine große Oberfläche, wodurch eine schnelle Gleichgewichtseinstellung des Partialdrucks des Analyten gegeben ist. Der mit Analytmolekülen gesättigte Nebengasstrom wurde dann dem Trägergasstrom zugemischt. Durch Variation der Temperatur und somit des Partialdrucks des Analyten sowie durch Variation der Mischungsverhältnisse konnten die gewünschten Konzentrationen über einen weiten Bereich eingestellt werden. Die eingestellte Luftmenge wurde zusätzlich durch ein Durchflussmessgerät (Intelligent Flowmeter ADFM 3000, J&W Scientific

FISONS) kalibriert. Für die zeitaufgelösten Messungen wurde ein 4-Wege-Ventil eingesetzt, wodurch ein schnelles Umschalten zwischen reiner synthetischer Luft und analythaltiger synthetischer Luft möglich war [133].

Der Sättigungsdampfdruck p lässt sich mit der Formel von Antoine bestimmen:

$$\log p = A - \frac{B}{t + C} \quad (54)$$

Die Parameter A , B , C sind tabellierte Konstanten, t entspricht der Temperatur in °C. Die Antoine-Parameter zur Berechnung des Sättigungsdampfdruckes der Analyten wurden aus [134] entnommen. Für Isofluran wurden die Werte dem Beipackzettel des Inhalationsanästhetikums Forene (Abbott, Abbott Park, Illinois, USA) mit dem Wirkstoff Isofluran entnommen.

Da für Halodiether B die Antoine-Konstanten nicht tabelliert sind, wurde der Sättigungsdampfdruck bei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmt.

Dazu wird eine bekannte Menge Analyt in das Verdampferrohrchen eingespritzt und bei bestimmter Temperatur und konstantem Fluss verdampft. Aus der Zeit bis zur vollständigen Verdampfung des Analyten, lässt sich dann der Sättigungsdampfdruck bei der jeweiligen Temperatur bestimmen [135]. Aus dem idealen Gasgesetz folgt:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V_{gas}} \quad \text{mit} \quad V_{gas} = \text{Flußrate} \cdot t \quad \text{und} \quad n = \frac{m}{M} \quad (55)$$

$$p = \frac{m \cdot R \cdot T}{\text{Flußrate} \cdot t \cdot M} \quad (56)$$

In Tab. 2 sind die für Halodiether B bestimmten Werte aufgeführt. Dabei wurde für die Fehlerberechnung ein Fehler beim Einwiegen von ± 2 mg und für die Bestimmung der Verdampfungszeit von ± 5 min angenommen, da das Signal nach einer bestimmten Zeit nicht schlagartig, sondern nur langsam abnahm.

Tab. 2: Dampfdrücke von Halodiether B bei unterschiedlichen Temperaturen.

T [°C]	p_0 [Pa]	c [ppm]
10	1184 ± 50	11688
-5	294 ± 3.6	2902
-25	53 ± 2.6	527

Für alle Dampfdruckbestimmungen wurde der gleiche Massenflussregler verwendet. Ein Fehler bei der Bestimmung der Flussrate wurde daher nicht berücksichtigt. Er könnte jedoch zu einem systematischen Fehler bei allen Temperaturen führen.

1.4 Kommerzielle Geräte

- Spektrales Ellipsometer ES4G, SOPRA, Paris, Frankreich
- FT-IR Spektrometer Bruker Equinox55 mit ATR-Einheit, Bruker, Karlsruhe
- Oberflächenprofilmessgerät Alpha Step 500, Tencor Instruments, Mountain View, USA
- Lichtmikroskop mit CCD-Kamera, Olympus Inc., Melville, USA
- Abbé-Refraktometer, Carl Zeiss, Jena, mit Kryostat von Thermo Haake, Karlsruhe

2 Materialien

2.1 Glasprismen und Glassubstrate

SPR-Prismen:

Für SPR-Messungen wurden Halbrundprismen \varnothing 42 mm, Grundfläche 42 mm*21 mm, aus SF13 Glas, Schott, Mainz und NPH2, Ohara, Japan verwendet:

Zur Berechnung der Resonanzwellenlänge des Oberflächenplasmons wurden die Cauchy-Parameter jeweils durch eine Anpassung an die in den Produktdatenblättern angegebenen Brechungsindices für die verschiedenen Wellenlängen bestimmt.

Für SF13 ergibt sich dabei: $A = 1.70252$; $B = 1.3 \cdot 10^4 \text{ nm}^2$; $C = 2.2 \cdot 10^8 \text{ nm}^4$, und für NPH2: $A = 1.85531$, $B = 2.3 \cdot 10^4 \text{ nm}^2$, $C = 1.3 \cdot 10^8 \text{ nm}^4$.

Die Anpassung für die Cauchy-Parametrisierung von NPH2 ist in Abb. 13 dargestellt.

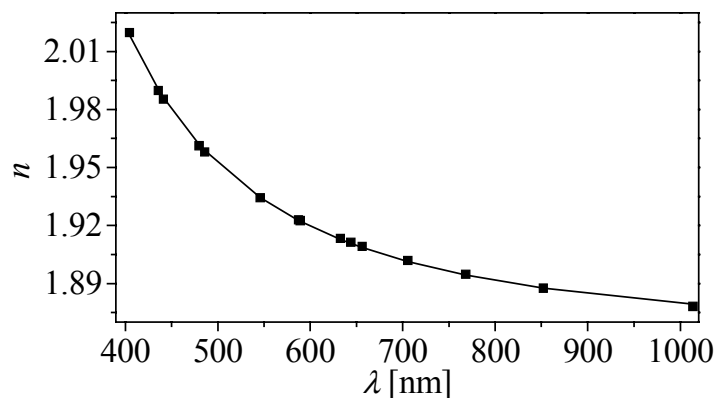


Abb. 13: Anpassung für die Cauchy-Parametrisierung von NPH2.

RIfS-Interferenztransducer:

Als Interferenztransducer wurde ein einseitig beschichtetes Glas (1 mm D263 / 45 nm Ta₂O₅ / 20 nm SiO₂) der Firma Schott, Mainz verwendet. Die Beschichtung dient der Erhöhung der Reflektivität des Schichtsystems [20]. Das Glas wurde in 8 × 8 mm große Plättchen geschnitten.

2.2 Sensitive Schichten

- SE 30, Polydimethylsiloxan (PDMS), ABCR-Chemie, Karlsruhe

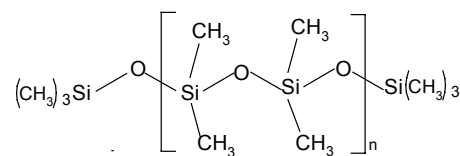


Abb. 14: Struktur von Polydimethylsiloxan.

Cauchy-Parameter [72]: $A = 1.402$, $B = 2296 \text{ nm}^2$, $C = 1.487 \cdot 10^8 \text{ nm}^4$

- PS 255 (Polydimethyl-(0.5-1%)methylvinylsiloxan-copolymer) ABCR-Chemie, Karlsruhe
- Polyimid AM4276, Merck KGaA, Darmstadt; als Orientierungsschicht für die Flüssigkristalle zur homogen planaren Orientierung
Cauchy-Parameter [136]: $A = 1.57374$, $B = 17572$, $C = 0$
- Lecithin, Fluka, Neu-Ulm; zur homöotropen Orientierung
- Nematische Mischung aus 4-n-hexyl-4'-n-hexyloxy-pyrimidylphenyl PYP-606 und 4-n-heptyl-4'-n-methoxy-pyrimidylphenyl PYP-701: 1/1, Merck KGaA, Darmstadt. Die Strukturen dieser Mischung, im Folgenden PYP abgekürzt, sind in Abb. 15 dargestellt.
- Nematischer Flüssigkristall 4-Cyano-4'-n-hexyl-biphenyl (K18), Merck KGaA, Darmstadt. Die Struktur ist in Abb. 15 dargestellt.

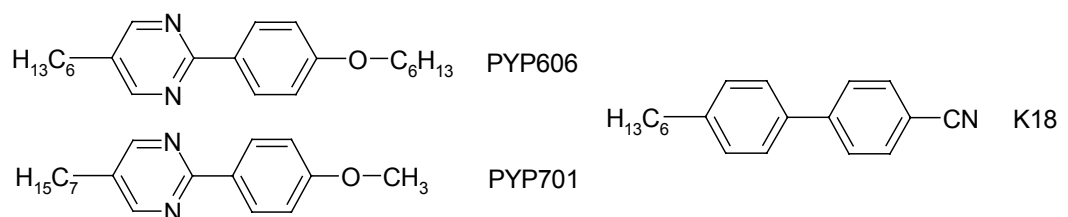


Abb. 15: Strukturen der Flüssigkristalle PYP606, PYP701 und K18.

- Octakis(3-*O*-butanoyl-2,6-di-*O*-*n*-pentyl)- γ -cyclodextrin (Lipodex E) wurde von Roswitha Schmidt im AK Schurig nach [137] synthetisiert. Die Molmasse beträgt $M_{\text{Lipodex E}} = 2980 \text{ g/mol}$ und die Struktur ist in Abb. 16 dargestellt.

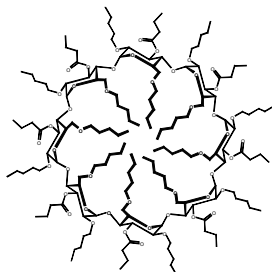


Abb. 16: Struktur von Lipodex E.

- Makrolon M2400, Bayer AG, Leverkusen.

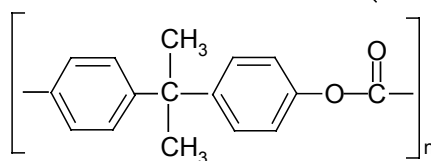


Abb. 17: Struktur von Makrolon.

$n_D = 1.586$ nach Dateninformationsblatt der Bayer AG.

Die ellipsometrische Bestimmung des Brechungsindex [138] wies eine große Streuung der Werte verschiedener Schichten auf.

2.3 Analyte

Die verschiedenen Lösungsmittel wurden von Merck KGaA, Darmstadt und Fluka, Neu-Ulm oder Aldrich, Steinheim bezogen.

Racemisches Isofluran ($M_{\text{Isofluran}} = 184.5 \text{ g/mol}$, $n_{D, 30^\circ\text{C}} = 1.29$) wurde vom Universitätsklinikum Tübingen zur Verfügung gestellt. Die Enantiomere von Isofluran und die racemische Mischung von 1,1,1,3,3-Pentafluor-2-(fluormethoxy)-3-methoxypropan (Halodiether B) ($M_{\text{Halodiether B}} = 212.1 \text{ g/mol}$, $n_{D, 30^\circ\text{C}} = 1.325$) [139] wurden von Roswitha Schmidt im AK Schurig synthetisiert. Die Enantiomere von Halodiether B wurden von ihr an einem präparativen GC (AMPG 60, Gerstel, Germany) [140] getrennt. R-(-)-Halodiether B konnte dadurch mit einer chemischen Reinheit von 99.9 % und einem Enantiomerenüberschuss von 99.9 %, S-(+)-Halodiether B mit einer chemischen Reinheit von 99.6 % und einem Enantiomerenüberschuss von 97.9 % von Roswitha Schmidt zur Verfügung gestellt werden.

3 Schichtpräparation

Sämtliche für die Schichtpräparation nötigen Lösungsmittel, Säuren, Laugen und Wasserstoffperoxid wurden von Merck KGaA, Darmstadt oder Fluka, Neu-Ulm, bezogen.

3.1 *Vorbehandlung der Glassubstrate*

Die Glasplättchen wurden in frisch angesetzter Piranha-Lösung (Wasserstoffperoxid: Schwefelsäure (konz.) = 1:2) 15 min lang im Ultraschallbad (Sonorex RK255H, Bodelin, Berlin) gereinigt. Daraufhin wurden sie mit bidestilliertem Wasser abgespült und 1 h bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Im Gegensatz zu den Glasplättchen wurden die Prismen mehrmals verwendet. Um die beschichteten Prismen wiederverwenden zu können, wurde Silber mit konzentrierter Salpetersäure und Gold mit Cyanidlauge entfernt. Daraufhin wurden die Prismen mit bidestilliertem Wasser abgespült und 1 h bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet.

3.2 *Aufdampfen der Gold- und Silberschichten*

Das Aufdampfen der Silberschichten bzw. Goldschichten wurde in einer Vakuumaufdampfanlage (Pfeiffer Vacuum GmbH, Wetzlar mit Aufdampf- und Kontrolleinheit der Firma Telemark, USA) durchgeführt. Innerhalb einer Evakuierungszeit von einem Tag, während der sich die Glassubstrate bereits in der Zelle befanden, wurde mit einer Diffusionspumpe ein Vakuum von mindestens $1 \cdot 10^{-10}$ bar erreicht. Nach Erreichen des Enddruckes wurden ca. 3 nm Titan als Haftvermittler durch Elektronenstrahlverdampfung aufgedampft. Das Silber (Silber-Granalien > 99.99 %, Aldrich, Steinheim oder Silberdraht, > 99.99 %, Goodfellow, Cambridge, UK) oder Gold (Golddraht, > 99.99 %, Goodfellow, Cambridge, UK) wurde thermisch aus einem Wolfram-Schiffchen verdampft. Simultan wurde die Aufdampfrate und die Gesamtschichtdicke durch einen Schwingquarz verfolgt. Die Aufdampfrate wurde auf 0.5 – 1 nm/s eingestellt. Es wurde solange aufgedampft, bis die Bestimmung der Schichtdicke durch den Schwingquarz 50 nm ergab.

3.3 *Präparation der Polymerschichten*

Die Polysiloxanfilme wurden mit einer Lackschleuder (Spincoater Convac 1001, Convac, Wiernsheim) aufgebracht. Zum Aufschleudern der Polymerfilme auf die Glasprismen wurde für diese Lackschleuder ein Aufsatz angefertigt, in den die Prismen eingeschraubt werden konnten. Es wurden 20 µl einer 5 %igen SE30-Lösung bzw. einer

PS255-Lösung in Toluol aufgetropft und 40 s mit 3000 U/min geschleudert. Es ergaben sich gut reproduzierbare, homogene Filme.

Für die Messungen mit Makrolon wurden 20 μl verschiedener Makrolonlösungen (1.7-3.5 % in Chloroform) aufgetropft und 40 s mit 3000 U/min geschleudert.

3.4 *Präparation der Flüssigkristallfilme*

Zur homogenen Orientierung der Flüssigkristalle wurde das Polyimid AM4276 als Orientierungsschicht aufgebracht. Es wurde aus einer 0.5 - 2 %igen Lösung aus Cyclopentanon durch 40 s Schleudern mit 3000 U/min durch eine Lackschleuder aufgebracht. Die Prismen wurden danach mindestens 12 h bei 100 °C unter Vakuum ausgeheizt, um das Polyimid auszuhärten. Daraufhin wurden sie mit Samt gerieben. Dabei wurde darauf geachtet, nur in eine Richtung zu reiben. Auf die Polyimidschicht wurden 40 μl PYP606/701 bzw. K18 aufgegeben und 40 s mit 3000 U/min geschleudert.

Durch die Betrachtung von Vergleichsschichten, die auf Objektträgerglas anstelle von Prismen aufgebracht wurden, wurde kontrolliert, ob die Schichten einheitlich orientiert sind. Die Schichten wurden dazu zwischen gekreuzten Polarisatoren betrachtet. In Abb. 18 ist diese Kontrolle zu sehen.

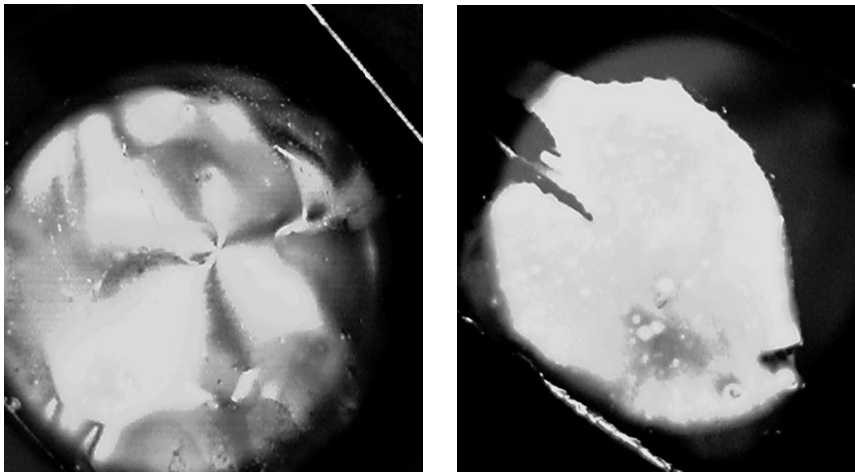


Abb. 18: *Betrachtung einer nicht orientierten (links) bzw. homogen orientierten (rechts) Schicht eines nematischen Flüssigkristalls durch gekreuzte Polarisatoren.*

Auf dem linken Bild ist eine Flüssigkristallschicht ohne Orientierungsschicht gezeigt. Der Flüssigkristall bildet einzelne Domänen, in denen eine bestimmte Orientierung vorliegt. In diesen wird die Polarisationssebene des Lichtes jeweils um eine bestimmte Größe gedreht. Daher erscheinen die verschiedenen Bereiche verschieden hell. Ist der Flüssigkristall jedoch einheitlich orientiert, wie rechts im Bild, wird die Polarisations-

ebene des Lichts auf der ganzen Fläche um den gleichen Betrag gedreht und der Flüssigkristallfilm erscheint einheitlich hell. Die dennoch vorhandenen kleinen Unterschiede in der Helligkeit können von einer unterschiedlichen Schichtdicke herrühren.

Zur homogenen Orientierung der Flüssigkristalle auf dem Prisma des Abbé-Refraktometers wurde vor dem Aufbringen des Flüssigkristalls mehrfach eine 1 %ige Lösung von Lecithin in Ether aufgebracht und gewartet, bis der Ether verdampft war.

3.5 *Präparation der Cyclodextrinschichten*

Es wurden Lipodex E/PS225 Mischschichten durch eine Lackschleuder aus einer 5 %igen Lösung in Toluol von Lipodex E/PS225 im Verhältnis 40/60 durch 40 s Schleudern bei 3000 U/min aufgebracht. Vor der Messung wurden diese Schichten eine Nacht bei 70 °C im Trockenschrank ausgeheizt.

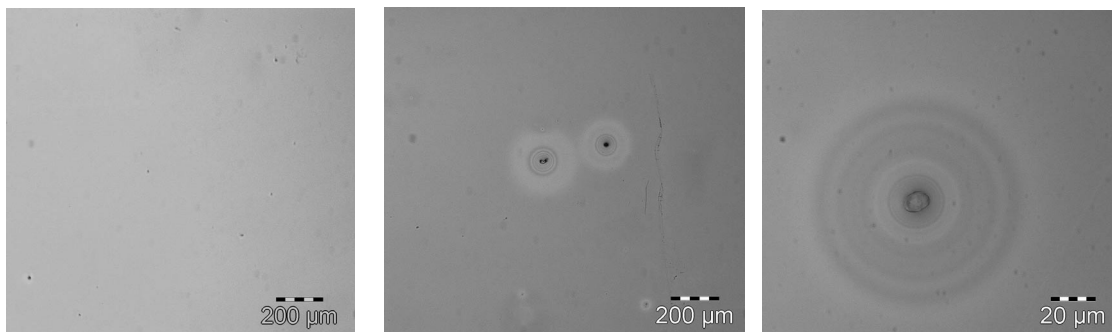


Abb. 19: Lichtmikroskopaufnahmen der Lipodex E/PS225-Schichten. Links: Direkt nach dem Aufbringen. Mitte und rechts: Nach 2 Tagen.

In Abb. 19 sind Lichtmikroskopaufnahmen dieser Schichten zu sehen. Zunächst bildet sich ein homogener Film, dessen Oberfläche sich jedoch mit der Zeit verändert. Eventuell tritt eine Entmischung oder eine Kristallbildung der Schichten auf.

Daher wurden reine Lipodex E-Schichten nach dem gleichen Verfahren, mit den gleichen Parametern hergestellt. Diese Schichten wiesen jedoch von Beginn an eine inhomogene Oberfläche auf, weshalb weitere Schichten durch dip-coating einer 2 %igen Lösung in Toluol hergestellt wurden. Diese Schichten waren wesentlich dicker und über einen größeren Bereich inhomogener in der Schichtdicke, wiesen jedoch keine Strukturen auf wie die dünneren durch spin-coating hergestellten Schichten. In Abb. 20 sind Lichtmikroskopaufnahmen dieser Schichten zu sehen. Um auch bei Schichten, die eine glatte Oberfläche aufweisen, eine korrekte Scharfstellung des Lichtmikroskops zu gewährleisten, wurde ein Kratzer in die Lipodex E-Schicht geritzt.

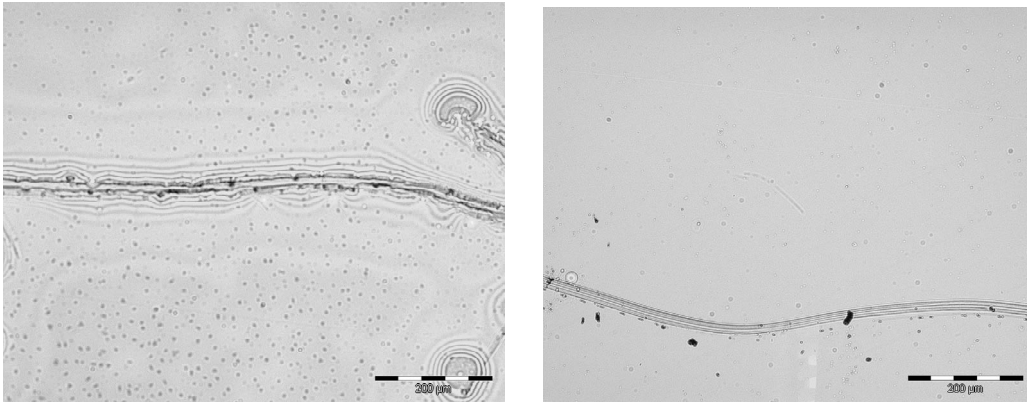


Abb. 20: Lichtmikroskopaufnahmen der Lipodex E-Schichten. Links: Durch spin-coating hergestellte Schicht. Rechts: Durch dip-coating hergestellte Schicht.

IV ERGEBNISSE

1 Geeignete Anregungsbedingungen der Oberflächenplasmonen

Wie in (4) ersichtlich, sind für die Resonanzwellenlänge von Oberflächenplasmonen der Einstrahlwinkel und die Dielektrizitätskonstanten des verwendeten Prismas, des Metalls und der sensitiven Schicht entscheidend. In diesem Kapitel sollen die geeigneten Anregungsbedingungen der Oberflächenplasmonen für die verwendeten sensitiven Schichten bestimmt werden.

Eine allgemein gültige Übertragungsfunktion, d.h. der Zusammenhang zwischen der Resonanzwellenlänge der Oberflächenplasmonen und dem Brechungsindex bzw. der Dielektrizitätskonstanten der sensitiven Schicht, ist nur unter Vernachlässigung der Dispersion von Prisma ($\epsilon_1 = \text{const.}$) und sensitiver Schicht ($\epsilon_3 = \text{const.}$) berechenbar. Dann kann durch Einsetzen der Drudeschen Formel (29) für den Realteil der Dielektrizitätskonstanten des Metalls $\epsilon_{2, \text{re}}$ eine analytische Lösung von (4) gefunden werden.

$$\lambda_r = \lambda_p \cdot \sqrt{1 + \partial\epsilon_2 + \frac{\epsilon_1 \cdot \sin^2 \Theta \cdot \epsilon_3}{\epsilon_1 \cdot \sin^2 \Theta - \epsilon_3}} \quad (57)$$

Da in der vorliegenden Arbeit jedoch für die Wechselwirkung der Analyte mit den sensitiven Schichten Modelle aufgestellt werden sollen, ist eine möglichst genaue Ermittlung der Änderung des Brechungsindex aus der Verschiebung der Resonanzwellenlänge notwendig. Daher wird nach der Ermittlung der geeigneten Parameter für die Anregung der Oberflächenplasmonen, wie Einstrahlwinkel, Dielektrizitätskonstanten des verwendeten Prismas und des Metalls, die Übertragungsfunktion für jedes verwendete Schichtsystem explizit bestimmt. Dazu wird die Resonanzwellenlänge für verschiedene Brechungsindices der sensitiven Schicht berechnet und durch eine Anpassung an die einzelnen Punkte die Übertragungsfunktion der jeweiligen Anordnung bestimmt.

1.1 Wahl des verwendeten Metalls

Die Dielektrizitätskonstanten von Gold und Silber wurden mit spektraler Ellipsometrie bestimmt, da sie von der Methode der Abscheidung abhängen und tabellierte Werte daher erheblich differieren. Die für die ellipsometrische Bestimmung verwendeten Metallschichten wurden mit den gleichen Parametern aufgedampft, wie die für SPR verwendeten. Der einzige Unterschied lag in der größeren Schichtdicke von 150 nm, um die Reflexion an der Grenzfläche Gold/Glas zu vermeiden. In Abb. 21 sind diese aus

einer Punkt zu Punkt Anpassung aus den ellipsometrischen Winkeln bestimmten Dielektrizitätskonstanten dargestellt.

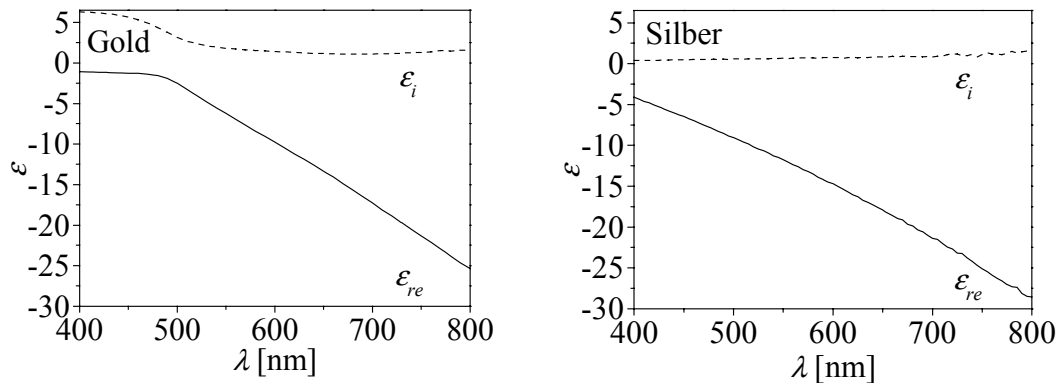


Abb. 21: Ellipsometrisch bestimmte Dielektrizitätskonstanten von Gold und Silber.

Bei Gold tritt unterhalb von 520 nm eine starke Absorption auf, weshalb die Messung der Oberflächenplasmonenresonanz in diesem Bereich nicht möglich ist. Auch oberhalb von 520 nm tritt eine stärkere Absorption als bei Silber auf. Dies führt zu einer unerwünschten Verbreiterung der Plasmonen.

Oberhalb 600 nm können nach der Drudeschen Gleichung (29) die Werte $\partial\epsilon$ und λ_p bestimmt werden. Für Gold ergibt sich dabei $\partial\epsilon = 7.7$ und $\lambda_p = 137$ nm, während die Anpassung für Silber $\partial\epsilon = 3$ und $\lambda_p = 141$ nm ergibt. Mit diesen Werten folgt aus (57) eine höhere Sensitivität für Silber im Vergleich zu Gold; d.h. eine Erhöhung des Brechungsindex des Umgebungsmediums bewirkt bei Silber eine größere Verschiebung der Resonanzwellenlänge. Daher ist prinzipiell die Verwendung von Silber günstiger für die Oberflächenplasmonenresonanz. Aufgrund der leichteren Oxidierbarkeit ist es jedoch für die Anwendung in der flüssigen Phase nicht geeignet.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Messungen mit den Lipodex E-Schichten Gold verwendet, da diese Messungen parallel zu QMB-Messungen, bei denen die Schichten ebenfalls auf Gold aufgebracht waren, durchgeführt und vergleichend ausgewertet wurden. Dadurch sollte ein unterschiedlicher Einfluss durch das Substrat vermieden werden.

1.2 Wahl von Prisma und Einstrahlwinkel

Da der Brechungsindex des Prismas und der Einstrahlwinkel bei der Bestimmung der Resonanzwellenlänge nur als Produkt auftauchen, müssen sie prinzipiell nur als eine Konstante betrachtet werden und es ist gleichgültig, wie sich das Produkt zusammensetzt. In der Praxis ist der Einfallswinkel jedoch entscheidend, da das einfallende Licht nicht durch einen Lichtstrahl beschrieben werden kann, sondern durch ein ganzes Strah-

lenbündel mit einem bestimmten Durchmesser beschrieben werden muss. Dadurch vergrößert sich mit zunehmendem Einfallswinkel der Messbereich. Während bei einem Einfallswinkel von 60° der Durchmesser der beleuchteten Fläche nur doppelt so groß ist wie der des einfallenden Strahlenbündels, ist er bei einem Einfallswinkel von 80° bereits mehr als fünffach so groß. Daher ist ein Einfallswinkel über 80° nicht mehr sinnvoll. Andererseits ist es schwer das einfallende Licht genau zu parallelisieren. Abweichungen im Einfallswinkel führen jedoch zu einer unerwünschten Verbreiterung der Resonanzwellenlänge der Oberflächenplasmonen. Daher ist ein möglichst großer Einfallswinkel günstig, da die Abweichungen in diesem Fall, weil nur der Sinus des Einfallswinkels in der Resonanzbedingung vorkommt, zu einem kleineren Fehler führen. Gleichzeitig sollte die Resonanzwellenlänge nicht über 720 nm liegen, da der Polarisationsgrad des Lichtes bei dem verwendeten Polarisator oberhalb 720 nm stark abnimmt. In der vorliegenden Arbeit wurde daher der Brechungsindex des Prismas so gewählt, dass bei einem Einfallswinkel von ca. 60° die Resonanzwellenlänge zwischen 600 und 720 nm lag.

1.3 Bestimmung der Übertragungsfunktionen an Silberschichten

Die Übertragungsfunktion, d.h. der Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex der sensitiven Schicht und der Resonanzwellenlänge, wurde für die jeweiligen Schichtsysteme berechnet. Dazu wurde die wellenlängenabhängige Reflektivität nach (14) für verschiedene Brechungsindices berechnet und die Resonanzwellenlänge jeweils aus dem Minimum der Reflektivität bestimmt. Die Ermittlung dieser Übertragungsfunktionen diente vorab der Bestimmung der günstigsten Kombination von Prisma und Einstrahlwinkel, v.a. jedoch der genauen Bestimmung der Änderung des Brechungsindex der sensitiven Schicht unter Analyteinwirkung aus der Verschiebung der Resonanzwellenlänge.

Leider war die Dispersion des Brechungsindex nicht für jede sensitive Schicht bekannt. Da für PDMS als sensitive Schicht und das Prisma SF13 die wellenlängenabhängigen Dielektrizitätskonstanten bekannt sind, soll an diesem Beispiel der Einfluss der Dispersion von Prisma und sensitiver Schicht bestimmt werden. Für die Messungen mit PDMS wurde ein mit einer 50 nm dicken Silberschicht beschichtetes Prisma aus SF13-Glas verwendet. Der Einstrahlwinkel lag bei 60° .

1.3.1 Einfluss der Dispersion des Prismas und der sensitiven Schicht

In Abb. 22 sind die Resonanzwellenlängen λ_r des Schichtsystems SF13-Glas_{inf}/Silber_{50nm}/PDMS_{inf} für verschiedene Brechungsindices n_D der sensitiven Schicht darge-

stellt, wie sie durch eine Analytsorption zustande kommen könnten. Für den Analyt wurde dabei ein wellenlängenunabhängiger, konstanter Brechungsindex n angenommen. Die vorliegende Rechnung wurde also mit verschiedenen Brechungsindices durchgeführt, wobei zum Parameter A der Cauchy-Parameter von PDMS konstante Werte addiert wurden. Die mit rechteckigen Kästchen dargestellten Werte wurden mit der analytischen Lösung nach Gleichung (57) unter Vernachlässigung der Dispersion von Prisma und sensitiver Schicht berechnet. Bei den rund dargestellten Werten wurde die Dispersion des Brechungsindex der sensitiven Schicht vernachlässigt und über den gesamten Wellenlängenbereich der Brechungsindex bei 589 nm bei der Rechnung beibehalten. Die dreieckigen Kästchen resultieren aus der exakten Berechnung nach (14) unter Berücksichtigung der Dispersion des Prismas und der sensitiven Schicht.

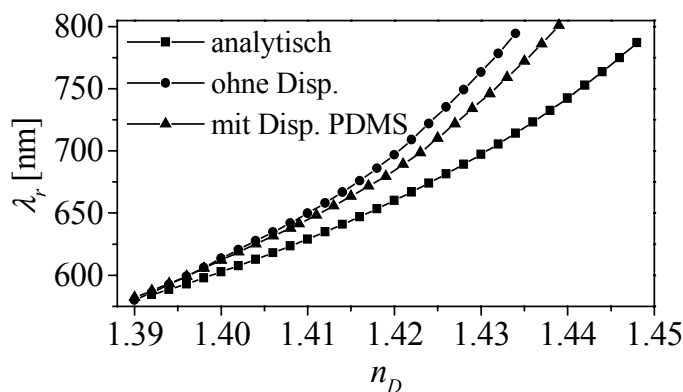


Abb. 22: Berechnete Resonanzwellenlängen des Schichtsystems SF13-Glas_{inf}/Silber_{50nm}/PDMS_{inf} für verschiedene Näherungen.

Die Verschiebung der Resonanzwellenlänge mit Zunahme des Brechungsindex ist in jedem Fall nicht linear. Es ist zudem eine deutliche Abweichung der analytischen Lösung nach (57) von der exakt berechneten Übertragungsfunktion nach (14) festzustellen. Die Steigung der Übertragungsfunktion ist für die analytische Lösung in jedem Punkt geringer. Die Dispersion des Prismas sollte daher bei der Berechnung der Übertragungsfunktion berücksichtigt werden. Für die Berechnung ohne Berücksichtigung der Dispersion der sensitiven Schicht liegen die Resonanzwellenlängen jeweils über den mit Dispersion berechneten Werten. Daher wird bei der Bestimmung des Brechungsindex n_D ein zu kleiner Wert ermittelt und bei einer Konzentrationsbestimmung nach Bruggemann (33) zu wenig Analyt bestimmt. Da bei vielen der vermessenen Schichten die Dispersion jedoch nicht bekannt war und nicht bestimmt werden konnte, soll im Folgenden der daraus resultierende Fehler anhand dieser Berechnung für PDMS abgeschätzt werden.

Der Fehler bei der Bestimmung des absoluten Brechungsindex n_D liegt selbst bei einer Resonanzwellenlänge von 800 nm unter 0.5 %. Der Fehler bei der Bestimmung der Änderung des Brechungsindex bei einer Verschiebung der Resonanzwellenlänge liegt jedoch bei 8 %. Zur genauen Bestimmung der aufgenommenen Analytmenge sollte daher die Dispersion des Brechungsindex der sensitiven Schicht bekannt sein. Allerdings weichen auch Literaturwerte der Dispersion sehr stark voneinander ab, so dass eine genaue Bestimmung der aufgenommenen Analytmenge meist nicht möglich ist. Aufgrund der Genauigkeit der Bestimmung des absoluten Brechungsindex n_D , und damit der Differenz zwischen dem Brechungsindex der sensitiven Schicht und dem des Analyten, ist der Vergleich der aufgenommenen Analytmenge verschiedener Analyte durch eine sensitive Schicht hingegen mit geringem Fehler möglich.

1.3.2 Einfluss des Fehlers bei der Bestimmung des Einstrahlwinkels

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau zur Messung der Oberflächenplasmonenresonanz war die Einstellung des Einstrahlwinkels nur auf 1° genau möglich. In Abb. 23 sind die Resonanzwellenlängen in Abhängigkeit des Brechungsindex für die verschiedenen Einstrahlwinkel dargestellt.

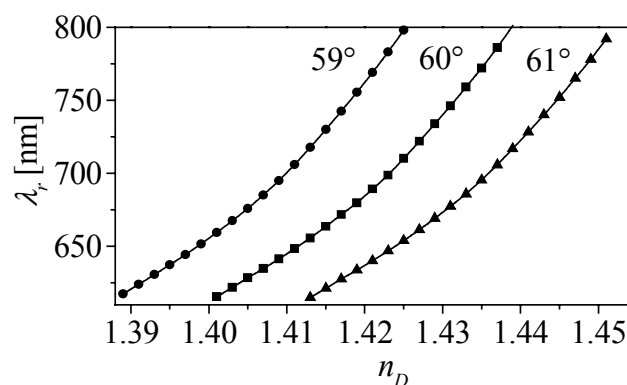


Abb. 23: Berechnete Resonanzwellenlängen des Schichtsystems $SF13\text{-Glas}_{inf}/\text{Silber}_{50nm}/\text{PDMS}_{inf}$ für verschiedene Einstrahlwinkel.

Mit Zunahme des Einstrahlwinkels nimmt die Resonanzwellenlänge ab und die gleiche Sensitivität tritt erst bei höheren Brechungsindices auf. Dabei wird deutlich, dass die Sensitivität in erster Linie von der Resonanzwellenlänge abhängt, unabhängig, ob diese durch einen anderen Einstrahlwinkel oder einen anderen Brechungsindex der sensitiven Schicht hervorgerufen wurde. Hauptsächlich ist dies auf die Dispersion des Silbers zurückzuführen. Der Fehler bei der absoluten Bestimmung des Brechungsindex n_D liegt in diesem Fall, wie Abb. 23 entnommen werden kann, bei 2 %. Der Fehler bei der Bestimmung der Änderung des Brechungsindex bei einer Verschiebung der Resonanzwel-

lenlänge liegt jedoch in diesem Fall nur bei 3 %. Der Fehler bei der absoluten Bestimmung des Brechungsindex muss bei entsprechenden Berechnungen einkalkuliert werden.

1.3.3 Übertragungsfunktionen für PDMS als sensitive Schicht

Da die Messungen mit PDMS als sensitiver Schicht alle bei einer Resonanzwellenlänge zwischen 620 und 650 nm durchgeführt wurden, wurde die Übertragungsfunktion für diesen Bereich berechnet. Sie ist in Abb. 24 für verschiedene Einfallswinkel, mit und ohne Dispersion der PDMS-Schicht dargestellt.

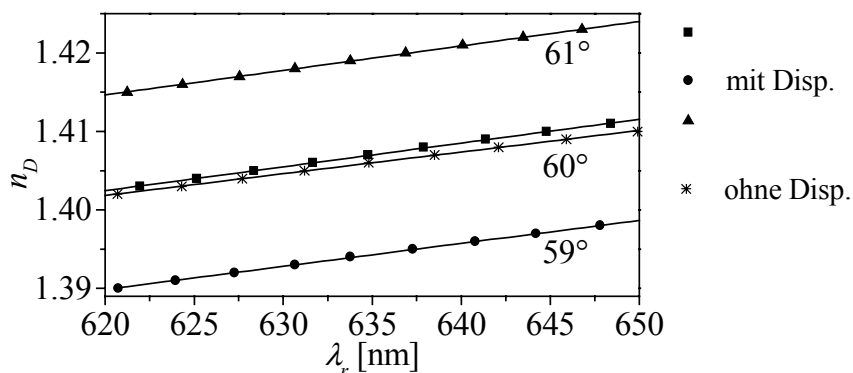


Abb. 24: Übertragungsfunktionen des Schichtsystems $SF13\text{-}Glas_{inf}/Silber_{50nm}/PDMS_{inf}$ für verschiedene Einfallswinkel mit Dispersion von PDMS und bei 60° ohne Dispersion.

In jedem Fall ergibt sich für die Übertragungsfunktion in guter Näherung eine Gerade mit einem Korrelationskoeffizienten von $R > 0.999$. Für einen Einfallswinkel von 60° unter Berücksichtigung der Dispersion der PDMS-Schicht ergibt sich für die Übertragungsfunktion, d.h. die Funktion zur Berechnung des Brechungsindex n_D aus der Resonanzwellenlänge λ_r :

$$n_D = 1.2146 + 3 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda_r \cdot nm^{-1} \quad (58)$$

Der größte Fehler bei der Bestimmung des Brechungsindex entsteht durch den Fehler bei der Bestimmung des Einfallswinkels und beträgt 1.8 %. Der Fehler bei der Bestimmung der Änderung des Brechungsindex aus der Verschiebung der Resonanzwellenlänge resultierend aus dem Fehler bei der Bestimmung des Einfallswinkels beträgt 3 %. Der Fehler bei der Bestimmung der Änderung des Brechungsindex aus der Verschiebung der Resonanzwellenlänge durch Vernachlässigung der Dispersion beträgt 7 %. Die Fehler wurden den Übertragungsfunktionen in Abb. 24 entnommen.

1.3.4 Übertragungsfunktionen für Flüssigkristalle als sensitive Schichten

In Abb. 25 sind die Resonanzwellenlängen des Schichtsystems NPH2-Glas_{inf}/Silber_{50nm}/LC_{inf} für verschiedene Brechungsindizes n_D der sensitiven Schicht und verschiedene Einstrahlwinkel dargestellt. Für den Brechungsindex des Flüssigkristalls wurde dabei keine Dispersion angenommen. Der Fehler bei der Bestimmung des Einstrahlwinkels bewirkt hauptsächlich einen Fehler bei der absoluten Bestimmung des Brechungsindex. Es ist wieder eine Zunahme der Änderung der Resonanzwellenlänge mit Änderung des Brechungsindex bei größeren Brechungsindizes zu erkennen.

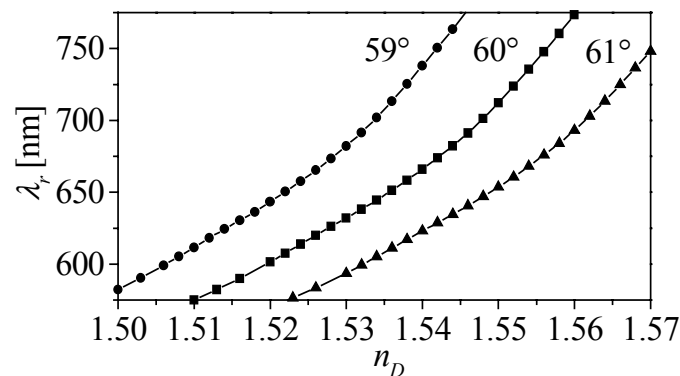


Abb. 25: Berechnete Resonanzwellenlängen des Schichtsystems NPH2-Glas_{inf}/Silber_{50nm}/LC_{inf} für verschiedene Einstrahlwinkel.

Aufgrund dieser Nichtlinearität der Übertragungsfunktion wird diese für kleinere Bereiche bestimmt und der Brechungsindex nach der jeweiligen Übertragungsfunktion berechnet. In Abb. 26 sind die Übertragungsfunktionen für verschiedene Bereiche dargestellt.

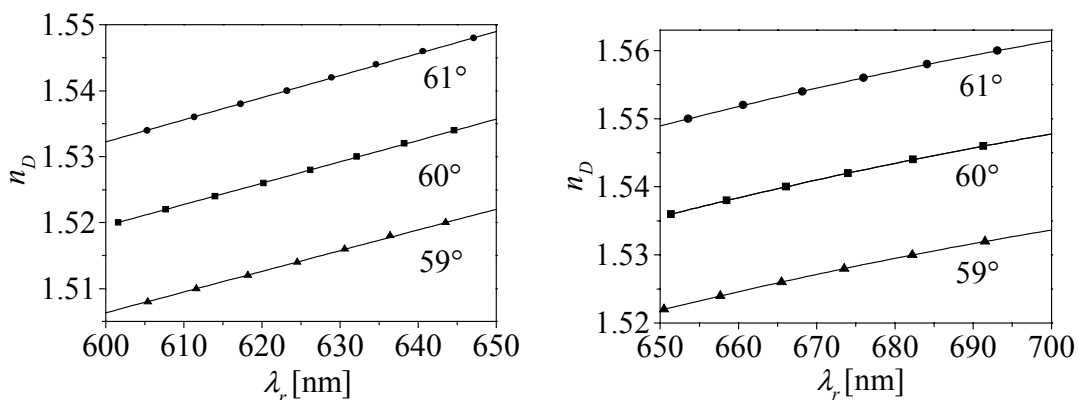


Abb. 26: Übertragungsfunktionen des Schichtsystems NPH2-Glas_{inf}/Silber_{50nm}/LC_{inf} für verschiedene Einstrahlwinkel und Wellenlängenbereiche.

Für den Wellenlängenbereich von 600 bis 650 nm lässt sich für einen Einstrahlwinkel von 60° mit $R > 0.999$ eine Gerade als Übertragungsfunktion angeben:

$$n_D = 1.3251 + 3.2 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda_r \cdot nm^{-1} \quad (59)$$

Der Fehler bei der Bestimmung des Brechungsindex beträgt 1.7 %. Der Fehler bei der Bestimmung der Änderung des Brechungsindex aus der Verschiebung der Resonanzwellenlänge beträgt 6 %.

Für den gesamten Wellenlängenbereich von 600 bis 700 nm lässt sich die Übertragungsfunktion nicht mehr als Gerade angeben. Es gilt:

$$n_D = 1.01 + 1.33 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda_r \cdot nm^{-1} - 8 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda_r^2 \cdot nm^{-2} \quad (60)$$

1.3.5 Übertragungsfunktion für Makrolon als sensitive Schicht

In Abb. 27 ist die Übertragungsfunktion des Schichtsystems NPH2-Glas_{inf}/Silber_{50nm}/Makrolon_{inf} bei einem Einstrahlwinkel von 63° dargestellt. Für Makrolon wurde dabei keine Dispersion des Brechungsindex angenommen. Da die Messungen mit Makrolon als sensitiver Schicht alle bei einer Resonanzwellenlänge zwischen 690 und 702 nm durchgeführt wurden, wurde die Übertragungsfunktion für diesen Bereich berechnet.

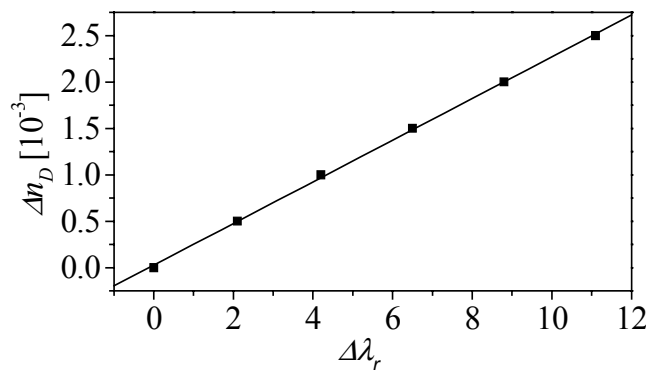


Abb. 27: Übertragungsfunktion des Schichtsystems NPH2-Glas_{inf}/Silber_{50nm}/Makrolon_{inf} für einen Einstrahlwinkel von 63° .

Innerhalb dieses Bereiches der Verschiebung ergibt sich ein linearer Zusammenhang:

$$\Delta n_D = 2.25 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta\lambda_r \cdot nm^{-1} \quad (61)$$

1.4 Bestimmung der Übertragungsfunktionen an Goldschichten

Für die Messungen mit den Lipodex E- und PS255-Schichten wurde ein mit 50 nm Gold beschichtetes Prisma aus SF13-Glas verwendet. Damit ergeben sich für verschiedene Einstrahlwinkel die in Abb. 28 dargestellten Resonanzwellenlängen in Abhängigkeit des Brechungsindex n_D der sensitiven Schicht. Für den Brechungsindex der sensitiven Schicht wurde keine Dispersion angenommen. Wie bei dem System SF13-Glas/Silber ist eine deutliche Zunahme der Sensitivität mit Zunahme des Brechungsindex erkennbar. Im vorliegenden Fall ist die Nichtlinearität bei der Verschiebung der Resonanzwellenlänge mit zunehmendem Brechungsindex jedoch noch stärker ausgeprägt.

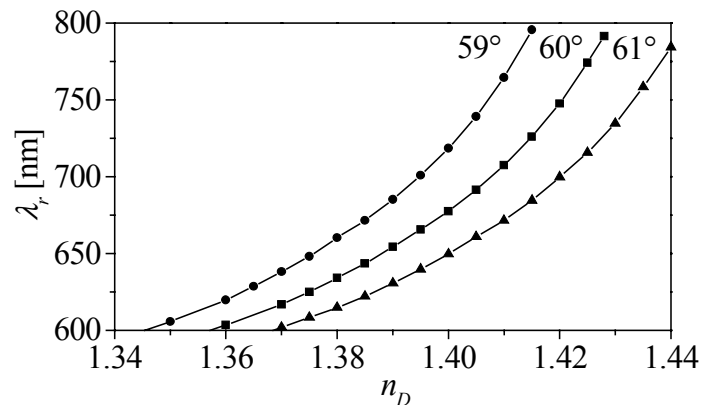


Abb. 28: Berechnete Resonanzwellenlängen des Schichtsystems SF13-Glas_{inf}/Gold_{50nm}/Lipodex E_{inf} für verschiedene Einstrahlwinkel.

Bei einem Einfallswinkel von ca. 60° liegt die Resonanzwellenlänge von PS255 bei 700 nm. Da wie gezeigt die Resonanzwellenlänge am meisten zur Sensitivität beiträgt, wurde um die Messwerte direkt vergleichen zu können für die Messung der Lipodex E-Schicht der Winkel auf ca. 61° erhöht, so dass die Resonanzwellenlänge ebenfalls bei 700 nm lag.

Der höchste Versatz der Resonanzwellenlänge betrug 23 nm, weshalb nur für einen Bereich von 23 nm ausgehend von 700 nm die Übertragungsfunktion bestimmt werden soll. Sie berechnet sich nach:

$$\Delta n = A \cdot \Delta \lambda_r - B \cdot \Delta \lambda_r^2 \quad (62)$$

Die Übertragungsfunktionen für die Winkel von 59 - 61° und die jeweils bestimmten Parameter sind in Abb. 29 dargestellt.

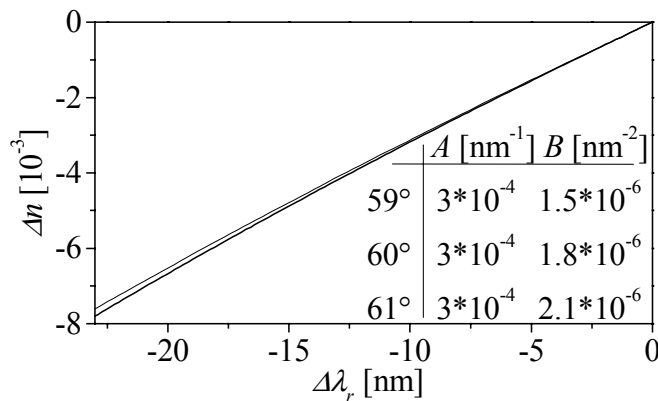


Abb. 29: Übertragungsfunktionen des Schichtsystems SF13-Glas_{inf}/Gold_{50nm}/Lipodex E_{inf} für verschiedene Einstrahlwinkel.

Selbst bei einer Verschiebung der Resonanzwellenlänge um 20 nm ergibt eine Änderung des Einstrahlwinkels um 1° nur eine Abweichung bei der Bestimmung des Brechungsindex von 1.6 %. Die Abweichung gegenüber der Linearität beträgt bei einer Verschiebung von 20 nm jedoch 11 %. Es ist also deutlich, dass bei so großen Änderungen des Brechungsindex die Übertragungsfunktion bestimmt werden muss, damit die Nichtlinearität in die Auswertung einbezogen werden kann.

Die Dispersion der Schichten ist nicht bekannt. Betrachtet man jedoch die Dispersion von PDMS, so beträgt die Abweichung durch die Vernachlässigung der Dispersion bei einer Verschiebung von 10 nm 1.8 %, bei 20 nm 3.7 %. Falls die Lipodex E-Schichten eine ähnliche Dispersion aufweisen, wurde bei der Bestimmung des Brechungsindex also ein Fehler dieser Größenordnung begangen.

1.5 Zusammenfassung von Kapitel IV1

In diesem Kapitel wurden durch die Berechnung der Übertragungsfunktionen die Voraussetzungen für eine Charakterisierung der Wechselwirkung zwischen verschiedenen sensitiven Schichten und flüchtigen organischen Verbindungen geschaffen. Durch die ellipsometrische Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der Gold- und Silberschichten und die Berechnung einer günstigen Kombination des Brechungsindex des verwendeten Prismas und des Einstrahlwinkels, konnte für jede sensitive Schicht eine Übertragungsfunktion, d.h. der Zusammenhang zwischen der Resonanzwellenlänge der Oberflächenplasmonen und dem Brechungsindex der sensitiven Schicht, ermittelt werden. Mit der Berechnung des Brechungsindex aus der Resonanzwellenlänge und damit der Bestimmung einer physikalischen Größe ist die Voraussetzung für die Bildung von Modellen für die Wechselwirkung zwischen sensitiver Schicht und Analyt erfüllt.

2 Cyclodextrine

Bereits seit vielen Jahren werden in der Gaschromatographie als stationäre Phasen zur Enantiomerentrennung Mischphasen aus Polymeren und Cyclodextrinen verwendet [89]. Mit Cyclodextrinen als sensitiven Schichten können auch mit Sensoren Enantiomere selektiv detektiert werden. In [101] wurde mittels Quarzmikrowaagen (QMB) ein Modell für die Wechselwirkung der Enantiomere mit den Cyclodextrinen aufgestellt. In diesem Kapitel soll durch den Vergleich der Ergebnisse der Oberflächenplasmonenresonanz mit denen von Quarzmikrowaagen die allgemeine Gültigkeit dieses Modells überprüft werden. Durch die Bestimmung der Brechungsindexänderung sollen zudem weitere Erkenntnisse über die Art der Wechselwirkung gewonnen werden. Im Folgenden wird daher nicht der Versatz der Resonanzwellenlänge angegeben, sondern die über (62) bestimmte Änderung des Brechungsindex. Als Analyte werden Isofluran und 1,1,1,3,3-Pentafluor-2-(fluormethoxy)-3-methoxy-propan (Halodiether B) verwendet. Da die gaschromatographische Trennung der Enantiomere von Halodiether B an Lipodex E zu einem besonders hohen Trennfaktor führt, eignet sich diese Kombination besonders gut für einen Vergleich der Methoden. Es sollen daher die Komplexierungskonstanten und das Komplexierungsverhältnis für die Enantiomere von Halodiether B mit Lipodex E bestimmt und mit durch QMB und cGC erhaltenen Werten verglichen werden. Zusätzlich sollen die Werte mit denen der Enantiomere von Isofluran verglichen werden. Sämtliche Messungen dieses Kapitels wurden bei 30 °C ausgeführt.

2.1 *Ansprechzeit, Reversibilität und Stabilität*

Die sensitiven Schichten wurden zunächst, wie die stationären Phasen in der GC, mit einem Gemisch aus 60 % Polysiloxan PS255, und 40 % Lipodex E als Selektor, hergestellt. In Abb. 30 ist die zeitaufgelöste Messung der sensitiven Schicht bei Begasung mit racemischem Isofluran dargestellt. Dabei wurde die sensitive Schicht abwechselnd mit synthetischer Luft und analythaltiger synthetischer Luft mit Konzentrationen von 0 bis 30 000 ppm racemischem Isofluran begast. Da diese sensitive Schicht die gleiche Zusammensetzung wie eine stationäre Phase in der cGC enthält, und in der cGC eine schnelle Gleichgewichtseinstellung des Analyten zwischen Gasphase und stationärer Phase erforderlich ist, entspricht das schnelle Ansprechverhalten der Signale den Erwartungen. Die Analytaufnahme ist reversibel und das Signal kehrt nach Ende der Analytexposition zur Basislinie zurück.

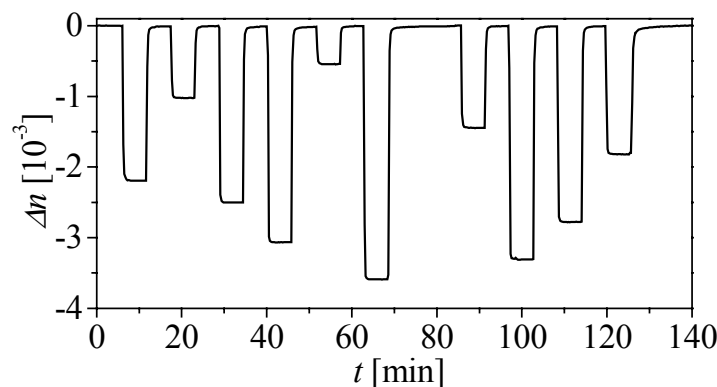


Abb. 30: Zeitaufgelöste Messung von racemischem Isofluran gemessen mit PS255/Lipodex E-Mischung in einem Konzentrationsbereich von 0 – 30 000 ppm.

Allerdings sind diese Mischschichten für die Oberflächenplasmonenresonanz nicht stabil genug. In Abb. 31 sind zwei, im Abstand von 23 Tagen mit der selben Schicht aufgenommene Kalibrierkurven von racemischem Isofluran abgebildet. Zur Aufnahme der Kalibrierpunkte wurde die sensitive Schicht jeweils abwechselnd reiner synthetischer Luft und analythaltiger synthetischer Luft ausgesetzt. Die Differenzen zwischen dem jeweiligen Brechungsindex nach der Gleichgewichtseinstellung des Analyten zwischen Gasphase und sensitiver Schicht und dem Brechungsindex der Basislinie ergaben die Kalibrierpunkte. Die Messung nach 23 Tagen zeigt dabei eine deutlich geringere Abnahme des Brechungsindex bei den gleichen Analytkonzentrationen.

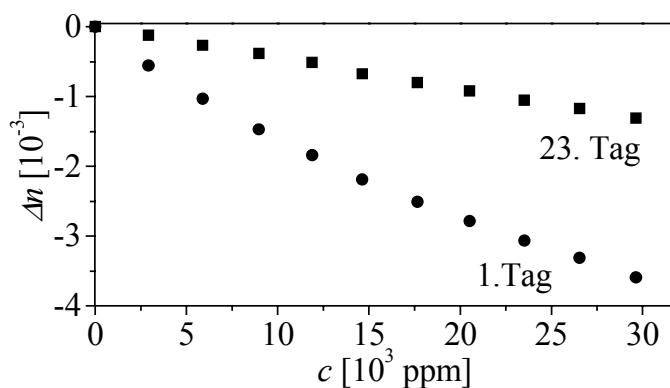


Abb. 31: Kalibrierkurven von racemischem Isofluran gemessen mit PS255/Lipodex E-Mischung am 1. Tag nach der Präparation und am 23. Tag nach der Präparation.

Nach einer Nacht Ausheizen dieser Schicht bei 70 °C im Trockenschrank ist die Abnahme des Brechungsindex jedoch wieder genau so groß wie direkt nach der Präparation. In Abb. 32 sind daher drei Kalibrierkurven von Isofluran, zu deren Aufnahme die sensitiven Schichten nach mehrtägiger Messung jeweils eine Nacht bei 70 °C im Tro-

ckenschrank ausgeheizt wurden, dargestellt. Die Abnahme des Brechungsindex bei Analytfluss entspricht wieder dem ursprünglichen Wert. Die sensitiven Schichten sind also regenerierbar.

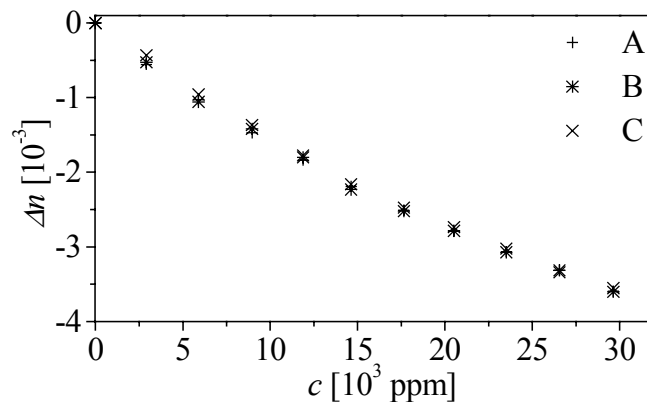


Abb. 32: Drei Kalibrierkurven (A, B und C) von racemischem Isofluran gemessen mit PS255/Lipodex E-Mischung, jeweils nach Ausheizen der sensitiven Schicht.

Eine Erklärung für die Signalabnahme und die Rückkehr auf den ursprünglichen Wert nach Ausheizen könnte eine Entmischung der Schichten oder eine partielle Kristallbildung liefern. Wie in den Mikroskopaufnahmen im experimentellen Teil (Abb. 19) und aus der Veränderung der Interferenzspektren von RIFS [141] zu erkennen ist, verändert sich die Oberfläche der Mischschichten bei weiterer Aufbewahrung bei 30°C nach der Präparation. Dabei ist es gleichgültig, ob die Schichten begast werden oder nicht. In den Mikroskopaufnahmen ist die unterschiedliche Schichtdicke verschiedener Bereiche der Oberfläche zu erkennen. Auch die Abnahme des Interferenzhubs bei den RIFS-Messungen kann durch eine Veränderung der Oberfläche der Schichten erklärt werden.

Aufgrund der starken Signalabnahme eignen sich diese Schichten trotz der Regenerierbarkeit für die Untersuchung von Enantiomeren nicht. Daher wurden reine Lipodex E-Schichten untersucht. Nachdem sich, wie im experimentellen Teil gezeigt, dünne durch eine Lackschleuder aufgebraute Schichten ebenfalls als ungeeignet erwiesen, wurden dickere durch dip-coating hergestellte Schichten verwendet. In Abb. 33 ist die zeitaufgelöste Messung für racemisches Isofluran dargestellt. Dabei wird die sensitive Schicht abwechselnd mit synthetischer Luft und analythaltiger synthetischer Luft begast. Auch für die reine Lipodex E-Schicht ergibt sich hier ein schnelles Ansprechverhalten unter Analyteinwirkung und eine schnelle Rückkehr zur Basislinie nach Ende des Analytflusses.

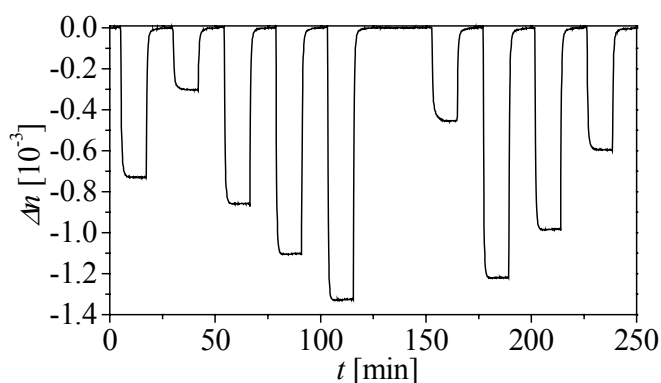


Abb. 33: Zeitaufgelöste Messung von racemischem Isofluran in einem Konzentrationsbereich von 0 – 2 900 ppm gemessen mit Lipodex E.

Wie in Abb. 34 ersichtlich, liefert eine Schicht des reinen Lipodex E nach 3 Wochen noch annähernd gleiche Signale. Durch ihre Stabilität erfüllen die Lipodex E-Schichten eine wichtige Voraussetzung für den Vergleich der Enantiomere von Halodiether B und der Enantiomere von Isofluran, sowie für die Überprüfung des Modells für die Wechselwirkung zwischen Analyt und sensitiver Schicht.

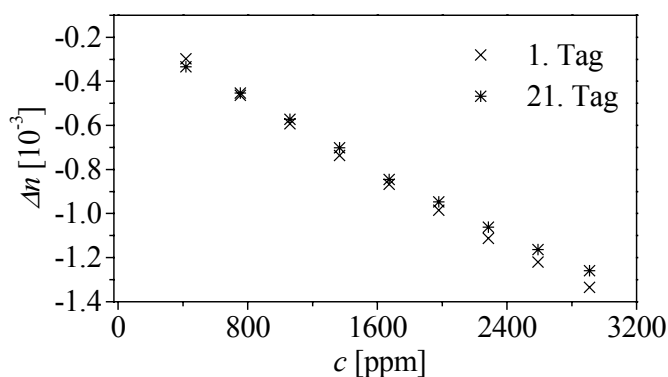


Abb. 34: Kalibrierkurven von racemischem Isofluran gemessen mit reinem Lipodex E an unterschiedlichen Tagen.

2.2 Enantioselektive und nicht enantioselektive Wechselwirkung

Da die Synthese der Isofluranenantiomere und die gaschromatographische Trennung der Enantiomere von Halodiether B sehr aufwendig ist, stand von den reinen Enantiomeren nicht genügend Substanz für eine eingehende Untersuchung der Wechselwirkung über einen weiten Konzentrationsbereich zur Verfügung. Mit Ausnahme der Komplexbildungskonstanten der Enantiomere mit Lipodex E sind jedoch alle Parameter des in Kapitel II3.2.3 beschriebenen Modells für beide Enantiomere gleich. Daher wurde zunächst die Wechselwirkung der Racemate von Halodiether B und Isofluran mit Lipodex E untersucht.

2.2.1 Racemisches Halodiether B

In Abb. 35 sind die Kalibrierkurven des Racemats von Halodiether B, die mit Lipodex E und PS255 aufgenommen wurden, dargestellt. Zur Aufnahme der Kalibrierpunkte wurden die sensitiven Schichten jeweils abwechselnd reiner synthetischer Luft und analythaltiger synthetischer Luft mit unterschiedlichen Konzentrationen an racemischem Halodiether B in zufälliger Reihenfolge ausgesetzt. Die Differenzen zwischen dem jeweiligen Brechungsindex bei Gleichgewichtseinstellung des Analyten zwischen Gasphase und sensitiver Schicht und dem Brechungsindex der Basislinie ergaben die Kalibrierpunkte. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der dreifachen Messung an.

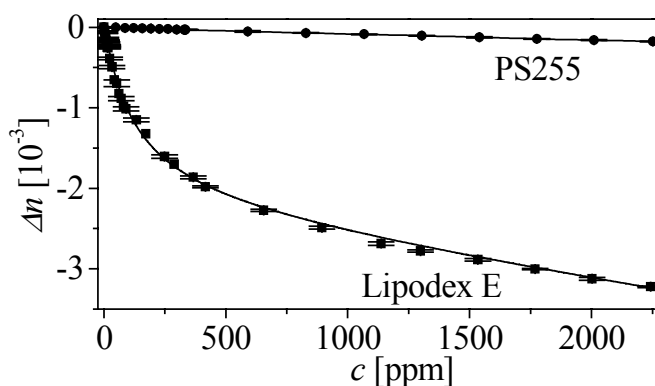


Abb. 35: Kalibrierkurven des Racemats von Halodiether B gemessen mit Lipodex E und mit PS255.

Bei der Messung mit PS255 nimmt der Brechungsindex mit zunehmender Konzentration des Racemats von Halodiether B ab, weil der Brechungsindex von Halodiether B kleiner als der des Polysiloxanes ist und das Polysiloxan durch den Analyten aus dem Evaneszentfeld verdrängt wird. Es ergibt sich eine Kalibriergerade.

Auch bei der Messung mit der Lipodex E-Schicht ergibt sich eine Abnahme des Brechungsindex mit zunehmender Konzentration des Analyten. In der Regel wird die Wechselwirkung zwischen modifizierten Cyclodextrinen und Analyten als Einschluss des Analyten in die Kavität des Cyclodextrins beschrieben [142], [95]. Bei einem Einschluss von Halodiether B in eine zuvor mit Luft gefüllte Kavität müsste der Brechungsindex allerdings zunehmen, da der Brechungsindex von Halodiether B größer ist als der von Luft. Eine Abnahme des Brechungsindex kann jedoch durch die Sorption von Halodiether B in eine ungeordnete Lipodex E-Schicht ohne definierte Hohlräume erklärt werden. Dabei wird Lipodex E entsprechend wie PS255 durch Halodiether B aus dem Evaneszentfeld verdrängt, wobei das Volumen der Schicht zunimmt. Da der Brechungsindex von Halodiether B kleiner ist als der von Lipodex E, resultiert eine Abnahme des

Brechungsindex. Je größer die Konzentration, desto geringer wird die Abnahme des Brechungsindex bei weiterer Erhöhung der Konzentration, bis bei hohen Konzentrationen, eine konstante Änderung des Brechungsindex mit Erhöhung der Konzentration erfolgt. Daher wurde, wie in Kapitel II3.2.3 beschrieben, ein Modell für die Überlagerung enantioselektiver Wechselwirkung an definierten Komplexierungsstellen und nicht enantioselektiver Wechselwirkung angenommen und eine Anpassung nach (46) durchgeführt. Die daraus gewonnenen Parameter werden in Tab. 3 mit aus QMB-Messungen gewonnenen verglichen. Die QMB-Messungen wurden von Christopher Fietzek durchgeführt [143]. Bei QMB-Messungen wird die Frequenzabnahme des Quarzes bei der Analytaufnahme durch die sensitive Schicht gemessen. Diese Frequenzabnahme ist proportional zu der aufgenommenen Analytmasse.

Tab. 3: Vergleich der für die Wechselwirkung von racemischem Halodiether B mit Lipodex E mit SPR und QMB ermittelten Parameter.

	SPR	QMB	QMB/SPR
A	$(2.33 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(2.52 \pm 0.07) \cdot 10^4 \text{ Hz}$	$(1.08 \pm 0.04) \cdot 10^7 \text{ Hz}$
K_{IR}	$(7.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$	$(8.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$	
K_2	$(4.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-7} \text{ ppm}^{-1}$	$(5.0 \pm 0.4) \text{ Hz} \cdot \text{ ppm}^{-1}$	$(1.07 \pm 0.01) \cdot 10^7 \text{ Hz}$

Nur K_{IR} kann aufgrund der Einheit direkt verglichen werden, wobei sich innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung der mit SPR und QMB ermittelten Werte ergibt. Sowohl der Parameter A , der ein Maß für die Anzahl der enantioselektiven Komplexierungsstellen ist, als auch der Parameter K_2 , der die Steigung der Kalibriergerade für die nicht enantioselektive Wechselwirkung angibt, sind mit dem gleichen Faktor proportional zu den mit QMB bestimmten Parametern. Das bedeutet, dass die Abnahme des Brechungsindex proportional zur aufgenommenen Masse ist. Bei der nicht enantioselektiven Wechselwirkung kann davon ausgegangen werden, dass die Abnahme des Brechungsindex nach Bruggemann (33) vom Verteilungskoeffizienten des Analyten sowie den unterschiedlichen Brechungsindices von Analyt und sensitiver Schicht bestimmt wird. Da für die enantioselektive Wechselwirkung die gleiche Proportionalitätskonstante gegenüber der QMB-Messung berechnet wird, kann für die Analytaufnahme das gleiche Modell angenommen werden.

2.2.2 Racemisches Isofluran

In Abb. 36 sind die Kalibrierkurven von racemischem Isofluran, die mit PS255, frisch ausgeheizter Mischung PS255/Lipodex E (60/40) und Lipodex E aufgenommen wurden,

dargestellt. Die Aufnahme der Kalibrierpunkte erfolgte wie für racemisches Halodiether B. Ebenso wie bei racemischem Halodiether B ist eine starke Signalzunahme für die Messungen mit zunehmendem Lipodex E-Anteil der sensitiven Schicht zu erkennen. Die Sensitivität bei Verwendung der reinen Lipodex E-Schicht ist selbst bei hohen Konzentrationen höher als die von PS255.

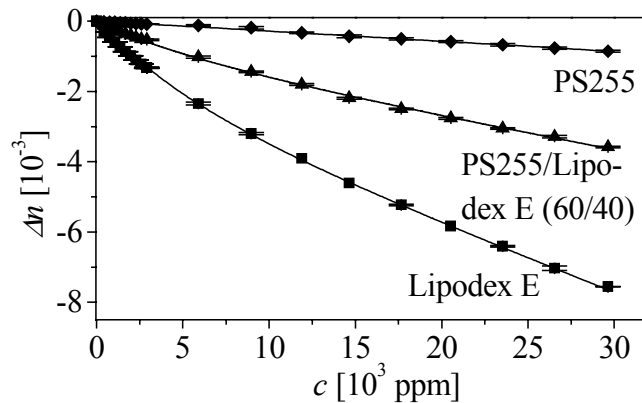


Abb. 36: Kalibrierkurven von racemischem Isofluran, die mit unterschiedlichen sensitiven Schichten aufgenommen wurden.

Die für racemisches Isofluran nach der gleichen Vorgehensweise wie für racemisches Halodiether B erhaltenen Parameter für die Wechselwirkung mit der reinen Lipodex E-Schicht sind in Tab. 4 für SPR und QMB aufgelistet.

Tab. 4: Vergleich der für die Wechselwirkung von racemischem Isofluran mit Lipodex E mit SPR und QMB bestimmten Parameter.

	SPR	QMB	QMB/SPR
A	$(3.56 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	(3720 ± 82) Hz	$(1.04 \pm 0.03) \cdot 10^6$ Hz
K_{IR}	$(1.10 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ ppm $^{-1}$	$(1.17 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ ppm $^{-1}$	
K_2	$(1.63 \pm 0.02) \cdot 10^{-7}$ ppm $^{-1}$	(0.165 ± 0.01) Hz * ppm $^{-1}$	$(1.01 \pm 0.06) \cdot 10^6$ Hz

Die für racemisches Halodiether B gewonnenen Ergebnisse können bestätigt werden. Die Parameter für racemisches Isofluran sind für SPR und QMB proportional. Die QMB-Parameter wurden [101] entnommen.

In Tab. 5 sind die der Anpassung an die in Abb. 36 dargestellten Kalibrierkurven entnommenen Parameter für die Messung mit Lipodex E und mit der Mischung von Lipodex E mit PS255 dargestellt. Bei der Anpassung an die Kalibrierkurve der Mischschicht wurde der Parameter K_{IR} konstant gehalten, da sich die Komplexbildungskonstante für die Wechselwirkung von racemischem Isofluran mit Lipodex E nicht verändern darf.

Tab. 5: Vergleich der mit SPR für die Wechselwirkung von racemischem Isofluran mit Lipodex E, mit PS255/Lipodex E (60/40) und mit PS255 gewonnenen Parameter.

	Lipodex E	PS255/Lipodex E (60/40)	PS255
A	$(3.6 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(1.4 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	
K_{IR}	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$	
K_2	$(1.63 \pm 0.02) \cdot 10^{-7} \text{ ppm}^{-1}$	$(8.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-8} \text{ ppm}^{-1}$	$(2.80 \pm 0.04) \cdot 10^{-8} \text{ ppm}^{-1}$

Betrachtet man die Zunahme von A beim Übergang der Mischschicht zur reinen Lipodex E-Schicht um den Faktor 2.6 ± 0.1 , so entspricht die Zunahme innerhalb des experimentellen Fehlers derjenigen an Gehalt an Lipodex E. Ebenso entspricht K_2 der Mischschicht dem prozentualen Anteil K_2 von Lipodex E und PS255. Die jeweiligen Anteile verschiedener Wechselwirkungen verhalten sich also additiv.

2.2.3 Vergleich der Racemate von Isofluran und Halodiether B

Der Vergleich der für die Racemate von Isofluran und Halodiether B ermittelten Parameter ist in Tab. 6 dargestellt. In diesem Kapitel sollen die Gemeinsamkeiten der beiden Analyte bei ihrer Wechselwirkung mit Lipodex E untersucht werden.

Tab. 6: Vergleich der für Isofluran und Halodiether B ermittelten Parameter.

	Isofluran	Halodiether B
A	$(3.56 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(2.33 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$
$K_{I,Racemat} [1/\text{ppm}]$	$(1.10 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(7.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$
$K_2 [1/\text{ppm}]$	$(1.63 \pm 0.02) \cdot 10^{-7}$	$(4.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$
$K_{PS255} [1/\text{ppm}]$	$(2.8 \pm 0.04) \cdot 10^{-8}$	$(8.2 \pm 0.08) \cdot 10^{-8}$
K_2/K_{PS255}	5.8 ± 0.15	5.7 ± 0.37

Der direkte Vergleich ist aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindices (Isofluran: $n_{D, 30^\circ\text{C}} = 1.29$ und Halodiether B: $n_{D, 30^\circ\text{C}} = 1.325$) sowie der unterschiedlichen Dampfdrücke nicht sinnvoll. Der Unterschied von A kann durch den Brechungsindexunterschied von Isofluran und Halodiether B erklärt werden. Da Isofluran den kleineren Brechungsindex besitzt, findet bei gleicher Menge an aufgenommenem Analyt eine größere Signalabnahme statt. Der aus der Resonanzwellenlänge bestimmte Brechungsindex von Lipodex E liegt bei $n = 1.42 \pm 0.01$ (siehe Abb. 28). Unter Vernachlässigung der Dispersion kann damit der Volumenbruch des Analyten (Isofluran oder Halodiether B) in Lipodex E nach (33) bestimmt werden. Für Isofluran ergibt sich für den Volumenbruch in Lipodex E $\Phi_4 = (2.75 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ und für Halodiether B ergibt sich

$\Phi_4 = (2.45 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen Analyt und Cyclo-dextrin kann daraus folgendermaßen berechnet werden:

$$x_{\text{stöchiometrisch}} = \frac{\rho_{\text{Analyt}} \cdot M_{\text{LipodexE}} \cdot \Phi_4}{\rho_{\text{LipodexE}} \cdot M_{\text{Analyt}}} \quad (63)$$

Dabei gibt ρ die Dichte und M die Molmasse an. Nach (63) ergibt sich mit $\rho_{\text{Isofluran}} = 1.5$, und der Annahme $\rho_{\text{Halodiether B}} = 1.5$ und $\rho_{\text{Lipodex E}} \leq 1.3$ für Isofluran $x \geq 0.5$ und für Halodiether B $x \geq 0.4$. Aus QMB-Messungen kann das stöchiometrische Verhältnis direkt aus den aufgenommenen Massen bestimmt werden. Für Isofluran wird ein Wert von $x = 0.55$ und für Halodiether B von $x = 0.5$ erhalten [143]. Bei beiden Analyten sind etwa die Hälfte der Cyclodextrinmoleküle an der enantioselektiven Wechselwirkung beteiligt.

Für den Vergleich der Parameter K_2 können, da sich die Brechungsindices von PS255 und Lipodex E nicht stark unterscheiden (was sich aus dem geringen Versatz der Resonanzwellenlänge des Oberflächenplasmons ergibt), die Messungen an PS255 als Referenz herangezogen werden. Der Parameter K_{PS255} gibt dabei die Steigung der Kalibriergeraden an und stellt ein Maß für den Verteilungskoeffizient dar. Der Unterschied der Verteilungskoeffizienten von Isofluran und Halodiether B in PS255 hängt in erster Näherung nur von den unterschiedlichen Dampfdrücken der beiden Substanzen ab. Stellt K_{PS255} ein Maß für die Dampfdruckabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten dar, so ist nach dieser Korrektur die nicht enantioselektive Wechselwirkung der Racemate von Isofluran und Halodiether B etwa gleich. Durch den Vergleich von K_2 mit K_{PS255} wird deutlich, dass die nicht enantioselektive Wechselwirkung beider Substanzen mit Lipodex E größer als mit PS255 ist. Dies kann durch die erhöhte Polarität von Lipodex E gegenüber PS255 erklärt werden.

2.3 Bestimmung der Komplexierungskonstanten der Enantiomere

2.3.1 Halodiether B

Wurde die Komplexierung an definierten Stellen bisher nur als enantioselektiv bezeichnet, so soll in diesem Kapitel gezeigt werden, dass sie tatsächlich enantioselektiv ist. Die Enantiomere von Halodiether B wurden für die vorliegenden Messungen durch präparative GC gewonnen [139]. Daher standen nur wenige mg pro Enantiomer zur Verfügung. Nach (48) sind jedoch die erhaltenen Signalunterschiede für die Enantiomere konzentrationsabhängig und es ist daher notwendig, Kalibrierkurven aufzunehmen. Da man bei der cGC jedoch von unendlicher Verdünnung ausgeht, sind zum Vergleich

mit cGC vor allem kleine Konzentrationen interessant. In Abb. 37 sind die Signale für R- und S- Enantiomer von Halodiether B bei der Messung mit Lipodex E als sensitiver Schicht für Konzentrationen zwischen 0 und 16 ppm dargestellt.

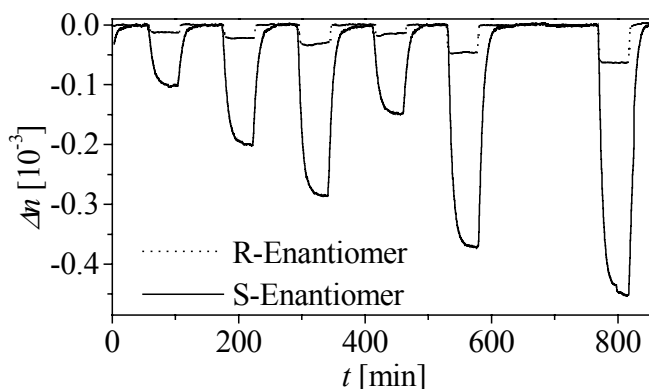


Abb. 37: Änderung des Brechungsindex der Lipodex E-Schicht bei Begasung mit Konzentrationen zwischen 0 und 16 ppm der Enantiomere von Halodiether B.

Für das S-Enantiomer, welches bei der Trennung mit cGC zweiteluierend ist, ergibt sich ein deutlich höheres Signal als für das R-Enantiomer. Die Ansprechzeiten sind sehr lang. Da im Vorversuch für die Ansprechzeiten für racemisches Isofluran mit der gleichen sensitiven Schicht ein akzeptabler Wert erreicht wurde und Halodiether B kaum größer als Isofluran ist, waren diese langen Ansprechzeiten nicht erwartet. Diese Schicht ist also zur sensorischen Bestimmung der Enantiomere von Halodiether B durch die Gleichgewichtssignale nicht geeignet. Eine zeitaufgelöste Messung, wie sie in Kapitel IV.4.2 für die Makrolonschichten vorgeschlagen wird, sollte jedoch eine Bestimmung der Enantiomere von Halodiether B innerhalb einer kurzen Zeit ermöglichen. Da es sich bei Halodiether B jedoch nicht um einen sensorisch interessanten Analyten handelt und bei diesen Untersuchungen der Vergleich mit der cGC im Vordergrund stand, wurden die Gleichgewichtssignale, also die Signale bei Sättigung der sensitiven Schicht mit Analyt bei einer gegebenen Analytkonzentration in der Gasphase, ausgewertet. Die erhaltenen Kalibrierkurven der Enantiomere sind in Abb. 38 gezeigt.

Die Messung wurde mit dem S-Enantiomer dreifach und mit dem R-Enantiomer doppelt durchgeführt. Dabei wurden die Signale für beide Enantiomere im Wechsel aufgenommen um einen Fehler durch eventuelle Veränderungen der Schicht auszuschließen.

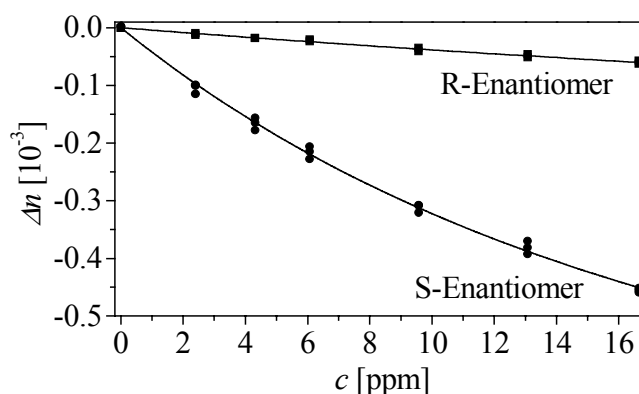


Abb. 38: Kalibrierkurven der Enantiomere von Halodiether B.

Die Parameter $K_{I,E1}$ und $K_{I,E2}$ wurden aus den Kalibrierkurven in Abb. 38 durch eine Anpassung nach (46) bestimmt, wobei A und K_2 konstant gehalten wurden, da sie nur von der Cyclodextrinkonzentration der sensitiven Schicht abhängen und daher für die reine Lipodex E-Schicht beide Enantiomere und das Racemat den gleichen Wert ergeben müssen. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 7 aufgeführt.

Tab. 7: Komplexierungskonstanten der Enantiomere von Halodiether B mit Lipodex E.

	Halodiether B
A	$2.33 \cdot 10^{-3}$
K_2 [1/ppm]	$4.7 \cdot 10^{-7}$
$K_{I,R}$ [1/ppm]	$(8.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
$K_{I,E1}$ [1/ppm]	$(1.42 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$
$K_{I,E2}$ [1/ppm]	$(1.51 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$

Die Summe der Komplexierungskonstanten beider Enantiomere ist mit $1.65 \cdot 10^{-2} \text{ ppm}^{-1}$ etwas größer als die zweifache Komplexierungskonstante des Racemats mit $1.54 \cdot 10^{-2} \text{ ppm}^{-1}$. Wird jedoch die Anpassung zur Bestimmung der Komplexierungskonstante des Racemats über den gleichen Konzentrationsbereich wie bei den Enantiomeren aufgenommen, wie in Tab. 7 aufgeführt, ergibt sich für die zweifache Komplexierungskonstante $1.68 \cdot 10^{-2} \text{ ppm}^{-1}$. Die Komplexierungskonstante des Racemats ist bei dieser Bestimmung größer als bei der Bestimmung, bei der die Anpassung über den ganzen Konzentrationsbereich erfolgt. Diese Abweichung kann dadurch erklärt werden, dass die Fehler bei der Bestimmung der Konzentration nicht berücksichtigt sind. Bei den in Tab. 7 angegebenen Werten geht dabei nur der Fehler bei der Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes bei -25 °C ein, während bei den in Tab. 3 ermittelten Werten die Fehler bei der Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes von drei verschiedenen Temperaturen eingehen.

Durch Division der Signale für S- und R- Enantiomer ergibt sich ein dem Trennfaktor α in der cGC analoger Wert, im Folgenden ebenfalls α genannt. Da für das S-Enantiomer mit zunehmender Konzentration schneller eine Sättigung der Komplezierungsstellen erreicht wird, ergibt sich für den Trennfaktor α ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit und eine Abnahme von α mit größerer Konzentration. Für eine Konzentration von 2 ppm wurde für jeden der entsprechenden (R- bzw. S-Enantiomer) Kalibrierwerte α bestimmt. Damit ergibt sich als Mittelwert für diese Konzentration $\alpha = 9.6 \pm 0.7$.

2.3.2 Isofluran

Für Isofluran standen nur das R-Enantiomer, welches als zweites Enantiomer in der GC eluiert, und das Racemat zur Verfügung. Diese wurden mit Lipodex E und mit PS255 als sensitiver Schicht gemessen. Die Kalibrierpunkte dieser Messungen sind in Abb. 39 dargestellt.

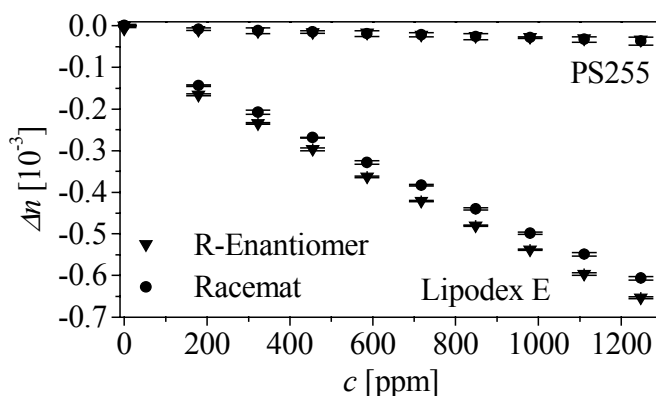


Abb. 39: Kalibrierpunkte von Racemat und R-Enantiomer von Isofluran gemessen mit Lipodex E und PS255.

Ein Unterschied der Kalibrierpunkte des R-Enantiomers und des Racemats bei der Messung mit PS255 ist nicht erkennbar. Der Unterschied der Kalibrierpunkte des R-Enantiomers und des Racemats bei der Messung mit Lipodex E ist nicht sehr groß, aber dennoch deutlich größer als die Standardabweichungen der dreifachen Messung jeder Konzentration. In Tab. 8 sind die Komplexierungskonstanten der Enantiomere von Isofluran angegeben. Die Bestimmung der Komplexierungskonstante des Racemats stimmt in diesem Fall mit dem in Tab. 4 bestimmten Wert überein, da die Konzentrationen aus tabellierten Antoine-Konstanten bestimmt wurden. Die Komplexierungskonstante für das S-Enantiomer wurde aus derjenigen des Racemats und des R-Enantiomers nach $K_{I,S-Enantiomer} = 2 * K_{I,Racemat} - K_{I,R-Enantiomer}$ berechnet.

Tab. 8: Komplexierungskonstanten der Enantiomere von Isofluran mit Lipodex E.

	Isofluran
A	$3.56 \cdot 10^{-3}$
K_2 [1/ppm]	$1.63 \cdot 10^{-7}$
$K_{I,R}$ [1/ppm]	$(1.093 \pm 0.035) \cdot 10^{-4}$
$K_{I,E2}$ [1/ppm]	$(1.263 \pm 0.046) \cdot 10^{-4}$
$K_{I,E1}^{ber.}$ [1/ppm]	$(9.16 \pm 0.67) \cdot 10^{-5}$

Aus den daraus nach (44) bis (46) berechneten Kalibrierpunkten des S-Enantiomers und den Kalibrierpunkten des R-Enantiomers aus Abb. 39, sowie den Kalibrierpunkten beider Enantiomere bei der Messung mit PS255, können durch Division der Signale die α -Werte bestimmt werden. Die Konzentrationsabhängigkeit dieser Trennfaktoren ist in Abb. 40 dargestellt.

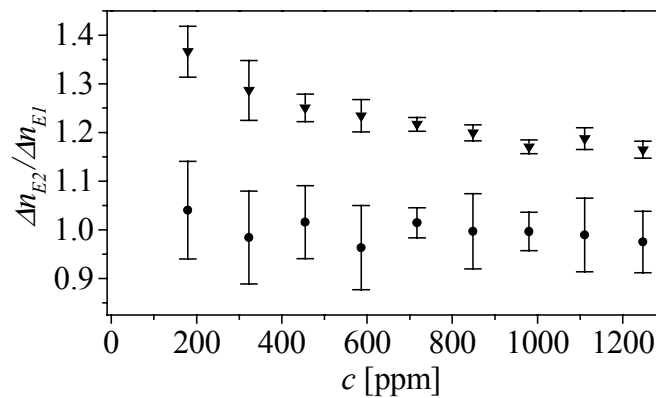


Abb. 40: Bestimmung des Trennfaktors für die einzelnen Kalibrierpunkte von Abb. 39.

Für das achirale PS255 schwanken die Werte um 1, wobei die Fehler aufgrund der insgesamt sehr kleinen Signale sehr groß sind. Bei der Bestimmung mit Lipodex E hingegen ist die Abnahme der α -Werte mit zunehmender Konzentration deutlich zu sehen. Auch in diesem Fall sind die Fehler groß; nicht zuletzt da die Werte nicht aus den Kalibrierpunkten beider Enantiomere, sondern nur eines Enantiomers und des Racemats bestimmt wurden. Dennoch ist auch in diesem Fall, bei dem sich die Komplexierungskonstanten zwischen dem R-Enantiomer und dem Racemat nur um 16 % unterscheiden, was aus Tab. 8 ersichtlich ist, eine Unterscheidung bei kleinen Konzentrationen möglich.

2.4 Vergleich der Ergebnisse mit cGC

Da der durch SPR (durch den Unterschied der Signalhöhen) bestimmte Trennfaktor α eine konzentrationsabhängige Größe ist, ist er zum Vergleich mit dem aus cGC-Messungen bestimmten Trennfaktor nicht geeignet. Zum Vergleich der Ergebnisse von SPR und cGC wird daher die Differenz der freien Enthalpie beider Enantiomere bei der Komplexierung mit Lipodex E herangezogen. Aus dem Verhältnis der Komplexierungskonstanten für das zweit- und erstelueierende Enantiomer lässt sich $\Delta_{E2,E1}(\Delta G)$ bestimmen.

$$\Delta_{E2,E1}(\Delta G) = -RT \ln \left(\frac{K_{1,E2}}{K_{1,E1}} \right) \quad (64)$$

Die Werte von $\Delta_{E2,E1}(\Delta G)$ für SPP und cGC, sowie die mit α_{GC} vergleichbaren Werte $K_{1,E2}/K_{1,E1}$ und $(K_{1,E2} * A + K_2)/(K_{1,E1} * A + K_2)$ der SPR-Messung sind in Tab. 9 aufgeführt.

Tab. 9: Vergleich der erhaltenen Konstanten für SPR und cGC-Messungen.

	Halodiether B	Isofluran
$K_{1,E2}/K_{1,E1}$	10.6 ± 0.3	1.39 ± 0.1
$\Delta_{E2,E1}(\Delta G)_{SPR} [kJ/mol]$	-5.9 ± 0.1	-0.83 ± 0.18
$\Delta_{E2,E1}(\Delta G)_{GC} [kJ/mol]$	-5.7 ± 0.1	-0.88
$(K_{1,E2} * A + K_2)/(K_{1,E1} * A + K_2)$	9.4 ± 0.3	1.26 ± 0.1
α_{GC} , 30 % Selektor in Polysiloxan	9.7	1.34

Aufgrund der geringeren Signalunterschiede sind die Fehler bei der Bestimmung der Konstanten für Isofluran größer und der Vergleich mit der cGC zeigt innerhalb der Messfehler eine Übereinstimmung.

Für Halodiether B wurde in der cGC der Trennfaktor bei 30 °C zu $\alpha = 9.7$ bestimmt [97]. Allerdings wurde dieser Trennfaktor mit einer Mischphase Lipodex E/PS255 (30/70) erzielt. Er enthält Anteile aus nicht enantioselektiven Wechselwirkungen von Lipodex E und PS255. Berücksichtigt man für SPR die nicht enantioselektive Wechselwirkung von Lipodex E, $(K_{1,E2} * A + K_2)/(K_{1,E1} * A + K_2)$, so ist der Wert kleiner als α_{GC} , da die nicht enantioselektive Wechselwirkung von Lipodex E größer ist als die von PS255 und die Bestimmung mit SPR an der reinen Lipodex E-Schicht vorgenommen wurde. Bei der Division der Komplexierungskonstanten der beiden Enantiomere mit Lipodex E $K_{1,E2}/K_{1,E1}$, wird ausschließlich die enantioselektive Wechselwirkung berücksichtigt und der Wert ist größer als α_{GC} . Bei der Verwendung der gleichen Mischphase Lipodex E/PS255 (30/70) als sensitive Schicht für SPR sollten sich die gleichen Werte ergeben.

Der Vergleich des mit SPR ermittelten Wertes von $\Delta_{E2,E1}(\Delta G)$ mit dem aus der cGC ermittelten Wert zeigt eine geringfügige Abweichung. Berücksichtigt man die Fehler bei der Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks von Halodiether B, so liegt diese Abweichung jedoch im Bereich des Messfehlers. Dennoch ist die Abweichung von $\Delta_{E2,E1}(\Delta G)_{SPR}$ auch anders zu erklären. Bei der chromatographischen Bestimmung wird die unspezifische Wechselwirkung durch eine Vergleichssäule, die nur das Polysiloxan enthält, unterdrückt. Die chromatographische Trennung findet hingegen auf einer Säule mit einem geringen Anteil Cyclodextrin (5 % - 10 %) statt. Trotz des geringen Anteils steigt dadurch die nicht enantioselektive Wechselwirkung, was bei der Referenzierung nicht berücksichtigt ist. Daher sollten bei der SPR-Messung, bei der eine vollständige Eliminierung der nicht enantioselektiven Wechselwirkung bei der Auswertung durch die Trennung beider Anteile der Wechselwirkung stattfindet, geringfügig höhere $\Delta_{E2,E1}(\Delta G)_{SPR}$ -Werte bestimmt werden.

An dieser Stelle soll daher auch angemerkt werden, dass nicht nur, wie in [100] dargestellt, bei der Bestimmung der $\Delta_{E2,E1}(\Delta G)_{cGC}$ -Werte durch die Messung von in Polysiloxan gelöstem Cyclodextrin eine Referenzierung nötig ist. Tatsächlich ist die nicht enantioselektive Wechselwirkung in der reinen Cyclodextrinphase noch höher, so dass in diesem Fall direkt aus dem Trennfaktor statt aus den Retentionsinkrementen bestimmte $\Delta_{E2,E1}(\Delta G)_{cGC}$ -Werte noch weiter vom tatsächlichen Wert abweichen.

2.5 Zusammenfassung von Kapitel IV2

In diesem Kapitel konnte ein für massensensitive Sensoren aufgestelltes Modell, bei dem die Wechselwirkung zwischen chiralem Analyt und Lipodex E als sensitiver Schicht in einen enantioselektiven und einen nicht enantioselektiven Anteil unterschieden wird, anhand der Racemate und Enantiomere von Halodiether B und Isofluran bestätigt werden. Die Abhängigkeit der Signale von der Analytkonzentration kann dabei für die enantioselektive Wechselwirkung über eine Funktion nach Langmuir und für die nicht enantioselektive Wechselwirkung über eine Gerade beschrieben werden. Für das in der cGC zweiteluierende Enantiomer von Halodiether B konnte mit Lipodex E als sensitiver Schicht ein bis zu neunfach höheres Signal als für das in der cGC erstelueierende Enantiomer erreicht werden. Da die enantioselektive Komplexierung einer Funktion nach Langmuir folgt und für beide Enantiomere die gleiche Anzahl an Komplexierungsplätzen zur Verfügung steht, nehmen die Signalunterschiede zwischen den Enantiomeren mit steigender Konzentration ab. Das beste Maß für die Beschreibung der Enantioselektivität ist daher die Differenz der freien Komplexierungsenthalpie beider Enanti-

omere, die aus deren Komplexierungskonstanten berechnet werden kann. Da die Differenz der freien Enthalpie für die Enantiomere von Halodiether B $\Delta_{E2,E1}\Delta G = -5.9$ kJ/mol ergibt, steht sie in guter Übereinstimmung mit dem mit cGC bestimmten Wert von $\Delta_{E2,E1}\Delta G = -5.7$ kJ/mol. Der Vorteil bei der Bestimmung dieser Kenngröße mit SPR liegt darin, dass keine Referenzschicht verwendet werden muss. Nachteilig wirkt sich dagegen aus, dass die Enantiomere getrennt vorliegen müssen. Auch für die Enantiomere von Isofluran konnte die Differenz der freien Komplexierungsenthalpie bestimmt werden, obwohl die Enantioselektivität in diesem Fall viel geringer ist. Die Komplexierungskonstanten beider Enantiomere sind jedoch für Analyten in der Gasphase hoch, weshalb sich für beide Enantiomere von Isofluran eine kleine Nachweisgrenze ergibt. Damit wäre eine sensorische Kontrolle und eine erhöhte Sicherheit bei der Applikation von Isofluran als Inhalationsanästhetikum möglich.

3 Flüssigkristalle

Die prinzipielle Eignung nematischer Flüssigkristalle als sensitive Schichten brechungsindexsensitiver Methoden, wie Gitterkoppler, Mach-Zehnder-Interferometrie und SPR wurde in den Arbeiten [144] und [27] bereits gezeigt. Besonderer Wert wurde dabei auf die große Änderung des Brechungsindex am Phasenübergang zwischen nematischer und isotroper Phase gelegt. Auf diesen Arbeiten aufbauend soll daher im vorliegenden Kapitel ein besseres Verständnis für den Phasenübergang zwischen nematischer und isotroper Phase und dessen Beeinflussung durch verschiedene Analyte sowie die Messtemperatur gewonnen werden. Als weiterer Punkt soll untersucht werden, wie sich die Störung der Ordnung des homogen planar orientierten Flüssigkristalls in der nematischen Phase beeinflussen und sensorisch nutzen lässt.

3.1 Phasenübergang

Wie in Kapitel II3.3.2 beschrieben, ändert sich der Brechungsindex nematischer Flüssigkristalle am Phasenübergang vom nematischen zum isotropen Zustand sprunghaft. Der ordentliche und der außerordentliche Brechungsindex können bei homöotroper Orientierung des Flüssigkristalls, die in diesem Fall mit Lecithin als Orientierungsschicht erreicht wurde, mit dem Abbé-Refraktometer gemessen werden. In Abb. 41 ist diese Messung für die Flüssigkristalle PYP und K18 dargestellt.

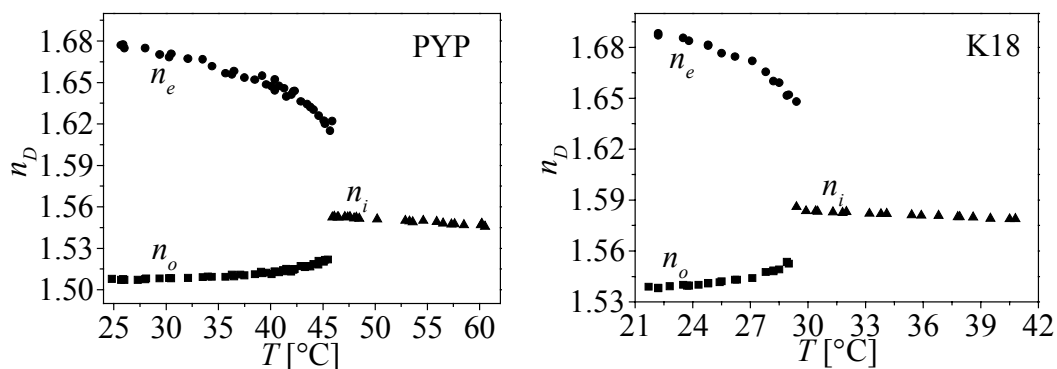


Abb. 41: Brechungsindices n_D der nematischen Mischung PYP (links) und des nematischen Flüssigkristalls K18 (rechts).

Für beide Flüssigkristalle wird die Abnahme des außerordentlichen Brechungsindex und die Zunahme des ordentlichen Brechungsindex mit zunehmender Temperatur gemessen, was einer Abnahme der Ordnung des Flüssigkristalls entspricht. Bei einer bestimmten Temperatur, am Klärpunkt, wird nur noch ein Brechungsindex bestimmt. Für die PYP-

Mischung wird der Klärpunkt bei $T_{NI} = 46 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt und für den Flüssigkristall K18 bei $T_{NI} = 29 \text{ }^\circ\text{C}$.

Da Lecithin als Orientierungsschicht nicht sehr stabil ist, und die Ordnung nur wenige Stunden beibehalten wird, wurde für die SPR-Messung ein Polyimid zur homogen planaren Orientierung des Flüssigkristalls verwendet. Dadurch wird hauptsächlich dessen ordentlicher Brechungsindex bestimmt. In Abb. 42 links ist die Resonanzwellenlänge bei Verwendung einer homogen planar orientierten PYP-Schicht in Abhängigkeit der Messtemperatur dargestellt.

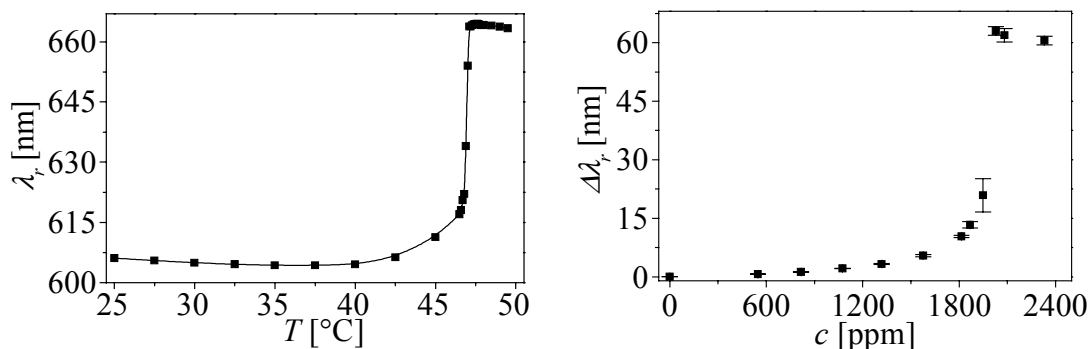


Abb. 42: Links: Temperaturabhängigkeit der Resonanzwellenlänge bei Verwendung einer PYP-Schicht. Rechts: Kalibrierkurve von meta-Xylol bei Verwendung einer PYP-Schicht bei einer Messtemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

In Abb. 42 ist die Zunahme des Brechungsindex am Klärpunkt deutlich zu erkennen. Nach (60) beträgt sie zwischen $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $47 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta n = 0.018$. Diese Änderung des Brechungsindex liegt unterhalb derjenigen des ordentlichen Brechungsindex, die mit dem Abbé-Refraktometer bestimmt wurde. Allerdings ist der Neigungswinkel der Flüssigkristallmoleküle gegenüber der Oberfläche des Prismas nicht bekannt und die Polyimidschicht, die wesentlich dicker als die Lecithinschicht ist, wird ebenfalls gemessen. Bei Verwendung einer 20 nm dicken Polyimidschicht hat nach (6) und (10) die Intensität des evaneszenten Feldes in Abhängigkeit der Wellenlänge nach Durchstrahlen des Polyimids zu mehr als 20 % abgenommen. Es ist daher wichtig, möglichst dünne Polyimidschichten zu verwenden. Bei Temperaturen oberhalb des Klärpunkts sinkt der Brechungsindex mit zunehmender Temperatur wie es für das isotrope Medium zu erwarten ist. Unterhalb von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ sinkt der Brechungsindex mit zunehmender Temperatur zunächst, bis er dann bei weiterer Temperaturerhöhung durch die zunehmende Störung der Ordnung wieder zunimmt. Diese qualitative Abweichung vom Verhalten des ordentlichen Brechungsindex in Abb. 41 kann durch die Orientierungsschicht, deren Brechungsindex bei Temperaturerhöhung abnimmt und die Abnahme der Dichte des Flüssigkristalls, erklärt werden. Durch die SPR-Messung wird eine Überlagerung der ver-

schiedenen Effekte bestimmt. Außerdem hat nach (6) und (10) mit zunehmender Resonanzwellenlänge die Dielektrizitätskonstante des Flüssigkristalls gegenüber derjenigen des Polyimids einen größeren Einfluss auf die Resonanzwellenlänge. Durch die SPR-Messung wird der Klärpunkt zu $T_{NI} = 47 \text{ °C}$ bestimmt. Wie in Kapitel II3.3.3 zitiert, ist es nicht ungewöhnlich, wenn die Bestimmung des Klärpunkts mit verschiedenen Methoden unterschiedliche Werte liefert. Das kann an der unterschiedlichen Orientierungsschicht liegen. Im vorliegenden Fall ist es jedoch wahrscheinlich, dass die tatsächliche Messtemperatur der SPR-Messung aufgrund langer Schlauchwege vom Thermostaten zum Prisma etwas unter dem angegebenen, eingestellten Wert liegt.

In Abb. 42 rechts ist die Verschiebung der Resonanzwellenlänge mit Zunahme der Konzentration an meta-Xylol bei einer Messtemperatur von 25 °C gezeigt. Bei jeder Konzentration wurde die Resonanzwellenlänge bei Gleichgewichtseinstellung des Analyten zwischen Gasphase und sensitiver Schicht dreimal bestimmt und davon die Resonanzwellenlänge ohne Analyteinwirkung abgezogen. Es ergibt sich ein zur Temperaturerhöhung analoges Bild. Zunächst nimmt der Brechungsindex durch die Störung der Ordnung kontinuierlich zu, bis er am Klärpunkt sprunghaft ansteigt, um dann mit weiterer Zunahme der Konzentration durch die Mischung mit meta-Xylol wieder zu sinken, da der Brechungsindex von meta-Xylol mit $n_D = 1.4958$ unter dem des Flüssigkristalls liegt. Die Verschiebung der Resonanzwellenlänge am Phasenübergang liegt in der gleichen Größenordnung wie bei der Erhöhung der Temperatur.

Für eine genaue Betrachtung des Phasenübergangs ist in Abb. 43 die Änderung des Oberflächenplasmons, d.h. das Verhältnis der Reflektivität des parallel polarisierten Lichts zu der des senkrecht polarisierten Lichts, dargestellt. Aufgrund der größeren Verschiebung der Resonanzwellenlänge (siehe (60)) mit Zunahme des Brechungsindex der sensitiven Schicht bei größeren Wellenlängen, wurde für diese Messung der Einstrahlwinkel verkleinert und somit die Resonanzwellenlänge erhöht. Wie im experimentellen Teil beschrieben, verringert sich der Hub des detektierten Signals, da der Polarisationsgrad des verwendeten Linearpolarisators oberhalb 720 nm stark abnimmt.

Bis zu einer Konzentration von 1830 ppm verschiebt sich die Resonanzwellenlänge des Oberflächenplasmons zu höheren Wellenlängen, was der Störung der Ordnung des homogen planar orientierten Flüssigkristalls durch meta-Xylol entspricht. Oberhalb von 2040 ppm wird sie mit weiterer Zunahme der Konzentration zu kürzeren Wellenlängen verschoben, da der Brechungsindex von meta-Xylol kleiner als der des Flüssigkristalls ist.

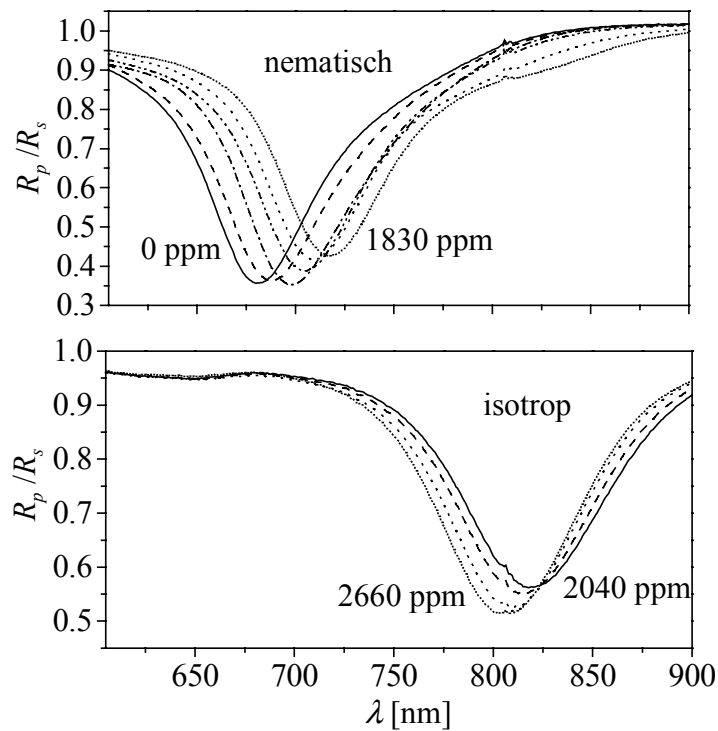


Abb. 43: Veränderung der Resonanzwellenlänge des Oberflächenplasmons bei zunehmender meta-Xylolkonzentration gemessen bei Raumtemperatur.

Der interessante Bereich liegt allerdings bei den Konzentrationen in der Nähe des Phasenübergangs und ist in Abb. 44 dargestellt.

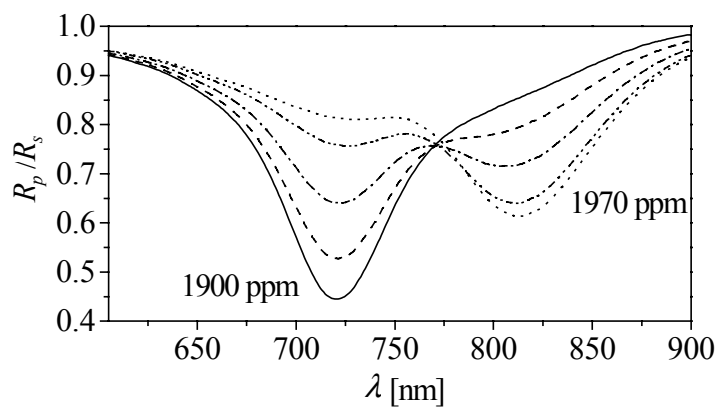


Abb. 44: Veränderung der Oberflächenplasmonen bei Erhöhung der meta-Xylolkonzentration von 1900 ppm auf 1970 ppm gemessen bei Raumtemperatur.

Bei 1900 ppm wird ein Oberflächenplasmon detektiert, dessen Resonanzwellenlänge der nematischen Phase zugeordnet wird. Bei der Erhöhung der Konzentration auf 1970 ppm wird bei größerer Wellenlänge ein zweites Oberflächenplasmon detektiert, das der isotropen Phase zugeordnet wird. Dessen Intensität nimmt zu, während die Intensität des

Plasmons, das zur nematischen Phase gehört, abnimmt. Bei 1970 ppm ist das der nematischen Phase zugeordnete Plasmon fast verschwunden. Diese gleichzeitige Detektion beider Oberflächenplasmonen ist nur möglich, wenn die nematische und die isotrope Phase lateral getrennt sind. Bei vollständiger Durchmischung beider Phasen würde nur eine Resonanzwellenlänge, die dem mittleren Brechungsindex entspricht, detektiert. Nach (13) beträgt die laterale Dämpfung des Oberflächenplasmons $75 \mu\text{m}$. Dies gilt für eine Resonanzwellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$, bei einem Realteil der Dielektrizitätskonstante von Silber $\epsilon_{re} = -31$, einem Imaginärteil $\epsilon_i = 0.39$ und einem Brechungsindex des Flüssigkristalls von $n = 1.55$. Da die metastabilen Tropfen einer überhitzten nematischen Phase nach der Theorie von Landau und deGennes wesentlich kleiner sind [104], [41], und bei weiterem Anwachsen in die isotrope Phase übergehen, kann die parallele Detektion der Resonanzwellenlängen beider Phasen durch Inhomogenitäten der Schicht, die jeweils ihren eigenen Klärpunkt besitzen und von denen die Ausbreitung der isotropen Phase fortschreitet, erklärt werden. Es handelt sich daher trotz des gleichzeitigen Auftretens beider Phasen um einen Phasenübergang 1. Ordnung, da die Änderung für jeden Bereich des Flüssigkristalls sprunghaft ist.

3.2 *ATR-IR-Spektroskopie*

Auch für die Interpretation der ATR-IR-Spektren, ist die Kenntnis der Testtiefe erforderlich. Nach (27) beträgt diese 760 nm bzw. 332 nm bei 1400 cm^{-1} bzw. 3200 cm^{-1} , bei einem Einstrahlwinkel von 60° , mit dem Brechungsindex des ATR-Kristalls $n_1 = 3.4393$ und der Annahme für den Brechungsindex des Flüssigkristalls $n_2 = 1.5$. Bei einem Einstrahlwinkel von 45° erhöht sich die Testtiefe auf 1021 nm bzw. 447 nm . Die Schichtdicke von PYP auf dem ATR-Kristall wurde durch eine RfS-Messung mit einer mit den gleichen Parametern aufgetragenen Schicht auf einem Interferenztransducer statt des ATR-Kristalls bestimmt. Die Berechnung der Schichtdicke nach (19) ergibt eine Schichtdicke von 3800 nm . Damit ragt die dreifache Testtiefe im Messbereich zwischen 1400 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} nicht über die Schicht hinaus.

In Abb. 45 ist das ATR-IR-Spektrum der homogen planar orientierten Mischung PYP bei 25°C dargestellt. Die Banden bei 1584 cm^{-1} und 1608 cm^{-1} können den Ringschwingungen der aromatischen Ringe zugeordnet werden. Die Banden bei 2756 cm^{-1} , 2928 cm^{-1} und 2955 cm^{-1} werden den C-H-Streckschwingungen der Alkylgruppen und die Banden bei 2770 cm^{-1} und 2995 cm^{-1} den C-H-Streckschwingungen der aromatischen Ringe zugeordnet.

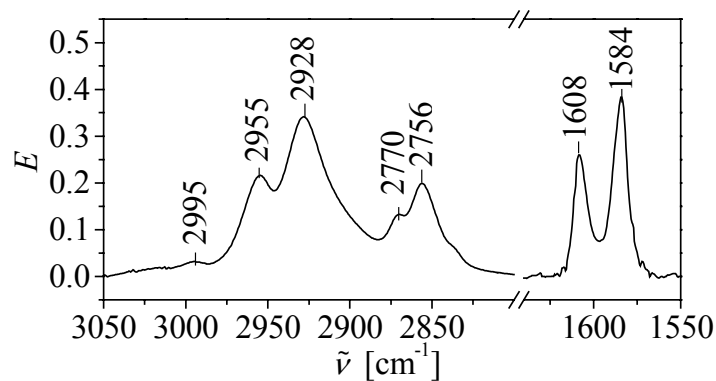


Abb. 45: ATR-IR-Spektrum der homogen planar orientierten nematischen Mischung PYP bei 25 °C.

In Abb. 46 und Abb. 47 ist die Änderung der Extinktion mit der Aufnahme von Benzol aus der Gasphase bei 25 °C dargestellt. Die Konzentration liegt in äquidistanten Abständen zwischen 0 und 30 Prozent des relativen Sättigungsdampfdrucks bei dieser Temperatur.

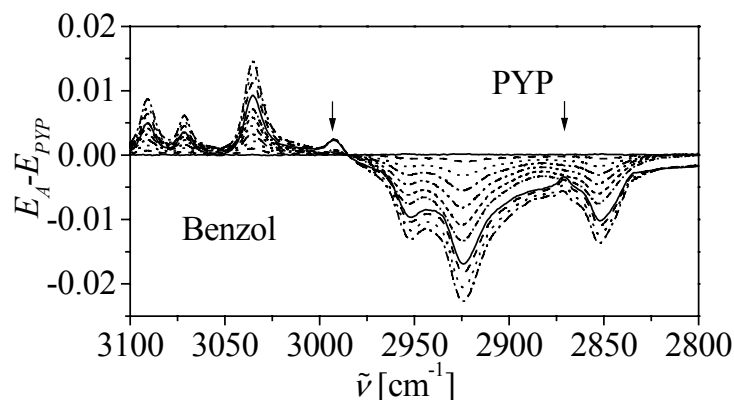


Abb. 46: Änderung der Extinktion von PYP und Benzol mit Benzolaufnahme bei 25 °C. Die C-H-Streckschwingungen der Ringe von PYP sind mit Pfeilen markiert.

In Abb. 46 ist die Zunahme der C-H-Banden des Benzols und die gleichzeitige Abnahme der Banden der C-H-Streckschwingungen der Alkylgruppen der Flüssigkristalle zu erkennen. Der Flüssigkristall wird durch die Aufnahme des Benzols aus dem Evaneszenzfeld verdrängt. Nach dem Phasenübergang in die isotrope Phase (ab einer Konzentration von 17 %) ist jedoch die Zunahme der Banden der C-H-Streckschwingungen der Ringe von PYP zu erkennen. Noch deutlicher ist die Zunahme der Banden der Ringschwingungen der Flüssigkristallmoleküle in Abb. 47 sichtbar. In beiden Fällen beruht die Zunahme der Extinktion auf der Abnahme der Ordnung der flüssigkristallinen Mo-

leküle. Die Bande der C-C-Ringschwingung des Benzols bei 1480 cm^{-1} nimmt, wie in Abb. 47 sichtbar, am Phasenübergang ebenfalls stärker zu.

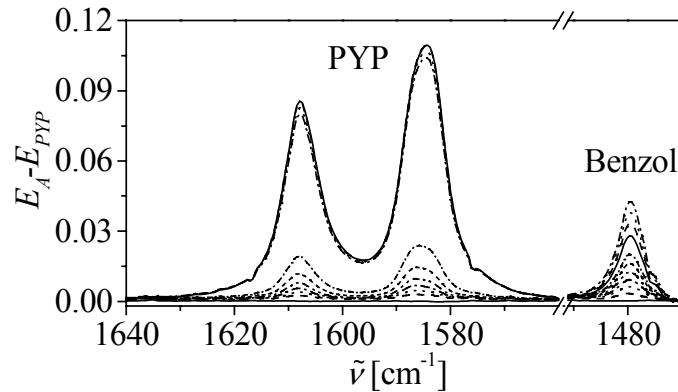


Abb. 47: Änderung der Extinktion von PYP und Benzol mit Benzolaufnahme bei 25 °C .

In Abb. 48 ist die Änderung der Extinktion bei der Aufnahme von Benzol gegen dessen Konzentration aufgetragen.

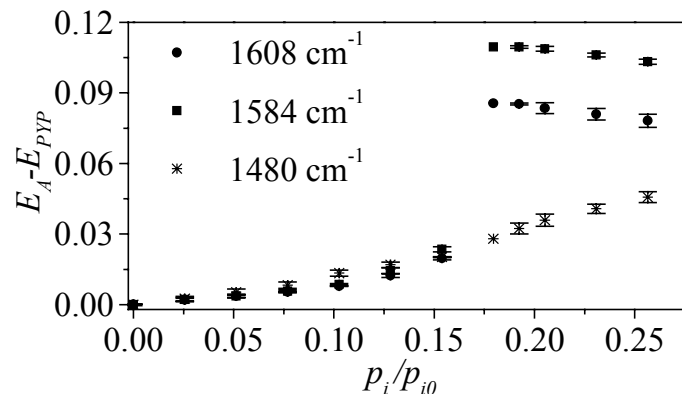


Abb. 48: Zunahme der Extinktion bei Begasung der PYP-Schicht mit benzolhaltiger Luft verschiedener Konzentrationen bei 25 °C .

Bei den beiden Ringschwingungen der Flüssigkristalle ist bei kleinen Benzolkonzentrationen eine geringe Zunahme der Extinktion durch die Störung der Ordnung und bei großen Benzolkonzentrationen eine starke Zunahme der Extinktion durch die vollkommene Aufhebung der Ordnung am Klärpunkt zu erkennen. Oberhalb des Klärpunkts ist mit steigender Benzolkonzentration die Verdrängung des Flüssigkristalls durch das Benzol in einer Abnahme der Banden zu erkennen. Auch die Ringschwingung des Benzols nimmt nach dem Phasenübergang stärker zu als zuvor. Diese Zunahme kann jedoch sowohl von einer Aufhebung der Orientierung des Benzols im Flüssigkristall kommen, als auch durch die Zunahme des Verteilungskoeffizienten in der isotropen Phase.

3.3 Ansprechzeit, Reversibilität und Stabilität

Zu den wichtigsten Eigenschaften chemischer Sensoren gehören Ansprechzeit, Reversibilität und Stabilität der sensitiven Schicht. In Abb. 49 ist daher die zeitaufgelöste Verschiebung der Resonanzwellenlänge bei abwechselnder Exposition von PYP zu synthetischer Luft und toluolhaltiger synthetischer Luft verschiedener Konzentrationen bis zu einem relativen Sättigungsdampfdruck von 25 % Toluol bei 25 °C Messtemperatur dargestellt. Die ersten zehn Konzentrationen wurden in zufälliger Reihenfolge gemessen und dann zweimal wiederholt. Die Ansprechzeit ist sehr schnell und die Analytaufnahme auch bei hoher Analytkonzentration reversibel. Selbst nach einem Phasenübergang in die isotrope Phase findet nach Ende der Analytexposition eine schnelle Rückkehr des Signals zur Basislinie statt. Die Drift beträgt 250 pm/h; das entspricht 0.4 % des maximalen Signals.

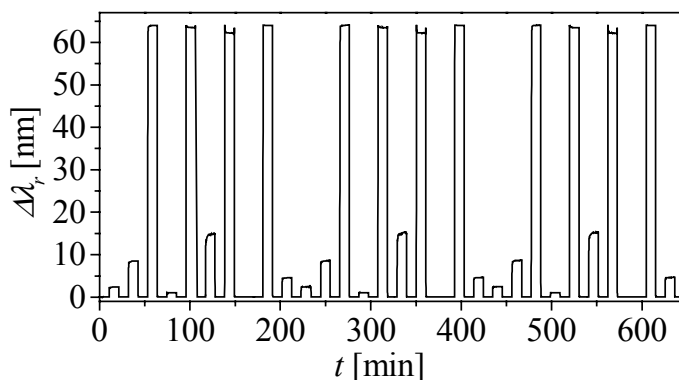


Abb. 49: Verschiebung der Resonanzwellenlänge bei abwechselnder Exposition von PYP zu synthetischer Luft und toluolhaltiger synthetischer Luft bis zu einem relativen Sättigungsdampfdruck von 25 % bei 25 °C.

In Abb. 50 ist die zeitaufgelöste Verschiebung der Resonanzwellenlänge bei abwechselnder Exposition von K18 zu synthetischer Luft und meta-xylolhaltiger synthetischer Luft bis zu einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.7 % meta-Xylol bei 28.3 °C Messtemperatur dargestellt. Diese Messtemperatur liegt weniger als 1 °C unterhalb des Klärpunktes. Auch in diesem Fall ist die Analytaufnahme reversibel. Die Drift beträgt durchschnittlich 200 pm/h, wobei sich die Richtung häufig ändert. Da die Resonanzwellenlänge temperaturabhängig ist, kann diese Drift und ihre Richtungsänderung mit kleineren Schwankungen der Messtemperatur erklärt werden.

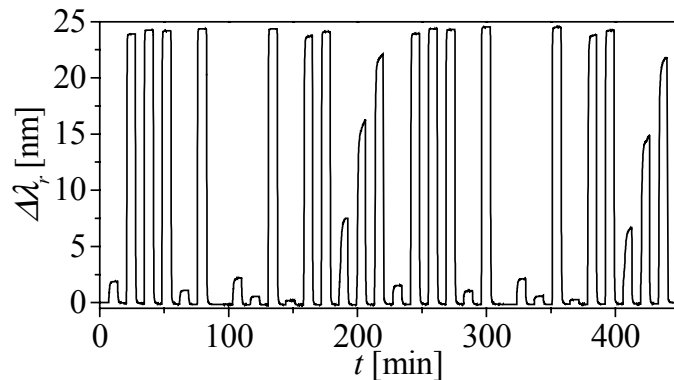


Abb. 50: Zeitaufgelöste Messung von meta-Xylol bis zu einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.7 % bei 28.3 °C mit K18.

Aus Abb. 51 wird aus der mit PYP gemessenen Kalibrierkurve von meta-Xylol die Reproduzierbarkeit der Messung deutlich. Die Fehlerbalken geben dabei die Standardabweichung der dreifachen Messung an. Die Stabilität der Schicht wurde durch die Aufnahme einer Kalibrierkurve direkt nach dem Einbau des Prismas in die Messapparatur und den Vergleich dieser Messung mit einer nach 10 Tagen erfolgten Messung der gleichen Kalibrierung geprüft. Dabei weichen die Kalibrierpunkte geringfügig voneinander ab. Vor allem tritt der Phasenübergang bei einer niedrigeren Konzentration auf. Daher wurden die sensitiven Schichten nicht länger als 10 Tage verwendet. Die Polyimidschicht lässt sich dann noch einmal durch Abspülen der alten Flüssigkristallschicht und erneutes Aufschleudern einer neuen Schicht wiederverwenden. Diese Schichten zeigen erneut das gleiche Signalverhalten, wie die erste Schicht zu Beginn der Messung.

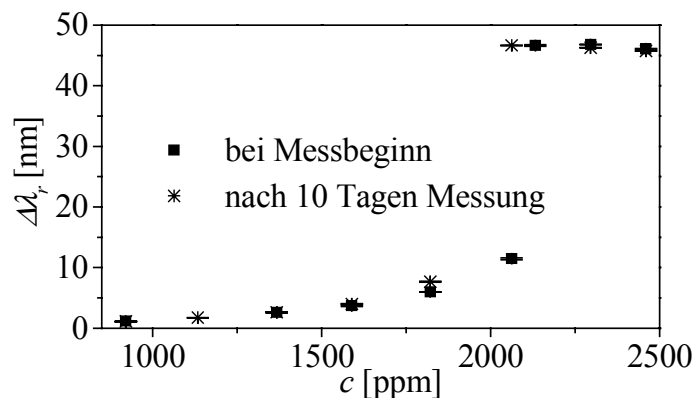


Abb. 51: Kalibrierkurven von meta-Xylol bei 25 °C mit PYP als sensibler Schicht gemessen.

Wird jedoch ein neues Schichtsystem aufgebracht, so ergeben sich meist kleine Unterschiede in der Signalthöhe, die durch eine unterschiedliche Schichtdicke der Polyimidschicht hervorgerufen sein können. Daher werden nur Messkurven, die mit einer Schicht

aufgenommen wurden, direkt verglichen. Da die Konzentrationsabhängigkeit des Phasenübergangs nicht von der Signalhöhe abhängt, kann diese auch zwischen Messungen, die mit unterschiedlichen Schichten durchgeführt wurden, verglichen werden. Die Einschränkung liegt dann bei verschiedenen Chargen flüssigkristalliner Mischungen, da bei diesen der Klärpunkt ebenfalls verschieden sein kann.

3.4 Einfluss von Klärpunkt und Messtemperatur

Wie bereits in [144] gezeigt werden konnte, tritt bei Flüssigkristallen mit einem niedrigeren Klärpunkt der Phasenübergang bei der gleichen Messtemperatur bei geringerer Analytkonzentration auf und sie zeigen daher eine größere Sensitivität. Nach Abb. 10 entspricht die gleiche Messtemperatur einer höheren reduzierten Temperatur und die geringere Analytkonzentration zum Erreichen des Phasenübergangs wird bei gleichem oder ähnlichem Verteilungskoeffizient des Analyten in beiden Flüssigkristallen verständlich. Eine Erhöhung der Messtemperatur, und damit ebenfalls eine Erhöhung der reduzierten Temperatur, sollte daher ebenfalls eine Erhöhung der Sensitivität und eine Erniedrigung der zum Phasenübergang nötigen Analytkonzentration bewirken.

3.4.1 Einfluss der Messtemperatur

In Abb. 52 sind die mit PYP aufgenommenen Kalibrierkurven von meta-Xylol bei verschiedenen Messtemperaturen dargestellt. Dazu wurde die sensitive Schicht abwechselnd mit synthetischer Luft und meta-xylohaltiger synthetischer Luft unterschiedlicher Konzentration begast. Jede Konzentration wurde dreimal in ungeordneter Reihenfolge gemessen. Die Verschiebung der Resonanzwellenlänge zwischen reiner synthetischer Luft und nach 7 min Analyteinwirkung wird als Kalibrierpunkt aufgetragen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der dreifachen Messung an. Wie erwartet sinkt die für den Phasenübergang benötigte Konzentration mit steigender Messtemperatur. Die Signalhöhe am Phasenübergang nimmt ab, da die sensitive Schicht bereits durch die höhere Temperatur ohne Analyteinfluss eine geringere Ordnung und damit einen höheren Brechungsindex senkrecht zur Oberfläche des Transducers besitzt. Wie in Abb. 41 ersichtlich, nimmt damit der Brechungsindexunterschied zwischen nematischer und isotroper Phase ab. Unterhalb des Klärpunkts nimmt die Sensitivität, solange der Phasenübergang durch die Analytkonzentration noch nicht erreicht ist, mit steigender Messtemperatur erheblich zu. Liegt die Messtemperatur über dem Klärpunkt, ergibt sich eine Kalibriergerade, die durch die Mischung des isotropen Mediums mit dem Analyt entsteht.

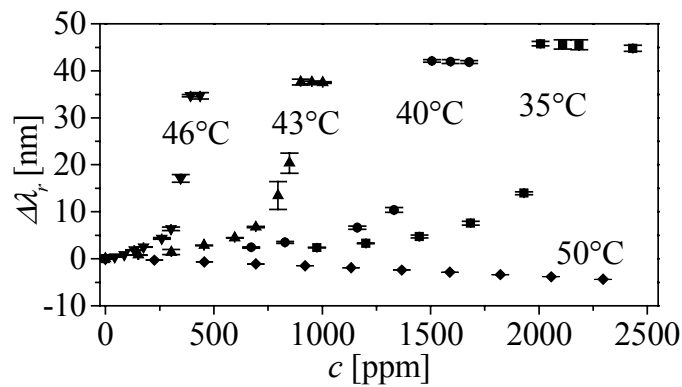


Abb. 52: Kalibrierkurven von meta-Xylol gemessen mit PYP bei unterschiedlichen Temperaturen.

Diese ungewöhnliche Zunahme der Sensitivität mit steigender Messtemperatur soll durch den Vergleich mit den Kalibrierkurven von meta-Xylol, die mit dem Polysiloxan SE30 als sensitiver Schicht aufgenommen wurden und in Abb. 53 dargestellt sind, verdeutlicht werden. Da der Verteilungskoeffizient mit zunehmender Messtemperatur deutlich abnimmt, nimmt bei isotropen sensitiven Schichten die Sensitivität mit zunehmender Messtemperatur ebenso deutlich ab. Da sich bei der flüssigkristallinen sensitiven Schicht die Effekte durch die Störung der Ordnung und der damit verbundenen Brechungsindexerhöhung und die Mischung mit der damit verbundenen Brechungsindexerniedrigung gegenseitig entgegenwirken, trägt die Erniedrigung des Verteilungskoeffizients, bei gleichzeitiger Erhöhung der Störung, sogar noch weiter zur Steigerung der Sensitivität bei.

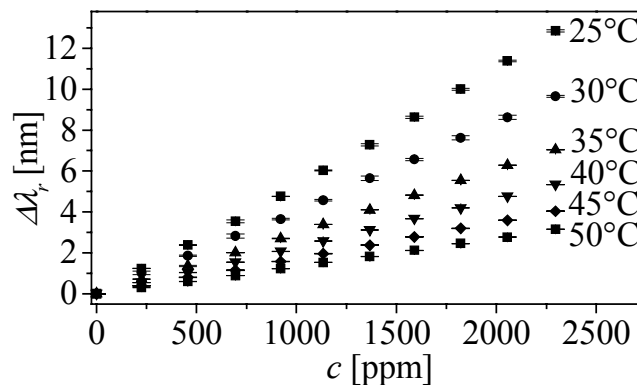


Abb. 53: Kalibrierkurven von meta-Xylol gemessen mit SE30 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Nach Abb. 10 sollte die für den Phasenübergang benötigte Konzentration linear mit zunehmender Messtemperatur abnehmen. Der Verteilungskoeffizient nimmt jedoch mit zunehmender Temperatur ab. Nach [82] kann der durch den Sättigungsdampfdruck

bedingte Unterschied im Verteilungskoeffizient durch die Division des Dampfdrucks p_i , durch den Sättigungsdampfdruck p_{i0} der Substanz bei Messtemperatur eliminiert werden. Wird diese Korrektur durchgeführt, so ergibt sich für den Zusammenhang zwischen relativem Sättigungsdampfdruck und Temperatur tatsächlich eine Gerade, die in Abb. 54 für verschiedene Analyte dargestellt ist. Im Unterschied zu Abb. 10 ergibt sich jedoch für jeden Analyt nur eine Gerade und es kann kein mit abnehmender Messtemperatur zunehmender Zweiphasenbereich detektiert werden. Im Gegenteil: Es werden nur bei hohen Temperaturen Kalibrierpunkte innerhalb eines Zweiphasenbereiches detektiert. Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert ebenfalls Abb. 10: Für Substanzen, die bei der Mischung mit nematischen Flüssigkristallen deren Klärpunkt senken, ist der Verteilungskoeffizient in der isotropen Phase größer als in der geordneten nematischen. Da im vorliegenden Fall die Analytkonzentration der Gasphase konstant bleibt, da ständig analythaltige Luft aus der Gasmischanlage zugeführt wird, geht beim Überschreiten von x_n die ganze Schicht in den isotropen Zustand über.

In Abb. 54 rechts ist bereits die Selektivität, die in einem späteren Kapitel ausführlich diskutiert werden soll, vorweggenommen. Es ist zu erkennen, dass die Verhältnisse der Konzentrationen, bei denen der Phasenübergang bei verschiedenen Analyten auftritt, für verschiedene Messtemperaturen immer gleich bleiben.

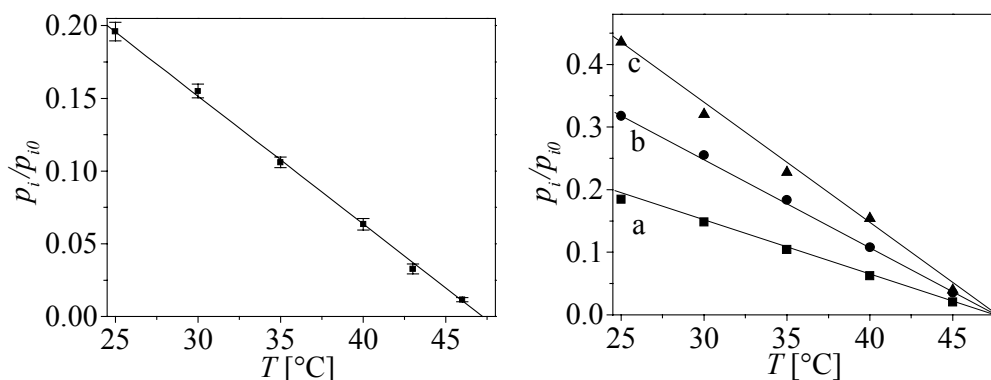


Abb. 54: Zur Senkung des Klärpunkts von PYP auf Messtemperatur benötigte relative Dampfdrücke von links: meta-Xylol, rechts: a: Toluol, b: Methylcyclohexan, c: n-Heptan.

Der Schnittpunkt der Geraden mit der Temperaturachse sollte mit dem Klärpunkt der Flüssigkristallmischung identisch sein. Der durch den Schnittpunkt bestimmte Klärpunkt variiert zwischen $T_{NI} = 46.8 \pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $T_{NI} = 47.8 \pm 0.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$. In Abb. 55 links wird der Klärbereich durch langsame Temperaturerhöhung zwischen 46.8 und 47.1 °C bestimmt. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen daher die unterschiedlich bestimmten Klärpunkte überein.

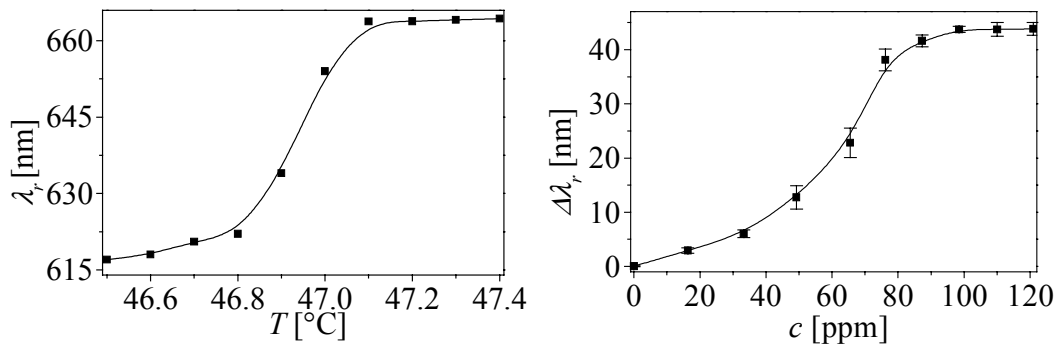


Abb. 55: Links: Phasenübergang von PYP durch Erhöhung der Temperatur. Rechts: Phasenübergang von PYP durch Erhöhung der meta-Xylolkonzentration bei einer Messtemperatur von 46.7 °C.

Der Klärbereich anstelle eines Klärpunkts kann durch Inhomogenitäten der Oberfläche und Störstellen innerhalb der Schicht erklärt werden. Damit liegt eine Bestätigung der Schichtinhomogenität vor, die bereits zur Erklärung der Koexistenz beider Phasen bei der Analytsorption herangezogen wurde. Aufgrund dieser Inhomogenität kann bei Messtemperaturen, die nur wenig unterhalb des Klärpunkts liegen, ein Bereich, in dem beide Phasen nebeneinander vorliegen, bestimmt werden. Das Temperaturintervall des Klärbereichs entspricht einem bestimmten Konzentrationsintervall. Da bei niedrigen Messtemperaturen der Phasenübergang erst bei hohen Konzentrationen stattfindet, liegen meist keine Kalibrierpunkte innerhalb des Zweiphasengebiets. Wie aus Abb. 52 zu entnehmen, treten bereits bei Messtemperaturen von 43 °C und 46 °C Kalibrierpunkte innerhalb dieses Bereiches auf. Gegenüber dem gesamten gemessenen Konzentrationsbereich ist das Gebiet, in dem beide Phasen vorliegen, jedoch nur sehr klein. Nur bei Messtemperaturen wenig unterhalb des Klärpunkts ist der Konzentrationsbereich, in dem beide Phasen vorliegen, im Vergleich zum gesamten Konzentrationsbereich bis zu der Konzentration, bei der der Phasenübergang abgeschlossen ist, groß. Bei einer Messtemperatur von 46.7 °C ist der Phasenübergang bei 100 ppm meta-Xylol abgeschlossen. Wie in Abb. 55 dargestellt, liegt in diesem Fall das zweiphasige Gebiet zwischen 40 ppm und 100 ppm. Es kann also der gesamte Konzentrationsbereich bis zu 100 ppm gut erfasst werden. Da der MAK-Wert von meta-Xylol bei 100 ppm liegt, eignet sich diese Flüssigkristallmischung z.B. zur Bestimmung dieses MAK-Wertes.

3.4.2 Einfluss des Klärpunkts

Wie im letzten Abschnitt gezeigt, findet der Phasenübergang je nach Messtemperatur bei verschiedenen Konzentrationen statt. In Abb. 56 sind die Kalibrierkurven von meta-Xylol bei verschiedenen Temperaturen bei der Messung mit K18 dargestellt. Bei der

gleichen Messtemperatur, wie aus dem Vergleich der Kalibrierkurven von meta-Xylol bei 25 °C aus Abb. 52 und Abb. 56 ersichtlich, liegt der Phasenübergang bei der Verwendung des Flüssigkristalls mit niedrigerem Klärpunkt bei einer kleineren Konzentration.

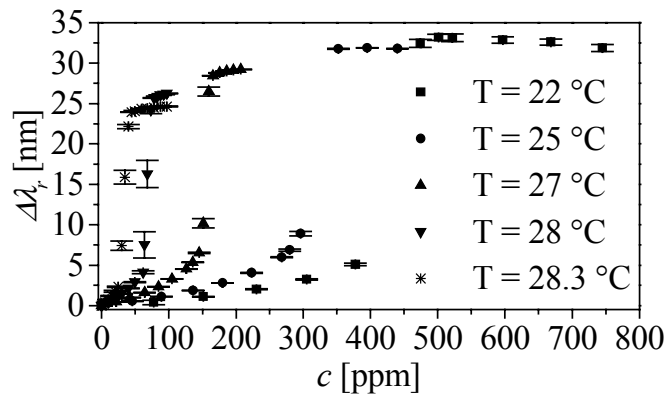


Abb. 56: Kalibrierkurven von meta-Xylol gemessen mit K18 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Mit steigender Messtemperatur nimmt die Konzentration, die für den Phasenübergang benötigt wird ab, und es ergibt sich, wie bei der Messung mit PYP, eine Gerade, die in Abb. 57 dargestellt ist.

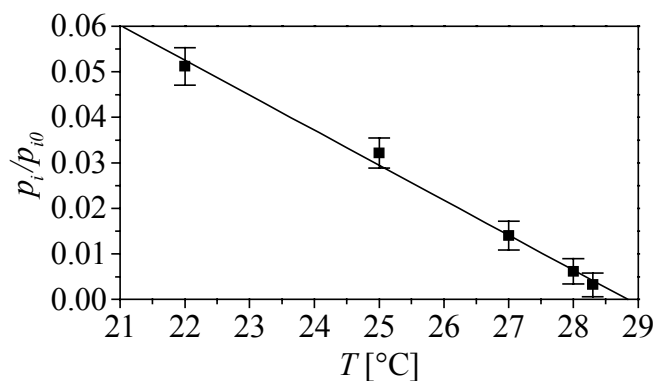


Abb. 57: Zur Senkung des Klärpunkts auf Messtemperatur benötigte relative Dampfdrücke von meta-Xylol für K18 bei verschiedenen Messtemperaturen.

In diesem Fall ergibt die Bestimmung des Klärpunkts aus der Geraden $T_{NI} = 28.8 \pm 1$ °C. In Abb. 58 ist die Bestimmung des Klärpunkts durch Erhöhung der Temperatur dargestellt. Der Klärpunkt wird zu $T_{NI} = 29.2$ °C bestimmt. Auch in diesem Fall ergibt sich eine Übereinstimmung innerhalb der Messfehler. Aus Abb. 58 links ist ersichtlich, dass für diesen Flüssigkristall der Klärbereich weniger als 0.1 °C beträgt. Genauer konnte der Bereich aufgrund der Auflösung des verwendeten Thermostaten nicht eingegrenzt wer-

den. Aufgrund des niedrigeren Klärpunkts und des damit verbundenen größeren Verteilungskoeffizienten bei der gleichen reduzierten Temperatur, ist der Phasenübergang bei der gleichen reduzierten Temperatur im Vergleich zu PYP bereits bei einer kleineren Konzentration abgeschlossen. In Abb. 58 rechts ist die Kalibrierkurve von meta-Xylol, die mit K18 bei 28.3 °C aufgenommen wurde, dargestellt. In diesem Fall ist die reduzierte Temperatur sogar niedriger, als die bei der mit PYP aufgenommenen Kalibrierkurve in Abb. 55. Trotzdem ist der Phasenübergang bei einer halb so großen Konzentration an meta-Xylol bereits abgeschlossen. Der Zweiphasenbereich ist jedoch weniger breit. Dies kann sowohl auf den größeren Verteilungskoeffizienten, als auch auf das kleinere Zweiphasengebiet bei Temperaturerhöhung zurückgeführt werden.

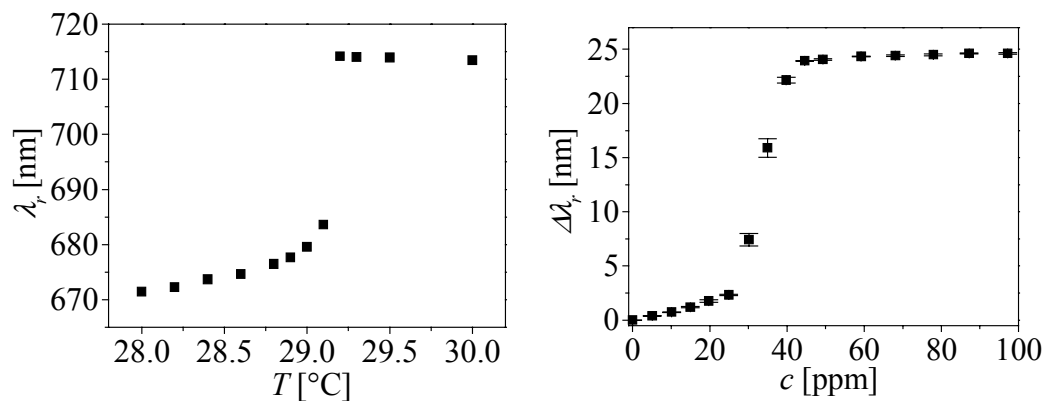


Abb. 58: Links: Phasenübergang von K18 durch Erhöhung der Temperatur. Rechts: Phasenübergang von K18 durch Erhöhung der meta-Xylolkonzentration bei einer Messtemperatur von 28.3 °C.

Daher ist es günstiger, PYP als sensitive Schicht zu verwenden, wenn man eine genaue Konzentrationsbestimmung über einen relativ weiten Konzentrationsbereich durchführen möchte, da dann der ganze Zweiphasenbereich genutzt werden kann. Soll jedoch nur ein Grenzwert, z. B. der MAK-Wert bestimmt werden, ist die Verwendung von K18 von Vorteil. Außer des geringeren Zweiphasenbereichs ist es vorteilhaft, dass für die Bestimmung eines festgelegten Schwellwertes die Messtemperatur aufgrund des größeren Verteilungskoeffizienten weiter unterhalb des Klärpunkts gewählt werden kann.

3.5 Bestimmungsgrenze

Nicht nur am Phasenübergang wird eine hohe Sensitivität erreicht. Auch in der nematischen Phase trägt die Störung der Ordnung durch den Analyten zur Erhöhung der Sensitivität bei. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 59 die Kalibrierkurven von meta-Xylol bei 28.3 °C und bei 30 °C Messtemperatur, gemessen mit K18, dargestellt.

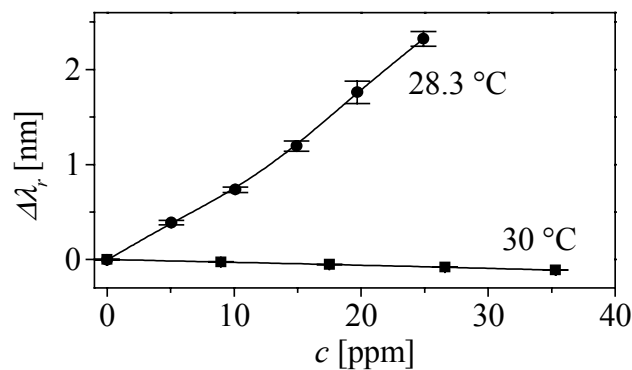


Abb. 59: Kalibrierkurven von meta-Xylol bei 28.3 °C und 30 °C, gemessen mit K18.

Die Verschiebung der Resonanzwellenlänge ist bei der Messung unterhalb des Klärpunkts durch die Störung der Ordnung deutlich größer als allein durch die Bildung der Mischphase bei der Messung oberhalb des Klärpunkts.

Die Bestimmungsgrenze kann im einfachsten Fall als zehnfacher Wert der Standardabweichung der Messpunkte der Basislinie angegeben werden [145]. Die Standardabweichung wurde aus zehn Messpunkten, die mit einer Integrationszeit von 250 ms und Akkumulation von 10 Messungen aufgenommen wurden, zu 3 pm bestimmt. Mit diesen Bedingungen wurden auch die Kalibrierpunkte aufgenommen.

Tab. 10: Bestimmungsgrenze von meta-Xylol mit unterschiedlichen Schichten bei verschiedenen Temperaturen.

	Steigung [pm/ppm]	Bestimmungsgrenze [ppm]
K18, 29 °C	399.9	0.075
K18, 30 °C	-3.26	9.2
PYP 46.7 °C	89.9	0.33
PYP 50 °C	-1.63	18
SE30, 30 °C	4.2	7.1
SE30, 50 °C	1.16	25.8

Damit wurden für K18 und PYP, 0.2 °C bzw. 0.4 °C unterhalb des Klärpunkts und 0.8 °C bzw. 2.9 °C oberhalb des Klärpunkts die in Tab. 10 gegebenen Werte ermittelt. Dazu wurde für K18 bei 30 °C an die Kalibrierpunkte in Abb. 59 und für PYP bei 50 °C an die Kalibrierpunkte in Abb. 52 eine Gerade angepasst und die Steigung bestimmt. Für die Messungen 0.2 °C bzw. 0.4 °C unterhalb des Klärpunktes kann für sehr kleine Konzentrationen ebenfalls eine Gerade angepasst werden, die in Abb. 60 dargestellt ist. Als Hinweis auf den Einfluss der Temperatur sind die Bestimmungsgrenzen für meta-

Xylol bei der Messung mit SE30 bei 30 °C und 50 °C, die aus den Kalibrierpunkten aus Abb. 53 entnommen wurden, angegeben. Dabei ist eine enorme Verringerung der Bestimmungsgrenze durch die Messung mit den Flüssigkristallen unterhalb des Klärpunkts feststellbar. Besonders die Messung bei 29 °C mit K18, d.h. nur 0.2 °C unterhalb des Phasenübergangs, zeigt eine sehr kleine Bestimmungsgrenze.

Zur Überprüfung dieser Ermittlung der Bestimmungsgrenze sind in Abb. 60 die Kalibrierkurven von meta-Xylol bei 46.7 °C mit PYP und bei 29 °C mit K18 mit der angepassten Gerade und dem Vorhersageintervall auf einem Konfidenzlevel von 99 % dargestellt. Die aus dem Vorhersageintervall entnommene Bestimmungsgrenze bei der Messung mit PYP bei 46.7 °C liegt bei 0.4 ppm und daher nur wenig über der durch das Rauschen bestimmten Bestimmungsgrenze von 0.33 ppm. Bei der Messung mit K18 bei 29 °C liegt die aus dem Vorhersageintervall entnommene Bestimmungsgrenze jedoch mit 0.69 ppm neunfach über dem durch das Rauschen bestimmten Wert. Da die Mess-temperatur in diesem Fall nur 0.2 °C unterhalb des Klärpunkts liegt, wird die Signalhöhe sehr stark durch Änderungen der Temperatur beeinflusst. Dadurch weichen die Signale von Messung zu Messung wesentlich stärker als durch das Rauschen bedingt voneinander ab. Damit ist eine einfache Bestimmung der Bestimmungsgrenze, wie in Tab. 10, nicht mehr erlaubt, da die Standardabweichung in diesem Fall nicht konstant ist. Eine Messtemperatur, die so nahe am Klärpunkt liegt, ist daher trotz der zunächst beeindruckenden Steigung der Kalibriergeraden nicht sinnvoll.

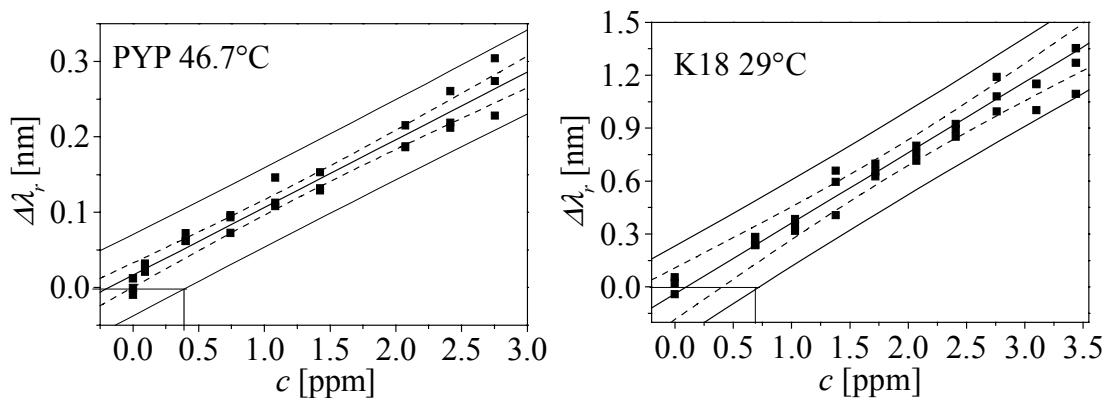


Abb. 60: Bestimmungsgrenze von meta-Xylol bei der Messung links: mit PYP bei 46.7 °C; rechts: mit K18 bei 29 °C mit dem Konfidenz- und Vorhersageintervall auf einem Konfidenzlevel von 99 %.

3.6 *Selektivität*

In der Regel wird die Selektivität durch die unterschiedliche Anreicherung verschiedener Analyte aus der Gasphase in der sensitiven Schicht vorgegeben. Im einfachsten Fall, für eine Sorption nach Henry, können Unterschiede im Verteilungskoeffizienten als Maß für die Selektivität einer sensitiven Schicht herangezogen werden. Zur selektiven Erkennung einer Substanz gehört jedoch ebenso, dass mit der stärkeren Analytaufnahme ein größeres Signal verbunden ist. Bei der Oberflächenplasmonenresonanz ist daher der Unterschied zwischen dem Brechungsindex der sensitiven Schicht und dem Brechungsindex des Analyten von entscheidender Bedeutung. Bei Flüssigkristallen hängt die Signalhöhe jedoch nicht nur von der Verteilung und dem Brechungsindexunterschied, sondern auch von der Störung ab. Unterschiedliche Stoffe bewirken eine unterschiedlich starke Störung der Ordnung, und daher können auch wenige Moleküle, die eine starke Störung verursachen, zu einem hohen Signal führen. Die Selektivität der Flüssigkristalle ist daher ein vielschichtiges Problem, das in weitere Kapitel gegliedert wird. Zunächst soll die Erniedrigung der Klärtemperatur durch verschiedene Analyte bestimmt und der Einfluss des Brechungsindex des Analyten auf die Kalibrierkurve ermittelt werden. Danach sollen Möglichkeiten zur Nutzung dieser Erkenntnisse gezeigt werden.

3.6.1 **Erniedrigung des Klärpunkts durch verschiedene Analyte**

Die Selektivität der Flüssigkristallmischung PYP in bezug auf den Phasenübergang wurde anhand verschiedener, systematisch variiertes, Analyte getestet. In Tab. 11 sind die Dampfdrücke p_i , die für einen vollständigen Phasenübergang benötigt werden, bezogen auf den Sättigungsdampfdruck p_{i0} der Substanz i bei der Messtemperatur (Raumtemperatur, 22 °C), angegeben. Die niedrigsten Konzentrationen zum Erreichen des Phasenübergangs werden für die Aromaten benötigt. Es findet eine starke Wechselwirkung mit den aromatischen Ringen der PYP-Moleküle statt, was einen hohen Verteilungskoeffizienten und eine starke Störung der Ordnung zufolge hat. Von den Cyclohexanderivaten wird zum Erreichen des Phasenübergangs wiederum eine kleinere Konzentration als von den n-Alkanen benötigt, was durch die größere Störung aufgrund des Volumens zurückzuführen ist. Bei diesen drei Reihen bestehen jeweils innerhalb der Reihe nur geringfügige Unterschiede, die sich durch die unterschiedliche Struktur erklären ließen, jedoch bei dieser Messung im Bereich des Messfehlers liegen. Bei den Alkoholen hingegen unterscheiden sich die Werte beträchtlich. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Polarität ist bei den Alkoholen der Sättigungsdampfdruck kein gutes Maß für den Unterschied der Verteilung. Das stark polare Ethanol hat keinen so großen Verteilungskoeffizienten in PYP wie Hexanol und kann außerdem aufgrund seiner geringen Größe

keine so starke Störung bewirken. Mit zunehmender Länge der Alkohole nimmt die Polarität ab und der Verteilungskoeffizient zu, bis bei Hexanol fast die gleiche Konzentration zum Erreichen des Phasenübergangs ausreicht wie bei den n-Alkanen.

Tab. 11: Für Phasenübergang von PYP benötigter relativer Sättigungsdampfdruck verschiedener Analyte bei Raumtemperatur.

Aromaten	p_i/p_{i0}	Cycloalkane	p_i/p_{i0}	n-Alkane	p_i/p_{i0}	Alkohole	p_i/p_{i0}
Benzol	0.23	Cyclohexan	0.39	n-Heptan	0.52	Ethanol	0.74
Toluol	0.22	Methylcyclohexan	0.39	n-Octan	0.52	1-Propanol	0.67
ortho-Xylol	0.22	1,2-cis-Dimethylcyclohexan	0.36	n-Nonan	0.51	1-Butanol	0.62
meta-Xylol	0.22			n-Decan	0.53	1-Pentanol	0.57
para-Xylol	0.24					1-Hexanol	0.54

3.6.2 Einfluss des Brechungsindex des Analyten

Betrachtet man nicht nur den Phasenübergang, sondern die gesamte Kalibrierkurve, so ist der Einfluss des Brechungsindex des Analyten deutlich. Bei Analyten mit kleinem Brechungsindex kann der Brechungsindex der Mischung des Analyten in der nematischen Phase mit zunehmender Analytkonzentration sogar abnehmen, bevor er durch die Störung der Ordnung bedingt mit weiterer Zunahme der Analytkonzentration wieder zunimmt. In Abb. 61 sind die mit PYP als sensitiver Schicht bei einer Messtemperatur von 25 °C gemessenen Kalibrierkurven von Toluol, Methylcyclohexan und n-Heptan dargestellt. Die Änderung des Brechungsindex wurde nach (60) aus der Verschiebung der Resonanzwellenlänge berechnet. n-Heptan hat mit $n_{D, 25\text{ °C}} = 1.3866$ den kleinsten Brechungsindex dieser Analyte. Außerdem verursacht n-Heptan nach Tab. 11 die geringste Störung der Ordnung von diesen drei Analyten. Daher überwiegt die durch die Mischung hervorgerufene Verringerung des Brechungsindex bei kleinen Konzentrationen gegenüber der Erhöhung des Brechungsindex durch die Störung der Ordnung des Flüssigkristalls. Auch bei Methylcyclohexan ($n_{D, 25\text{ °C}} = 1.4225$) nimmt der Brechungsindex mit zunehmender Analytkonzentration zunächst ab. Diese Kalibrierkurven ergeben daher für völlig verschiedene Konzentrationen das gleiche Signal und die Konzentration kann aus dem Brechungsindex bzw. der Resonanzwellenlänge nicht eindeutig bestimmt werden. Über kleinere Konzentrationsbereiche ist die Bestimmung der Konzentration allerdings möglich. Genauso ist eine gute Erfassung des Schwellenwertes am Phasenübergang gewährleistet. Nur für Toluol ($n_{D, 25\text{ °C}} = 1.4963$) ist eine eindeutige

Bestimmung der Konzentration über den gesamten Konzentrationsbereich bis zum Phasenübergang möglich.

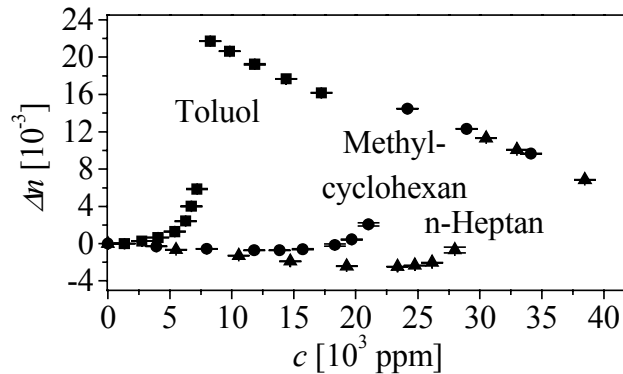


Abb. 61: Kalibrierkurven von Toluol, Methylcyclohexan und n-Heptan, die mit PYP als sensitiver Schicht bei 25 °C aufgenommen wurden.

In Abb. 62 sind die mit K18 aufgenommenen Kalibrierkurven von Toluol, Methylcyclohexan und n-Heptan bei 25 °C zu sehen. In diesem Fall ist, da der Klärpunkt von K18 viel niedriger als der von PYP ist, die Störung der Ordnung des Flüssigkristalls so groß, dass selbst bei n-Heptan keine Erniedrigung des Brechungsindex durch die Analytaufnahme eintritt. Durch die Verwendung der verschiedenen Flüssigkristalle wird damit nicht nur die Konzentration, bei welcher der Phasenübergang stattfindet festgelegt, sondern der gesamte Verlauf der Kalibrierkurve.

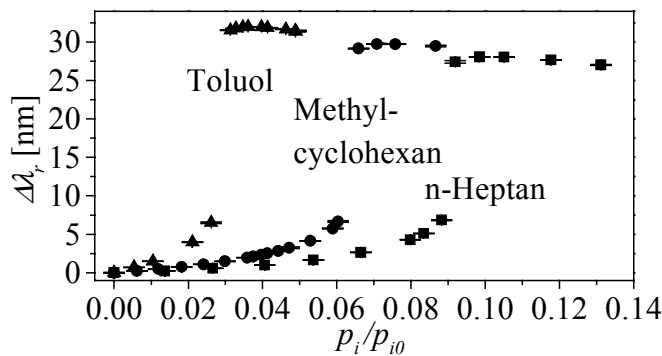


Abb. 62: Kalibrierkurven von Toluol, Methylcyclohexan und n-Heptan, die mit K18 als sensitiver Schicht bei 25 °C aufgenommen wurden.

3.6.3 Selektivität der nematischen Phase

In Abb. 63 sind die Kalibrierkurven von para- und meta-Xylol links mit PYP aufgenommen und rechts mit SE30, jeweils bei einer Messtemperatur von 25 °C, dargestellt. Da para-Xylol mit $n_D = 1,4972$ den geringfügig höheren Brechungsindex gegenüber meta-Xylol mit einem Brechungsindex von $n_D = 1,4958$ besitzt, liegt die Kalibrierkurve von para-Xylol bei der Messung mit SE 30 etwas über derjenigen von meta-Xylol.

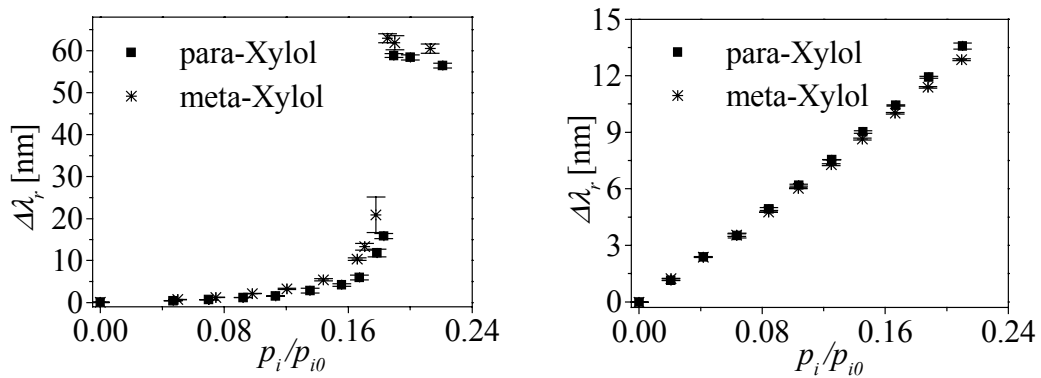


Abb. 63: Kalibrierkurven von para- und meta-Xylol mit links: PYP und rechts: SE30 als sensitiver Schicht bei 25 °C aufgenommen.

Bei der Messung mit PYP liegt die Kalibrierkurve jedoch unterhalb derjenigen von meta-Xylol und der Phasenübergang tritt erst bei höheren Konzentrationen auf. Eine, bereits in [144] gegebene, Erklärung hierfür ist, dass sich die langgestreckten Moleküle von para-Xylol besser im Flüssigkristall orientieren und eine geringere Störung der Ordnung des Flüssigkristalls gegenüber den voluminöseren Molekülen von meta-Xylol verursachen. Dennoch unterscheiden sich die für den Phasenübergang benötigten Konzentrationen nicht stark. Betrachtet man jedoch die Kalibrierkurven unterhalb des Phasenübergangs, wie in Abb. 64 vergrößert dargestellt, so ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen.

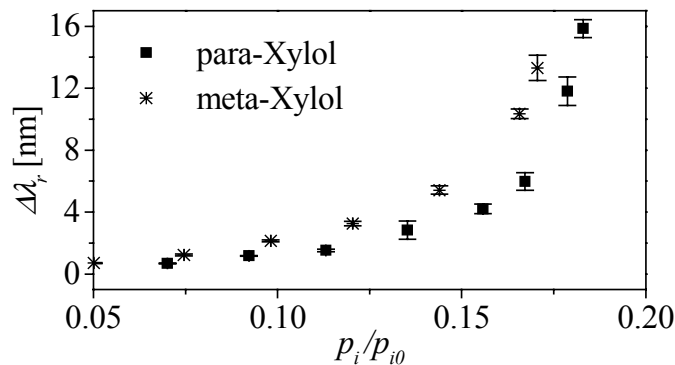


Abb. 64: Kalibrierkurven von para- und meta-Xylol mit PYP als sensitiver Schicht bei 25 °C gemessen.

Dieser große Unterschied in den Kalibrierkurven kann erklärt werden, wenn nicht nur die Störung des Flüssigkristalls durch para-Xylol geringer ist, sondern gleichzeitig die Verteilung von para-Xylol im Flüssigkristall und die dadurch bewirkte Erniedrigung des Brechungsindex größer ist. Das ist sehr wahrscheinlich, denn je geringer die Störung, desto besser ist die Orientierung im Flüssigkristall und damit auch die Verteilung.

3.6.4 Auswertung einzelner Dioden

Wenn der Phasenübergang nur zur Bestimmung eines Schwellenwertes ausgenutzt werden soll, ist es nicht nötig einen ganzen Wellenlängenbereich zu messen und das Minimum der Reflektivität zu bestimmen. Benutzt man eine Diode mit einer geeigneten Wellenlänge, bei der sich die Reflektivität am Phasenübergang stark ändert, so genügt dies für eine Schwellwertbestimmung. Zur Erhöhung der Messsicherheit ist es jedoch günstiger wenigstens zwei Wellenlängen zu messen. In Abb. 65 sind die Änderungen der Reflektivitäten bei den Wellenlängen von 600 nm und 670 nm bei der Aufnahme von Toluol und Methylcyclohexan dargestellt. Für Toluol ergibt sich bei der Messung bei 600 nm, wie bei der Auswertung des Resonanzminimums, zunächst mit der Störung der Ordnung des Flüssigkristalls eine Erhöhung des Signals. Anschließend kann am Phasenübergang eine sprunghafte Signalzunahme beobachtet werden. Die Messung bei 670 nm zeigt ein spiegelbildliches Verhalten, da sich die Resonanzwellenlänge zu höheren Wellenlängen hin verschiebt. Bei den verwendeten Wellenlängen wird für Methylcyclohexan unterhalb des Phasenübergangs kaum eine Veränderung des Signals beobachtet, bis es am Phasenübergang sprunghaft zunimmt.

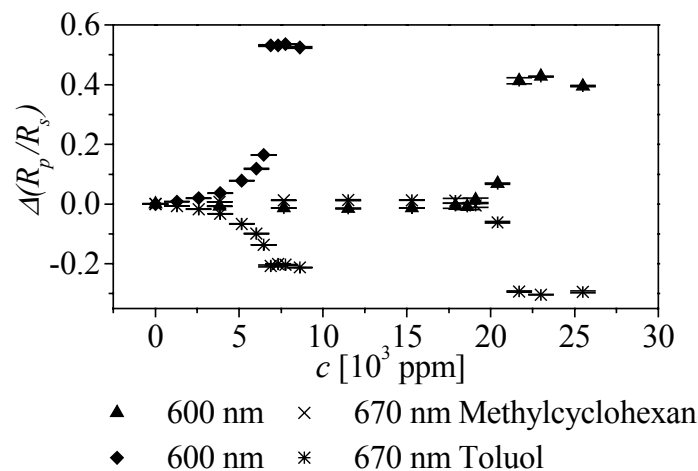


Abb. 65: Änderung der Reflektivitäten bei Wellenlängen von 600 nm und 670 nm bei der Aufnahme von Toluol und Methylcyclohexan.

Diese Art der Konzentrationsbestimmung ist nicht nur für die Bestimmung von Schwellwerten günstig. Es ist auch möglich eine Wellenlänge zur Detektion auszuwählen, die am Phasenübergang eine große Signaländerung zeigt und bei Konzentrationen oberhalb des Phasenübergangs wieder ähnliche Signale wie bei Konzentrationen unterhalb des Phasenübergangs. Damit lässt sich z.B. die Einhaltung einer bestimmten Konzentration, wie in Abb. 66 dargestellt, überwachen. Die Konzentration bei welcher der

große Signalunterschied herrscht, kann dabei über die Wahl der Messtemperatur eingestellt werden.

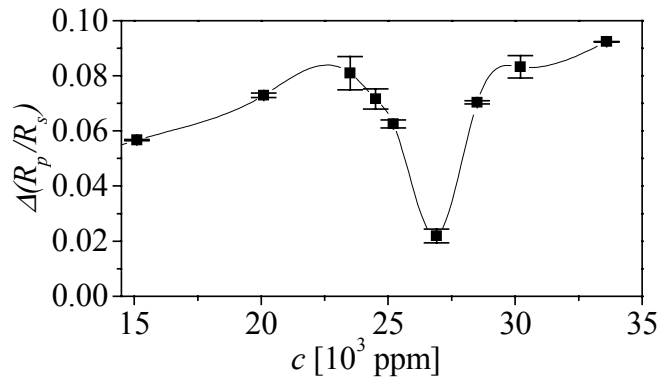


Abb. 66: Änderung der Reflektivität bei einer Wellenlänge von 640 nm bei der Aufnahme von *n*-Heptan.

3.7 Zusammenfassung von Kapitel IV3

In diesem Kapitel lag der Schwerpunkt auf der Beschreibung des Phasenübergangs orientierter nematischer Flüssigkristalle von der nematischen in die flüssige Phase, der sowohl durch die Erhöhung der Temperatur als auch durch die Aufnahme von Analytmolekülen durch den nematischen Flüssigkristall hervorgerufen werden kann. Im Anschluss an die Charakterisierung wurde die sensorische Nutzung des Phasenüberganges gezeigt.

Da Oberflächenplasmonen lateral gedämpft sind, konnten im Klärbereich gleichzeitig zwei Plasmonen detektiert werden, die der nematischen und der isotropen Phase zugeordnet wurden. Diese Koexistenz konnte durch unterschiedliche Bereiche des Flüssigkristalls mit verschiedenen Klärpunkten erklärt werden. Da sich jedoch keine kontinuierliche Verschiebung des Oberflächenplasmons ergab, und sich somit der Brechungsindex innerhalb jedes Bereiches sprunghaft ändert, handelt es sich um einen Phasenübergang 1. Ordnung. Diese sprunghafte Zunahme des Brechungsindex am Klärpunkt bleibt auch bei relativ niedrigen Messtemperaturen, bei denen zur Senkung des Klärpunkts auf die Messtemperatur große Analytkonzentrationen nötig sind, erhalten. Dieser Unterschied zum Phasenübergang bei fester Zumischung von Gastmolekülen, bei dem bei entsprechender Konzentration an Gastmolekülen ein Koexistenzgebiet der nematischen und der flüssigen Phase detektiert werden kann, konnte damit erklärt werden, dass die Konzentration an Analyt in der Gasphase konstant ist, und die Gleichgewichtseinstellung daher zu einem nahezu vollständigen Phasenübergang in die flüssige Phase führt. Durch diese sprunghafte Zunahme des Messsignals am Phasenübergang ist eine poten-

tielle Anwendung von nematischen Flüssigkristallen für eine Schwellwertkontrolle gegeben. Der Schwellwert kann dabei durch die Messtemperatur eingestellt werden. Da eine Erhöhung der Messtemperatur eine Erniedrigung des Verteilungskoeffizienten bewirkt, konnte durch die Verwendung von K18, das einen niedrigeren Klärpunkt als die PYP-Mischung besitzt und bei dem daher bei niedrigerer Messtemperatur die gleiche reduzierte Temperatur erreicht wird, der Phasenübergang bei kleineren Konzentrationen erreicht werden. Da am Phasenübergang auch bei der Messung mit einer definierten Wellenlänge und einem definierten Einstrahlwinkel ein hohes Signal/Rausch-Verhältnis erhalten wird, können diese Schichten prinzipiell zur Schwellwertkontrolle auch mit einem vereinfachten, billigeren Messaufbau eingesetzt werden. Mit ATR-FT-IR-Messungen konnte gezeigt werden, dass auch bei Konzentrationen, bei denen noch kein Phasenübergang auftritt, die Ordnung des nematischen Flüssigkristalls durch die Aufnahme von Analytmolekülen in die Flüssigkristallschicht gestört wird. Daher konnte bei Messtemperaturen wenig unterhalb des Klärpunkts auch die Sensitivität für kleine Konzentrationen verbessert werden.

Zusätzlich zu der besonders hohen Sensitivität zeigten die verwendeten Flüssigkristalle eine Selektivität gegenüber verschiedenen Analytklassen. Diese zeigte sich in den für verschiedene Analyte unterschiedlichen relativen Sättigungsdampfdrücken, bei denen der Phasenübergang bei einer definierten Messtemperatur auftritt. Sie konnte durch die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der Analyte und die unterschiedliche durch sie bewirkte Störung erklärt werden, wobei die beiden Effekte durch die Messung nicht unterschieden werden konnten. Da es sich bei beiden verwendeten Flüssigkristallen um Aromaten handelte, trat der Phasenübergang bei kleineren Konzentrationen von Aromaten im Vergleich zu Alkanen als Analyten auf. Bei den Alkanen konnte ein Unterschied zwischen ketten- und ringförmigen Verbindungen festgestellt werden, wobei von cyclischen Verbindungen kleinere Konzentrationen zur Senkung des Klärpunkts auf die Messtemperatur benötigt wurden. Aus den gleichen Gründen, welche die für den Phasenübergang nötige Analytkonzentration beeinflussen, sowie zusätzlich durch den Einfluss des Brechungsindex der Analyte, zeigen verschiedene Analyte auch bei Aufnahme in die nematische Phase ohne einen Phasenübergang in die isotrope Phase zu bewirken, verschiedene Signale. Die Analyte meta- und para-Xylol zeigten deshalb auch bei kleinen Konzentrationen unterschiedliche Signale. In Kombination mit anderen sensitiven Schichten sollten sich diese Analyte daher aus dem Gemisch bestimmen lassen, was den Einsatz von flüssigkristallinen Verbindungen zusätzlich zu ihrer hohen Sensitivität für Sensorarrays brechungsindexsensitiver Sensoren interessant macht.

4 Mikroporöse Polymere

In [21] konnte gezeigt werden, dass sich mikroporöse Polymere als sensitive Schichten zur Diskriminierung von Freonen mit RIfS eignen. Dazu wurde zur Bestimmung des Signals nicht die Gleichgewichtseinstellung zwischen Analyt und sensitiver Schicht abgewartet, sondern zu einem definierten Zeitpunkt nach Beginn der Analytexposition das Signal bestimmt. Außerdem konnte in [20] gezeigt werden, dass sich mikroporöse Polymere neben der Diskriminierung von Freonen auch zur Diskriminierung von Alkoholen eignen.

In diesem Kapitel soll am Beispiel der Sorption von Alkoholen in Makrolon der Einfluss der Mikroporen auf die Diskriminierung bestimmt werden. Bei Makrolon handelt es sich um ein mikroporöses Polycarbonat mit einer mittleren Porengröße von ca. 0.1 nm^3 [146]. Damit liegt das Volumen von Methanol mit 0.068 nm^3 unter der mittleren Porengröße, das von Ethanol mit 0.097 nm^3 im Bereich der mittleren Porengröße und das Volumen von 1-Propanol mit 0.125 nm^3 darüber. Um gleichzeitig den Einfluss der Quellung auf die Analytaufnahme zu bestimmen, sollten parallel zur SPR-Messung RIfS-Messungen durchgeführt werden, da dadurch die Änderungen der Schichtdicke und des Brechungsindex bestimmt werden können.

4.1 *Ansprechverhalten, Reversibilität und Stabilität*

Zunächst wurde eine Makrolonschicht mit einer Dicke von ca. $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ für die SPR-Messung verwendet. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte mit dem Oberflächenprofilmessgerät über die Messung von Schichten, die mit den gleichen Parametern statt auf dem Prisma auf mit Silber beschichteten Glasplättchen aufgebracht wurden. Die Verschiebung der Resonanzwellenlänge bei abwechselnder Begasung mit synthetischer Luft und ethanolhaltiger bzw. 1-propanolhaltiger Luft ist in Abb. 67 dargestellt. Da es sich bei Makrolon um ein glasartiges Polymer handelt, ist die Ansprechzeit sehr langsam. Dennoch ist die Analytaufnahme vollständig reversibel. Während von Ethanol 7 Peaks bis zur Einstellung des Gleichgewichts des Analyten zwischen Gasphase und sensitiver Schicht und vollständiger Regeneration der Schicht bei Begasen mit synthetischer Luft innerhalb von 16 h gemessen werden können, ist bei 1-Propanol auch nach 2,5 h Analytexposition noch keine Gleichgewichtseinstellung erreicht und erst nach weiteren 13 h hat sich die Schicht regeneriert. Da zur Bestimmung des Einflusses der Mikroporen bis zur Sättigung der Schicht mit Analyt gemessen werden soll, muss die Schichtdicke des mikroporösen Polymers reduziert werden.

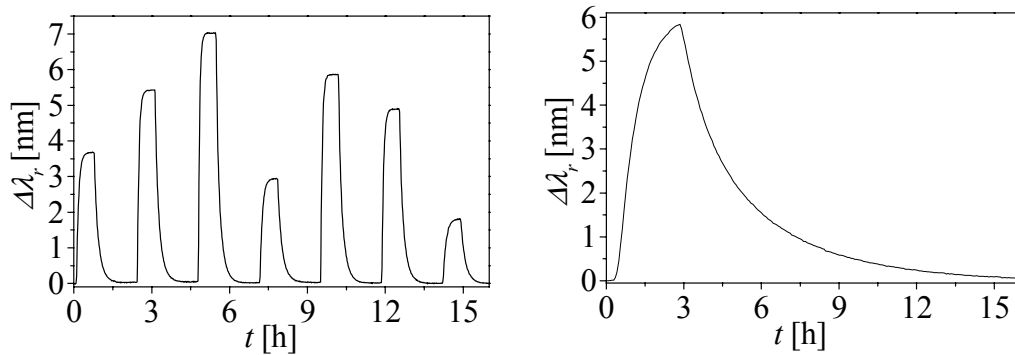


Abb. 67: Links: Zeitaufgelöste Messung von Ethanol bis zu einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.1 bei 30 °C. Rechts: Zeitaufgelöste Messung von 1-Propanol bei einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.042 bei 30 °C.

Um sicherzustellen, dass das Evaneszenzfeld innerhalb der sensitiven Schicht weitgehend abklingt und somit nur die Änderung des Brechungsindex der sensitiven Schicht bestimmt wird, muss die Schichtdicke der sensitiven Schicht für die SPR-Messung mindestens die dreifache Testtiefe haben. Da die Testtiefe für Makrolon nach (10) 98 nm beträgt, wurde daher eine sensitive Schicht mit ca. 300 nm Schichtdicke verwendet. In Abb. 68 ist die zeitaufgelöste Messung von 1-Propanol bei 30 °C dargestellt. Eine 300 nm dicke Makrolonschicht wurde dabei abwechselnd mit synthetischer Luft und 1-propanolhaltiger Luft mit einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.037 begast. Nach 30 min Analytexposition auf die sensitive Schicht, hat sich ein Gleichgewicht des Analyten zwischen Gasphase und sensitiver Schicht eingestellt. Eine vollständige Regeneration der Schicht bei Begasen mit synthetischer Luft wird innerhalb von 90 min erreicht.

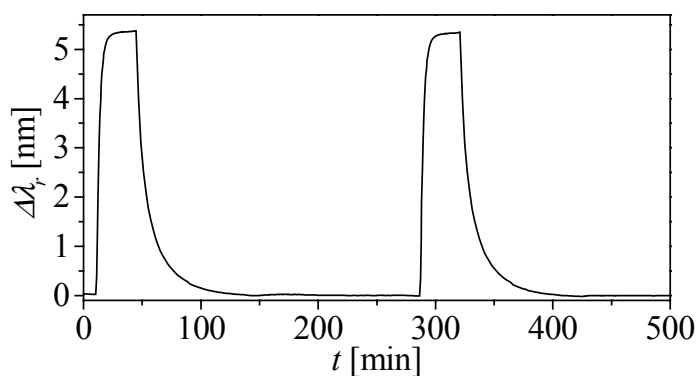


Abb. 68: Zeitaufgelöste Messung von 1-Propanol bei einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.037 bei 30 °C.

Wie später gezeigt werden wird, ist für den praktischen Einsatz das Erreichen eines Gleichgewichts der Verteilung des Analyten zwischen Gasphase und sensitiver Schicht

nicht erforderlich. Daher sind in Abb. 69 die Signale von 1-Propanol, Ethanol und Methanol jeweils für 5 min Analytexposition dargestellt. Auch die Regenerierung der sensitiven Schicht wird dadurch beschleunigt. Für Methanol und Ethanol ist in 5 min bereits das Gleichgewicht erreicht, während 1-Propanol noch in die Schicht diffundiert. Dennoch sind die 1-Propanol-Signale, selbst für geringere relative Sättigungsdampfdrücke, höher als für die beiden niedrigeren Alkohole. Daher sollte für die sensorische Anwendung tatsächlich keine Notwendigkeit bestehen zur Signalaufnahme bis zur Gleichgewichtseinstellung zu warten. Für Methanol ist die Rückkehr zur Basislinie nach Ende der Analytexposition sehr schnell. Es werden schöne Rechtecksignale erhalten. Nach Ende der 1-Propanolexposition wird die Basislinie nach 40 min erreicht.

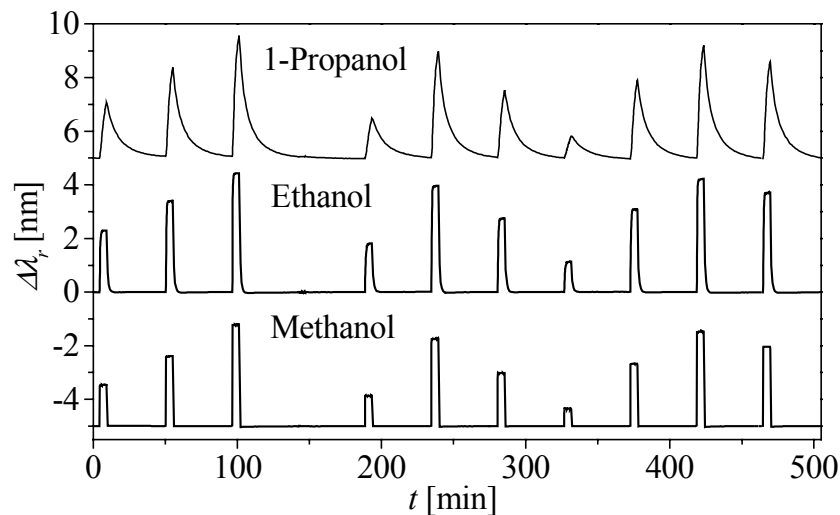


Abb. 69: Zeitaufgelöste Messung von Methanol, Ethanol und 1-Propanol bis zu einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.062, 0.049 bzw. 0.037 bei 30 °C. Zur besseren Übersicht wurden den Messwerten von Methanol 5 nm abgezogen, bei 1-Propanol 5 nm addiert.

In Abb. 70 ist die wiederholte Messung von Methanol und 1-Propanol bei einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.45 bei 30 °C dargestellt. Die sensitive Schicht wurde jeweils 5 min mit analythaltiger Luft begast. Die Reproduzierbarkeit der Messung, selbst bei so hohen Konzentrationen, ist deutlich zu sehen. Allerdings wird bei so hohen Konzentrationen auch für Methanol kein Rechtecksignal mehr erhalten. Die zunächst sehr schnelle Signalabnahme nach Ende der Analytexposition wird später erklärt werden. An dieser Stelle soll nur festgestellt werden, dass die Rückkehr des Signals zur Basislinie sehr lange dauert und damit nicht nur von der Größe des Analyten, sondern auch von seiner Konzentration abhängt.

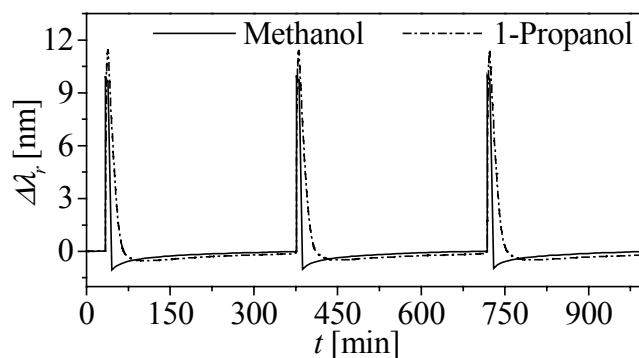


Abb. 70: Zeitaufgelöste Messung von Methanol und 1-Propanol bei einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.45 bei 30 °C.

Die Stabilität der Schicht ist sehr hoch. Die Drift liegt bei weniger als 2 pm/h. In Abb. 71 sind zwei Kalibrierkurven von Ethanol, die in einem Zeitabstand von mehr als drei Monaten mit der gleichen Schicht aufgenommen wurden, dargestellt.

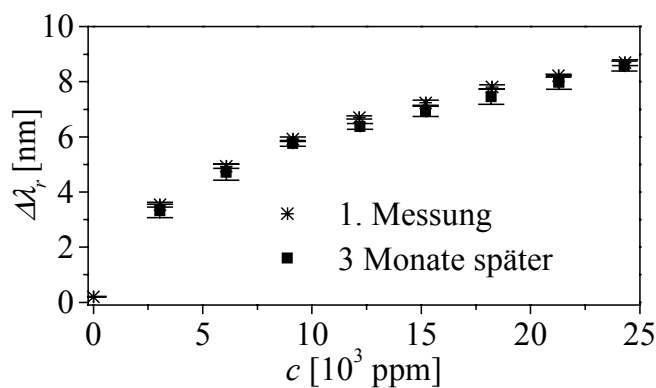


Abb. 71: Kalibrierkurven von Ethanol, die in einem Zeitabstand von mehr als drei Monaten aufgenommen wurden.

Während der drei Monate wurde die Schicht mit verschiedenen Analyten und synthetischer Luft im Wechsel begast. Die Signale der späteren Messung sind insgesamt etwas kleiner, als die Signale der ersten Messung. In den meisten Punkten überschneiden sich jedoch die Fehlerbalken, welche die Abweichungen angeben, die bei mehrfacher Messung innerhalb weniger Tage auftreten. Damit kann keine signifikante Signalabnahme innerhalb dieser drei Monate festgestellt werden. Die Stabilität der Schicht und die Reproduzierbarkeit der Signale ist, selbst bei hohen Konzentrationen, deutlich zu erkennen.

Die Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung wurde in [138] untersucht. Dabei wurden für Schichten, die mit einer Charge einer Lösung mit den gleichen Parametern hergestellt wurden, nur geringe Abweichungen in Brechungsindex und Schichtdicke festgestellt.

4.2 Einfluss der Mikroporen

Um den Einfluss der Mikroporen auf die Analytaufnahme zu untersuchen, wurden Kalibrierkurven von Methanol, Ethanol und 1-Propanol aufgenommen. In der Regel wird zur Aufnahme von Kalibrierkurven die sensitive Schicht im Wechsel mit analythaltiger synthetischer Luft und reiner synthetischer Luft begast. Die Differenz der Resonanzwellenlängen bei Begasung mit synthetischer Luft und bei Gleichgewichtseinstellung bei Begasung mit analythaltiger Luft ergibt die Signale der Kalibrierkurven. Da die Ansprechzeiten für Makrolon als sensitive Schicht, wie im vorigen Kapitel ermittelt, v.a. für 1-Propanol sehr lang sind, wurden die Kalibrierpunkte durch die Differenz der Resonanzwellenlängen nach definierten Zeitpunkten nach Beginn der Analytexposition und direkt vor Beginn der Analytexposition bestimmt. In Abb. 72 sind die Kalibrierkurven von 1-Propanol dargestellt.

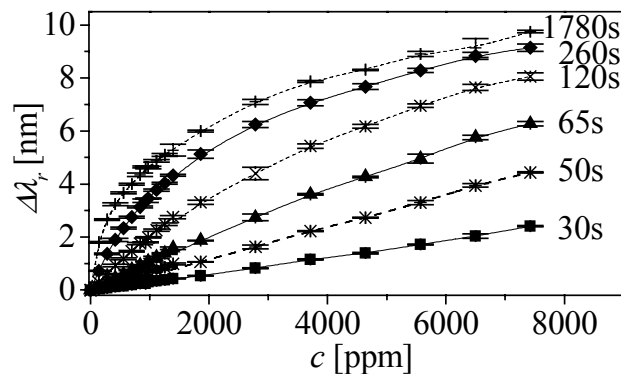


Abb. 72: Kalibrierkurven von 1-Propanol durch Auswertung der Messpunkte zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Beginn der Analytexposition.

Zu jedem Zeitpunkt erfolgt eine Zunahme der Resonanzwellenlänge, was einer Zunahme des Brechungsindex entspricht. Mit einer Einlagerung des Analyt in die Poren kann die Zunahme des Brechungsindex durch die Verdrängung von Luft erklärt werden, da die Brechungsindices der Analyte (1-Propanol: $n_D = 1.385$, Ethanol: $n_D = 1.361$ und Methanol: $n_D = 1.329$) größer sind als der von Luft ($n_D \approx 1$). Bei einer Quellung der Schicht ohne Einlagerung des Analyten in die Poren sollte es in diesem Fall, da der Brechungsindex der Alkohole kleiner ist als der von Makrolon ($n_D = 1.58$), zu einer Abnahme des Brechungsindex durch die Verdrängung des Polymers aus dem Evaneszenzfeld kommen. Dabei wird davon ausgegangen, dass es sich bei der Makrolonschicht um einen isotropen Polymerfilm handelt. In diesem Fall bedeutet die Zunahme des Brechungsindex, dass selbst 1-Propanol, der größte der verwendeten Analyte, in die Mikroporen aufgenommen werden kann. Zu Zeitpunkten bis 50 s nach Beginn der Analytexposition auf das Makrolon ergeben sich Kalibriergeraden. Es sind nur kleine

Teile der Poren besetzt und auch bei großen Konzentrationen sind zu diesem frühen Zeitpunkt nach Analytexposition noch genügend Poren zur Analytaufnahme frei. Die Krümmung der Kalibrierkurven zu späteren Zeitpunkten bei höheren Konzentrationen kann durch die begrenzte Anzahl zugänglicher Poren erklärt werden.

Bei der Messung, die in Abb. 68 dargestellt ist, wurde festgestellt, dass sich nach 30 min Begasung der sensitiven Schicht mit analythaltiger synthetischer Luft das Gleichgewicht der Verteilung des Analyten zwischen sensitiver Schicht und Gasphase eingestellt hat. Daher ist in Abb. 73 für verschiedene Konzentrationen von 1-Propanol, Ethanol und Methanol die nach (61) berechnete Zunahme des Brechungsindex nach 30 min Analytexposition gegenüber der Basislinie dargestellt.

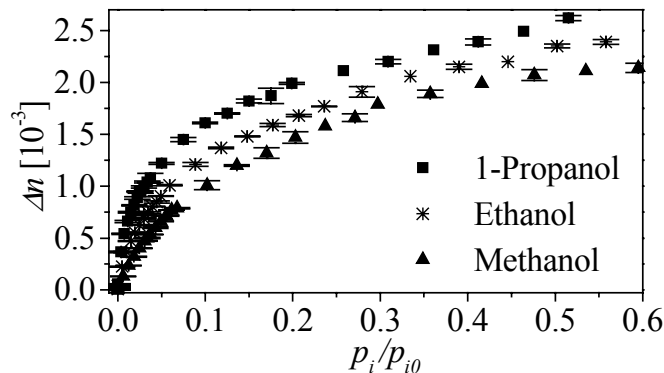


Abb. 73: Kalibrierkurven von Methanol, Ethanol und 1-Propanol; jeweils nach 30 min Analytexposition bei 30 °C.

Für alle drei Analyte verringert sich die Zunahme des Brechungsindex bei Erhöhung der Konzentration mit steigender Konzentration. Zum Vergleich der Analyte wurde die Änderung des Brechungsindex jeweils gegen den relativen Sättigungsdampfdruck bei der Messtemperatur von 30 °C aufgetragen. Bei gleichen Konzentrationen ergibt sich für 1-Propanol die größte Zunahme des Brechungsindex, obwohl das Volumen der Moleküle größer als das durchschnittliche Porenvolumen ist.

Allerdings wird in Abb. 74 deutlich, dass sowohl eine Einlagerung in die Poren der sensitiven Schicht, als auch eine Quellung der Schicht stattfindet. In dieser Abbildung ist die Messung von Methanol bei einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.8 dargestellt. Um die Kondensation des Analyten in den Rohren der Gasmischanlage zu vermeiden, wird die Temperatur der Verdampferöhrchen nicht über 15 °C eingestellt. Um so hohe relative Sättigungsdampfdrücke p_i/p_{i0} untersuchen zu können, wurden die Messungen bei 20 °C durchgeführt. Zunächst wurde die Makrolonschicht mit synthetischer Luft und danach 40 min mit methanolhaltiger Luft begast. Bei dieser hohen Konzentration nimmt das Signal bei der Begasung mit Analyt zunächst rasch zu, wie bei kleineren

Konzentrationen ebenfalls eine rasche Signalzunahme festgestellt werden konnte. Bei längerer Analyteinwirkung bleibt das Signal jedoch nicht konstant, sondern nimmt ab. Dies kann durch eine weitere Quellung der Schicht nach der Aufnahme des Analyten in die Poren erklärt werden. Die rasche Signalabnahme bei der Begasung mit synthetischer Luft bedeutet, dass der Analyt sehr schnell aus den Poren verdrängt wird. Danach sinkt die Resonanzwellenlänge bis auf einen Wert unterhalb der ursprünglichen Resonanzwellenlänge vor der Begasung mit analythaltiger Luft bevor sie langsam auf den ursprünglichen Wert zurückgeht. Die durch den Analyt hervorgerufene Quellung der Schicht, geht also nur langsam zurück.

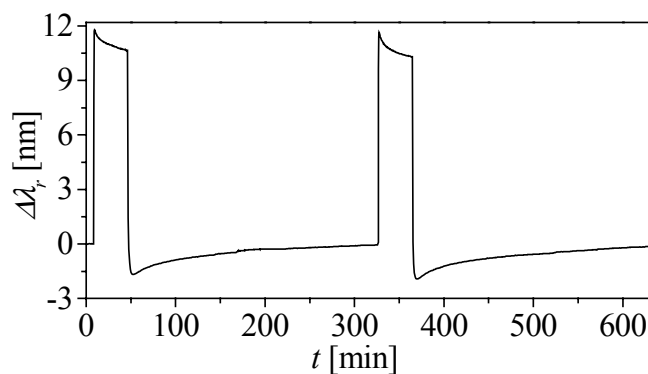


Abb. 74: Zeitaufgelöste Messung von Methanol bei einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.8 bei 20 °C.

Es konnte daher unter der Annahme eines isotropen Makrolonfilms gezeigt werden, dass sich Analyt in die Poren einlagert, da der Brechungsindex bei Analytexposition auf die Schicht zunimmt. Auch 1-Propanol, das größer als das mittlere Porenvolumen ist, lagert sich in die Poren ein. Außerdem konnte gezeigt werden, dass zumindest bei hohen Konzentrationen eine Quellung der Schicht unter Analytexposition stattfindet, da bei längerer Analytexposition auf die Signalzunahme eine Abnahme folgt. Bei kleinen Konzentrationen, siehe Abb. 68 und Abb. 69, kann eine solche Signalabnahme nicht beobachtet werden. Dennoch ist es möglich, dass gleichzeitig mit der Analytaufnahme in die Poren eine Quellung der Schicht stattfindet. Für diese Bestimmung wurden parallel zu den Messungen mit SPR, RIfS-Messungen durchgeführt.

4.3 Vergleich der Messungen mit SPR und RIfS

Die Kombination von Analytaufnahme in die Poren und Quellung der Schicht soll durch den Vergleich der SPR-Messungen mit RIfS-Messungen näher untersucht werden. Für die RIfS-Messungen wurde eine 331 nm dicke Makrolonschicht verwendet. Die mit RIfS bestimmte relative Zunahme der optischen Schichtdicke $\Delta(nd)/(n_0d_0)$ setzt sich

näherungsweise aus der relativen Zunahme des Brechungsindex $\Delta n/n_0$ und der relativen Zunahme der Schichtdicke $\Delta d/d_0$, unter Vernachlässigung des gemischten Terms $(\Delta n \Delta d)/(n_0 d_0)$, zusammen. Für SPR wurde, wie bereits erwähnt, eine ca. 300 nm dicke Schicht verwendet. Damit ist das Evaneszenzfeld der Oberflächenplasmonen innerhalb der sensitiven Schicht weitgehend abgeklungen und die Volumenänderung an der Grenzfläche zwischen Polymer und Luft kann vernachlässigt werden. In Abb. 75 ist daher außer der mit RIfS bestimmten relativen Zunahme der optischen Schichtdicke, die mit SPR bestimmte relative Zunahme des Brechungsindex dargestellt.

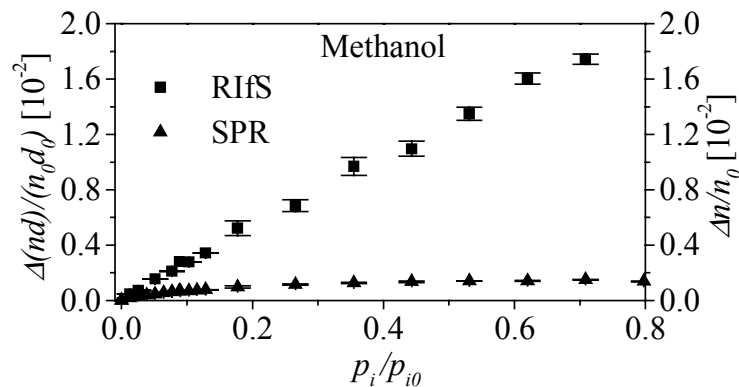


Abb. 75: Vergleich von RIfS- und SPR-Messung für Methanol. Die Kalibrierpunkte wurden eine halbe Stunde nach Beginn des Analytflusses aufgenommen.

Der Einfluss der Zunahme des Brechungsindex auf das RIfS-Signal ist gering. Die Zunahme des Brechungsindex verringert sich mit steigender Konzentration, wie bereits in Abb. 73 zu erkennen war. Die Schichtdicke nimmt jedoch mit steigender Konzentration weitgehend linear weiter zu.

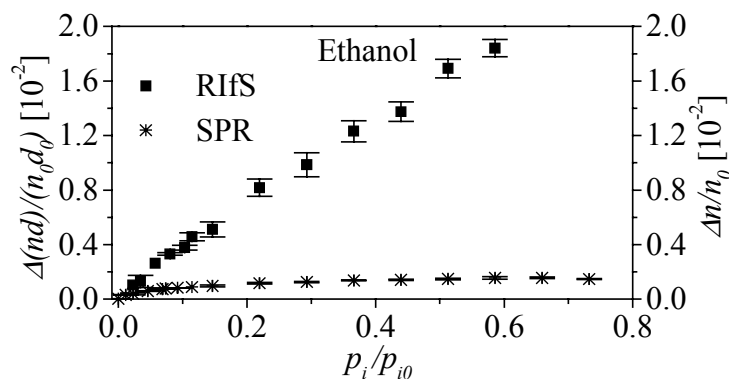


Abb. 76: Vergleich von RIfS- und SPR-Messung für Ethanol. Die Kalibrierpunkte wurden eine halbe Stunde nach Beginn des Analytflusses aufgenommen.

Die in Abb. 76 dargestellten RfS- und SPR-Messungen von Ethanol zeigen weitgehend den gleichen Verlauf wie für Methanol. Allerdings ist der nichtlineare Anteil der Zunahme der optischen Schichtdicke bei kleinen Konzentrationen ausgeprägter.

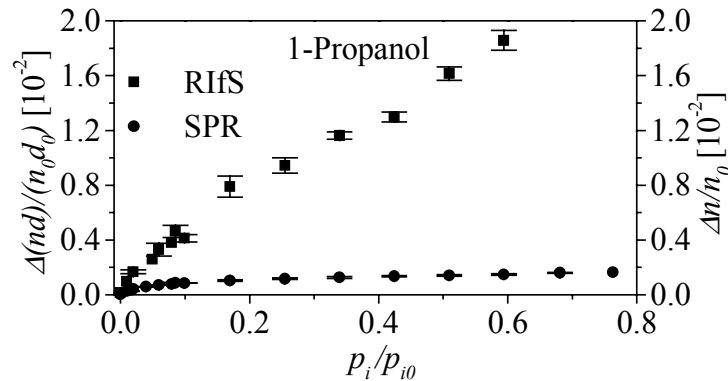


Abb. 77: Vergleich von RfS- und SPR-Messung für 1-Propanol. Die Kalibrierpunkte wurden eine halbe Stunde nach Beginn des Analytflusses aufgenommen.

Für die in Abb. 77 dargestellten Messungen von 1-Propanol gilt das gleiche wie für Ethanol, obwohl die Quellung oberhalb eines relativen Sättigungsdampfdrucks von 0.5 besonders groß zu sein scheint.

Bei der Sorption von allen drei Analyten tritt eine Quellung auf, die mit steigender Konzentration zunimmt. Der Brechungsindex bleibt jedoch ab einer bestimmten Konzentration nahezu konstant. Da er mit der Quellung abnehmen müsste, bedeutet dies, dass sich mit zunehmender Konzentration immer mehr Analyt in die Poren einlagert und keine Sättigung der Poren mit Analyt stattfindet. Das kann durch die Annahme erklärt werden, dass die Poren mit Zunahme der Quellung größer werden und sich mehr Analyt in die Poren einlagern kann. Die Anzahl der Poren, die Analyt aufnehmen können, ist nicht fest, sondern die durchschnittliche Porengröße und damit die Anzahl der zur Analytaufnahme fähigen Poren nimmt mit steigender Konzentration und der dadurch verursachten Quellung der Schicht zu. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, dass die Untersuchung der Aufnahme von Kohlendioxid und Argon durch Polycarbonate [147] ebenfalls eine Quellung der Schicht zeigte, wodurch sich das mittlere Porenvolumen vergrößerte. Die Vergrößerung konnte durch PALS-Messungen nachgewiesen werden. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 78 die zeitaufgelöste Verschiebung der Resonanzwellenlänge bei abwechselnder Begasung der sensitiven Schicht mit synthetischer Luft und verschiedenen ansteigenden Konzentrationen von Methanol dargestellt. Obwohl sich die Signale nach 30 min Analytexposition für die relativen Sättigungsdampfdrücke von 0.62 und 0.8 nur wenig unterscheiden, ist die maximale Verschiebung bei einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.8 höher als bei einem relativen Sätti-

gungsdampfdruck von 0.62. Bei höheren Konzentrationen wird also mehr Analyt in den Poren aufgenommen.

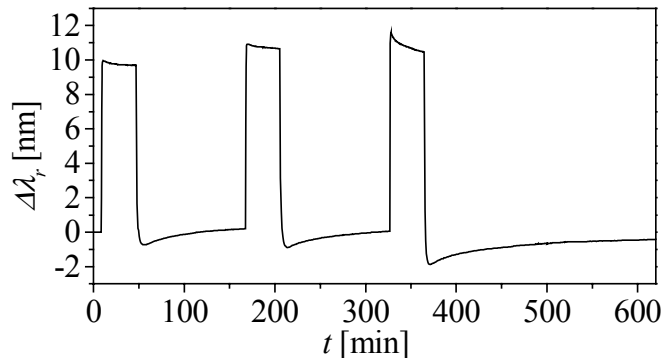


Abb. 78: Zeitaufgelöste Verschiebung der Resonanzwellenlänge bei der Messung von Methanol mit relativen Sättigungsdampfdrücken von 0.31, 0.62 und 0.8 bei 20 °C.

4.4 Diffusion

Wie in Abb. 73 für die SPR-Messungen und in Abb. 75 bis Abb. 77 für die RIfS-Messungen zu sehen, unterscheiden sich die Signale von 1-Propanol, Ethanol und Methanol nach 30 min Analytexposition nur wenig. Die Ansprechzeiten unterscheiden sich jedoch beträchtlich, wie Abb. 69 entnommen werden kann. Als Maß für diesen Unterschied sollen die Diffusionskoeffizienten von Methanol, Ethanol und 1-Propanol bestimmt werden. Da die Schichtdicke der für die SPR-Messungen verwendeten Schichten nicht genau bekannt ist, wurde die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mit RIfS durchgeführt. Die Schichtdicke der verwendeten Schicht betrug 331 nm und wurde aus (19) und (20) berechnet. Da die Schicht während der Analytaufnahme quillt, ist der Diffusionskoeffizient konzentrationsabhängig. Daher wird nur der mittlere Diffusionskoeffizient für eine kleine Konzentration bestimmt, wobei davon ausgegangen wird, dass sich der Diffusionskoeffizient während der Analytaufnahme nur wenig ändert und näherungsweise durch das 2. Ficksche Gesetz und der daraus abgeleiteten Gleichung (40) bestimmt werden kann. In Tab. 12 sind die Diffusionskoeffizienten von Methanol, Ethanol und 1-Propanol bei einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.006 angegeben.

Tab. 12: Diffusionskoeffizienten in einer 331 nm dicken Makrolonschicht bei einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.006.

Analyt	Methanol	Ethanol	1-Propanol
$D [10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}]$	223 ± 29	14.8 ± 0.9	1.19 ± 0.05

Die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Analyte unterscheiden sich danach jeweils um mehr als eine Größenordnung voneinander. Damit wird deutlich, dass sich der größte Unterschied bei der Sorption dieser Analyten durch die Makrolonschicht durch die glasartigen Eigenschaften des Polymers und den daraus resultierenden Unterschied der Diffusionskoeffizienten ergibt. Außerdem wird deutlich, dass durch eine zeitaufgelöste Messung eine sensorische Unterscheidung dieser Analyte möglich ist. Die Resultate dieser Messung werden im nächsten Kapitel dargestellt.

4.5 Quantitative Bestimmung der Alkohole aus Gemischen

Um eine quantitative Bestimmung mehrerer Komponenten aus Gemischen vorzunehmen, müssen mindestens so viele unabhängige Signale gemessen werden, wie Komponenten in dem Gemisch vorhanden sind. In der Regel wird für jedes Signal ein Sensor eingesetzt. Die Auswertung erfolgt dann durch Hauptkomponentenregression oder neuronale Netze [148]. Durch die Aufnahme mehrerer Signale während der Ansprechzeit eines Sensors gelang jedoch bereits in flüssiger Phase die quantitative Bestimmung der Komponenten eines binären Lösungsmittelgemisches mit einer polymeren sensitiven Schicht und RfS als Detektionsprinzip, wobei für die beiden Analyten zu unterschiedlichen Zeitpunkten das maximale Signal detektiert wurde [149]. Außerdem konnten die Komponenten eines binären bzw. ternären Gemisches organischer Analyten, da sie von Mikroorganismen verschieden schnell metabolisiert werden, durch zeitaufgelöste amperometrische Detektion des Sauerstoffverbrauchs quantitativ bestimmt werden [150], [151]. In der Gasphase wurde die zeitaufgelöste Messung in Kombination mit Sensorarrays zur Klassifikation verwendet. Durch die zeitaufgelöste Messung konnte die Klassifikation von sechs Lösungsmitteln mit einem Array aus Dickenscherschwingern verbessert werden [152]. Außerdem konnten mit vier faseroptischen Sensoren zwanzig verschiedene Analyte klassifiziert und mit zehn faseroptischen Sensoren konnte eine halbquantitative Klassifizierung der Analyte in wenig, mittel und viel Analyt vorgenommen werden, wobei 90 % der Testdaten richtig quantifiziert wurden [153]. Für alle diese zeitabhängigen Messungen ist natürlich wichtig, dass sich das zeitabhängige Verhalten der verschiedenen Analyte unterscheidet.

Da sich die Diffusionskoeffizienten und damit die Ansprechzeiten von Methanol, Ethanol und 1-Propanol bei der Messung mit Makrolon, wie im letzten Kapitel dargestellt, stark unterscheiden, sollte daher durch eine zeitaufgelöste Messung und nachfolgende Auswertung mit neuronalen Netzen [154] die Quantifizierung dieser Analyte aus Gemischen möglich sein.

Zunächst wurde ein binäres Gemisch aus Methanol und Ethanol und darauffolgend ein ternäres Gemisch mit zusätzlich 1-Propanol gemessen. Die zeit- und konzentrationsabhängigen Signale von Methanol und Ethanol sind in Abb. 79 und Abb. 80 dargestellt. Die Makrolonschicht wurde dabei jeweils 120 s mit Analyt überströmt, und danach 300 s mit synthetischer Luft. Die höchste Analytkonzentration liegt jeweils bei einem relativen Sättigungsdampfdruck von 0.045.

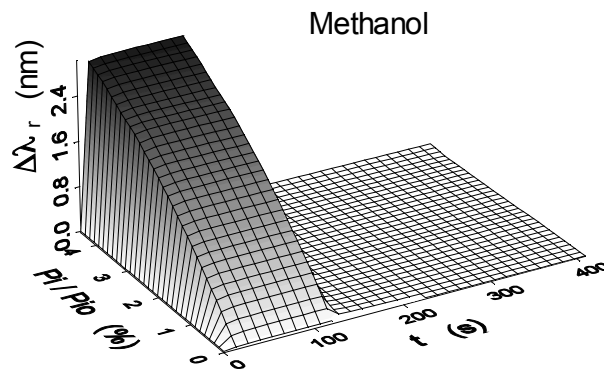


Abb. 79: Konzentrations- und Zeitabhängigkeit der Signale von Methanol.

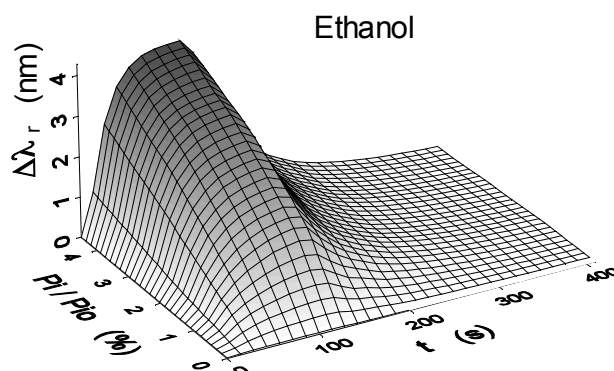


Abb. 80: Konzentrations- und Zeitabhängigkeit der Signale von Ethanol.

Aus Abb. 79 und Abb. 80 wird nicht nur die unterschiedliche Zeitabhängigkeit der Signale, sondern auch die unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit deutlich. Während die Signalzunahme mit der Zunahme der Methanolkonzentration zu allen Messzeiten eine leichte Krümmung enthält, verläuft die Signalzunahme mit der Zunahme der Ethanolkonzentration bei Messzeiten kurz nach Beginn der Analytexposition linear, während sie zu späteren Messzeiten eine stärkere Krümmung erfährt, obwohl die sensitive Schicht auch nach 120 s noch nicht vollständig mit Ethanol gesättigt ist.

Für die Messung der binären Gemische wurde ein voll faktorieller Versuchsplan gewählt. Da jedoch eine Reihe der Kalibriermessungen einen systematischen Versatz

zeigte, wurden diese Messpunkte nicht für die Kalibrierung verwendet. Der verwendete Versuchsplan ist daher in Abb. 81 gezeigt.

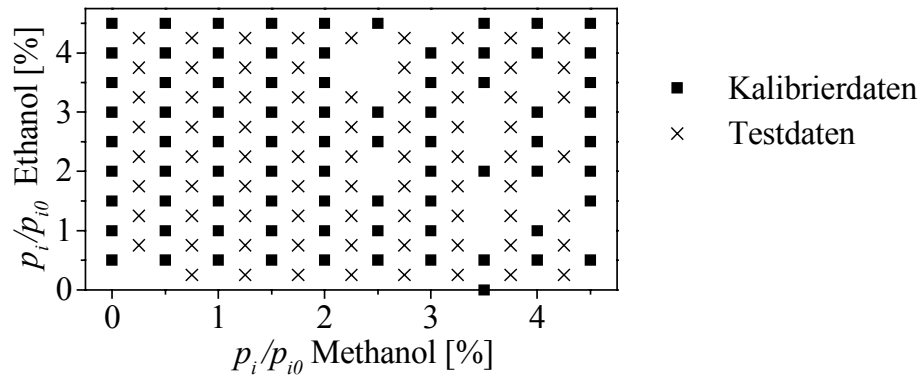


Abb. 81: Versuchsplan für die Messung der binären Gemische von Methanol und Ethanol.

Zunächst wurden die relativen Sättigungsdampfdrücke von Methanol und Ethanol zwischen 0 und 0.045 in 9 Stufen variiert. Die resultierenden Gemische wurden jeweils 120 s über die sensitive Schicht geleitet und danach wurde 300 s mit synthetischer Luft begast. Während der Analytexposition wurden die Messdaten in Abständen von 5 s und danach in Abständen von 10 s gemessen. Die nach diesem Plan gewonnenen Messdaten wurden als Kalibrierdaten für die Optimierung eines neuronalen Netzes verwendet. Für die Testdaten wurden in den gleichen Zeitabständen Gemische, bei denen die relativen Sättigungsdampfdrücke von Methanol und Ethanol zwischen 0.0025 und 0.0425 in 8 Stufen variierten, vermessen. Damit lagen die Konzentrationen der Testdaten, wie in Abb. 81 dargestellt, genau zwischen den Konzentrationen der Kalibrierdaten.

In Abb. 82 sind die Mittelwerte der aus den Testdaten berechneten Konzentrationen und ihre Standardabweichung für Methanol und Ethanol dargestellt. In beiden Fällen ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den vorgegebenen und den berechneten Konzentrationen. Der tatsächliche Vorhersagefehler m berechnet sich mit x_i als dem vorhergesagten berechneten Wert, \hat{x}_i als dem vorgegebenen wahren Wert und der Anzahl der Testdaten n mit

$$m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x}_i)^2}{n}} \quad (65)$$

und unterscheidet sich daher von der Standardabweichung, die sich auf den mittleren berechneten Wert bezieht. Für Methanol ergibt sich für den tatsächlichen Vorhersagefehler bezogen auf den Mittelwert der Konzentrationen der Testdaten ein Fehler von 3.31 %, für Ethanol beträgt er 4.11 %. Die Standardabweichung bezogen auf den Mit-

telwert der Konzentrationen der Testdaten ergibt einen Fehler von 3.11 % für Methanol und von 3.41 % für Ethanol. Der geringe Unterschied zwischen dem tatsächlichen Vorhersagefehler und der Standardabweichung zeigt, dass die mittleren berechneten Werte gut mit den vorgegebenen übereinstimmen. Damit liegen auch keine systematischen Fehler vor.

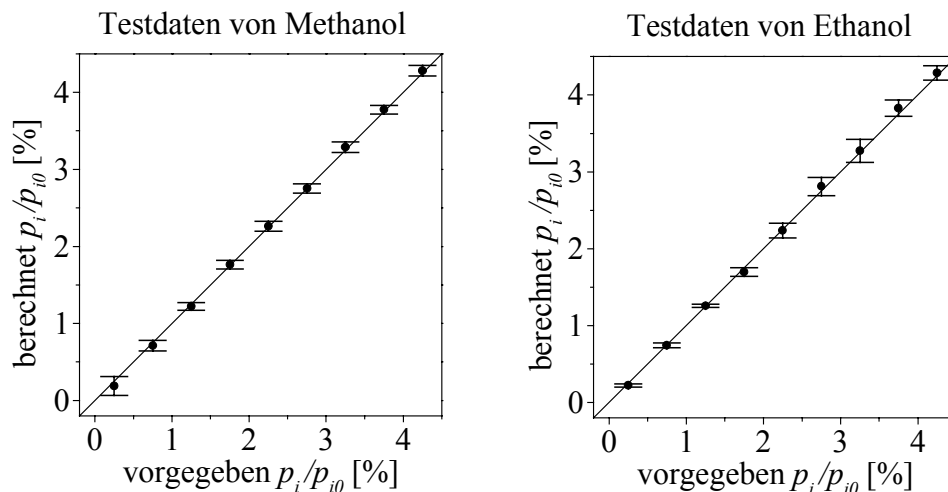


Abb. 82: Vorhergesagte Konzentrationen der Testdaten von Methanol und Ethanol aus binärer Mischung.

Mit nur einem Sensor kann somit Methanol und Ethanol mit einem mittleren tatsächlichen Vorhersagefehler von 3.71 % quantitativ aus einem Gemisch bestimmt werden. Zum Vergleich wurde für die Kalibrierkurven in Abb. 73 die mittlere Standardabweichung bezogen auf die mittlere Zunahme des Brechungsindex berechnet. Dieser Fehler beträgt 1.09 %. Da solche Fehler, die durch das Rauschen der Messung, den Fehlern bei der Einstellung der vorgegebenen Konzentrationen und der Einstellung der vorgegebenen Messtemperatur entstehen, auch in die Gemische eingehen, kann mit einem mittleren tatsächlichen Vorhersagefehler von 3.71 % für die Bestimmung von Methanol und Ethanol die Leistungsfähigkeit der zeitaufgelösten Messung in Kombination mit der Auswertung mit neuronalen Netzen gezeigt werden.

Für die Messung der ternären Gemische wurde ein voll faktorieller Versuchsplan verwendet. Die relativen Sättigungsdampfdrücke von Methanol, Ethanol und 1-Propanol wurden zwischen 0 und 0.036 in 5 Stufen variiert. Die resultierenden Gemische wurden jeweils 580 s über die sensitive Schicht geleitet und danach wurde 4200 s synthetische Luft über die sensitive Schicht geleitet. In Abb. 83 ist die Konzentrations- und Zeitabhängigkeit der Signale von 1-Propanol dargestellt. Auch nach 580 s ist die Makrolon-schicht noch nicht mit 1-Propanol gesättigt. Da diese Zeit für eine sensorische Anwen-

dung jedoch schon sehr lang ist, wurde nicht bis zur Sättigung der sensitiven Schicht mit 1-Propanol gewartet.

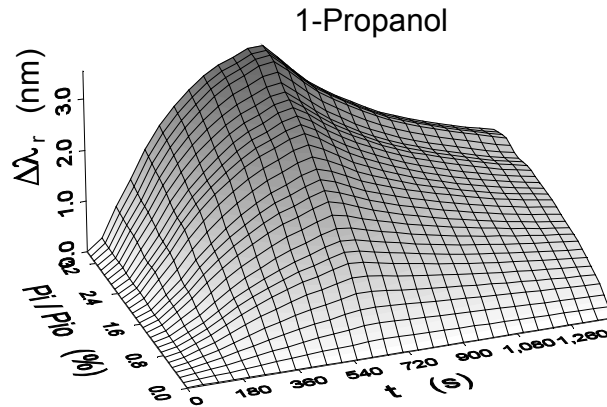


Abb. 83: Konzentrations- und Zeitabhängigkeit der Signale von 1-Propanol.

Es wurden 10 neuronale Netze mit jeweils 75 % zufällig ausgewählter Daten des voll faktoriellen Plans kalibriert und die restlichen 25 % wurden als Testdaten verwendet. Als Variablen wurden 50 Messzeiten, davon 28 während der Analytexposition, verwendet. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der aus allen Testdaten der zehn neuronalen Netze berechneten Konzentrationen sind in Abb. 84 für Methanol, in Abb. 85 für Ethanol und in Abb. 86 für 1-Propanol dargestellt.

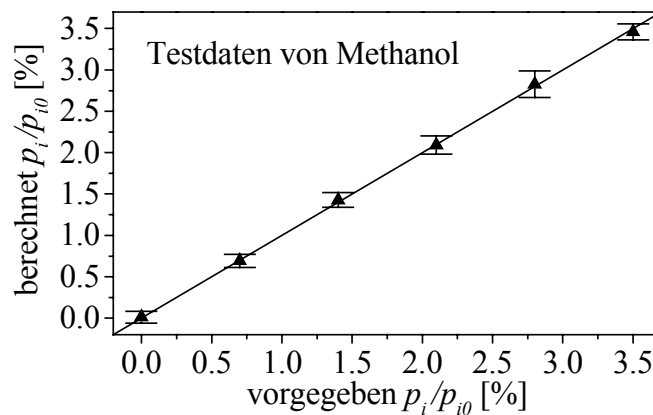


Abb. 84: Vorhergesagte Konzentrationen der Testdaten von Methanol aus dem ternären Gemisch.

Der tatsächliche Vorhersagefehler, bezogen auf den Mittelwert der Konzentrationen der Testdaten von Methanol aus der ternären Mischung, beträgt 6.29 %, die auf den Mittelwert der Konzentrationen der Testdaten bezogene Standardabweichung 5.90 %.

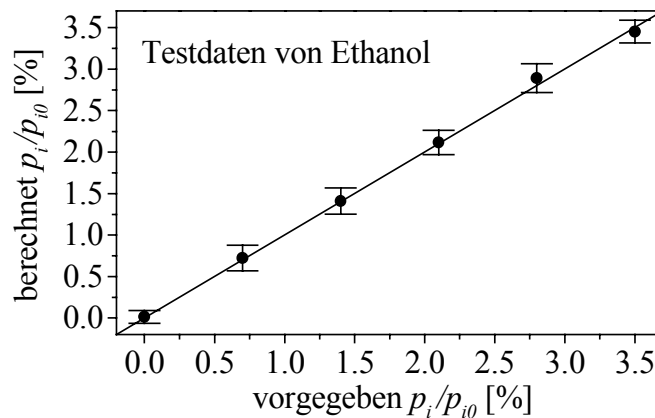


Abb. 85: Vorhergesagte Konzentrationen der Testdaten von Ethanol aus dem ternären Gemisch.

Für Ethanol beträgt der tatsächliche Vorhersagefehler, bezogen auf den Mittelwert der Konzentrationen der Testdaten, 8.46 % und die auf den Mittelwert der Konzentrationen der Testdaten bezogene Standardabweichung 7.96 %.

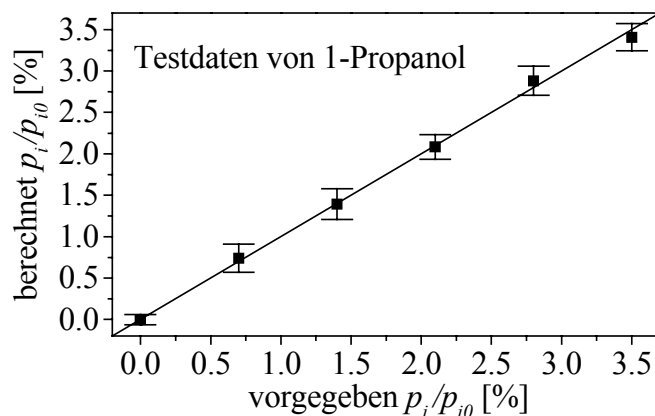


Abb. 86: Vorhergesagte Konzentrationen der Testdaten von 1-Propanol aus dem ternären Gemisch.

Der größte Fehler ergibt sich bei der Vorhersage der Konzentration von 1-Propanol mit 9.68 %, bezogen auf den Mittelwert der Konzentrationen der Testdaten. Die auf den Mittelwert der Konzentrationen der Testdaten bezogene Standardabweichung beträgt 8.98 %.

Wie sich aus den Fehlern und den Abbildungen ergibt, zeigen wie im Fall der binären Mischungen die Mittelwerte der berechneten Konzentrationen nur kleine Abweichungen von den vorgegebenen Konzentrationen. Der mittlere tatsächliche Vorhersagefehler aller drei Analyte, bezogen auf den Mittelwert der Konzentrationen der Testdaten, beträgt 8.14 % und ist etwa doppelt so hoch wie für die binäre Mischung. Dieser Wert könnte

eventuell durch eine längere Messdauer bis die Sättigung der sensitiven Schicht mit 1-Propanol erreicht ist, verbessert werden. Dennoch genügt diese Messzeit für eine quantitative Erkennung von Methanol, Ethanol und 1-Propanol aus dem Gemisch.

Durch eine genetische Optimierung kann die Bestimmung von allen drei Alkoholen ohne erhöhten Messaufwand verbessert werden. Die genaue Vorgehensweise der genetischen Optimierung ist in [155] beschrieben. Es wurden 40 neuronale Netze mit zufälligen Variablen der ursprünglich 50 Variablen und 75 % der Daten des voll faktoriellen Plans trainiert und durch genetische Algorithmen optimiert bis praktisch nur noch eine Variablenkombination übrig blieb (ca. 60 Generationen). Die restlichen 25 % der Daten wurden als Testdaten verwendet. Dieser Vorgang der genetischen Optimierung wurde mit 40 verschiedenen Kombinationen aus Test- und Kalibrierdaten durchgeführt. Die Wahrscheinlichkeit, mit der einzelne Variable in dem optimierten Netz vorkommen ist in Abb. 87 dargestellt. Die schwarzen Balken geben die Wahrscheinlichkeiten der Messzeiten bei Begasung mit Analyt, die weißen Balken bei Begasung mit synthetischer Luft an.

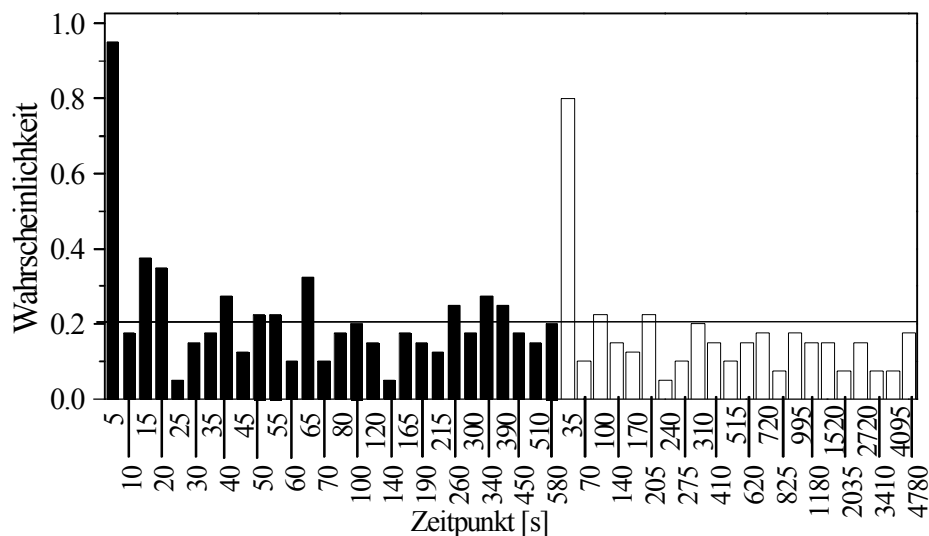


Abb. 87: Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Variablen nach der genetischen Optimierung von 40 neuronalen Netzen.

Es ist deutlich, dass jeweils der erste Messpunkt nach Beginn und Ende der Analytexposition benötigt wird. Da die Diffusion von Methanol sehr schnell ist, sind diese Messpunkte vermutlich für die Bestimmung von Methanol wichtig. Für die Bestimmung von 1-Propanol sind die Messzeiten bei 260 s bis 390 s wichtig. Eine Messzeit bis 580 s ist erstaunlicherweise jedoch nicht nötig.

In Tab. 13 ist der tatsächliche Vorhersagefehler in Abhängigkeit der Variablenanzahl angegeben. Dazu wurden die nach der genetischen Optimierung häufigsten Variablen in unterschiedlicher Anzahl für die Kalibrierung der neuronalen Netze verwendet. In Abb. 87 ist z.B. die Auswahl der Variablen für 13 Variablen durch eine Linie bei der Wahrscheinlichkeit 0.2 eingezeichnet. Wenn mehrere Variable mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorkamen, wurden alle Möglichkeiten für die gleiche Gesamtzahl der Variablen berechnet und die beste Möglichkeit in Tab. 13 angegeben.

Tab. 13: Tatsächlicher Vorhersagefehler in Abhängigkeit der Variablenanzahl.

Variablenzahl	Fehler
3	0.45583
4	0.19104
6	0.13165
7	0.12875
8	0.13030
9	0.12920
10	0.12186
11	0.12294
12	0.12275
13	0.12361
14	0.12417
16	0.12476
50	0.13963

Der geringste Fehler ergibt sich für zehn Variablen. Bei der Verwendung von 10 Variablen kann der Fehler um 13 % gegenüber der Verwendung von 50 Variablen gesenkt werden. Der tatsächliche Vorhersagefehler bezogen auf die mittlere Konzentration der Testdaten beträgt dann 7.1 %. Selbst sechs Variablen ergeben noch einen kleineren Fehler als 50 Variablen. Die geringste theoretisch mögliche Zahl von 3 Variablen ergibt jedoch einen so großen Fehler, dass in der Praxis keine Vorhersage der einzelnen Konzentrationen mehr möglich ist.

Prinzipiell ist die quantitative Bestimmung von Methanol, Ethanol und 1-Propanol aus einem ternären Gemisch möglich. Da die Messzeiten jedoch sehr lang sind, wurde zusätzlich die Vorhersage nur für die Variablen während Analytexposition auf die sensitive Schicht berechnet. Damit wurde ein tatsächlicher Fehler von 8.59 % bestimmt. Werden nur Messzeiten unterhalb von 150 s berücksichtigt, ergibt sich ein tatsächlicher Fehler von 10.44 % und liegt damit deutlich oberhalb des Werts für die Rechnung mit

allen Variablen. Für einen praktischen Einsatz müsste die Schichtdicke der sensitiven Schicht zur Reduktion der Messzeit daher reduziert werden.

4.6 Zusammenfassung von Kapitel IV4

In diesem Kapitel wurde die Aufnahme von Methanol, Ethanol und 1-Propanol durch ein mikroporöses Polycarbonat mit dem Ziel der gröÙenselektiven Detektion untersucht. Es konnte unter der Annahme, dass eine isotrope sensitive Makrolonschicht vorliegt, gezeigt werden, dass sich alle drei Analyte in die Poren des Polymers einlagern und gleichzeitig eine Quellung der Polymerschicht stattfindet. Die Brechungsindexzunahme durch die Einlagerung in die Poren unterschied sich, bei Gleichgewichtseinstellung des Analyten zwischen Gasphase und sensitiver Schicht, für die verschiedenen Analyte nur wenig. Da sich bei glasartigen Polymeren jedoch die Diffusionskoeffizienten für verschieden große Analyte stark unterscheiden, konnte ein großer Unterschied in den Ansprechzeiten der verschiedenen Analyte beobachtet werden. Die Zunahme des Brechungsindex der Makrolonschicht bei Begasen mit den drei Analyten hängt also von deren Konzentration und der betreffenden Einwirkzeit auf die sensitive Schicht ab. Durch die Auswertung mehrerer Messpunkte während einer 2-minütigen Analytexposition auf die sensitive Schicht und während des Rückgangs des Signals auf die Basislinie konnte eine quantitative Bestimmung der Analyten Methanol und Ethanol mit einem mittleren tatsächlichen Vorhersagefehler von 3.71 % aus einem binären Gemisch durchgeführt werden. Durch längere Analytexposition auf die sensitive Schicht konnte die quantitative Bestimmung von Methanol, Ethanol und 1-Propanol mit einem mittleren tatsächlichen Vorhersagefehler von 8.14 % aus einem ternären Gemisch mit einem einzigen Sensor durchgeführt werden. Die Auswertung erfolgte durch neuronale Netze. Durch eine genetische Optimierung konnte der Vorhersagefehler des ternären Gemisches noch um 13 % auf einen Fehler von 7.1 % verringert werden.

V ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden mittels Oberflächenplasmonenresonanz die Wechselwirkungen verschiedener sensitiver Schichten mit flüchtigen organischen Verbindungen charakterisiert. Als Voraussetzung für diese Charakterisierung wurden die Übertragungsfunktionen des Transducers für die verschiedenen sensitiven Schichten berechnet, wodurch die Änderung des Brechungsindex bei Analytaufnahme als physikalische Größe bestimmt werden konnte. Es wurden insbesondere die unterschiedlichen Selektivitätskriterien, die Sensitivität, die Stabilität und das Ansprechverhalten gummi- und glasartiger Polymere, sowie nematischer Flüssigkristalle und Cyclodextrine untersucht.

Cyclodextrine bilden sensitive Schichten mit definierten chiralen Komplexierungsstellen. Ein für massensensitive Sensoren aufgestelltes Modell, bei dem die Wechselwirkung zwischen chiralem Analyt und Lipodex E als sensitiver Schicht in einen enantioselektiven und einen nicht enantioselektiven Anteil unterschieden wird, konnte mittels der Untersuchung der Racemate und Enantiomere von Halodiether B und Isofluran bestätigt werden. Als beste Vergleichsmöglichkeit von SPR mit cGC wurde die Differenz der freien Komplexierungsenthalpie der Enantiomere mit Lipodex E herangezogen. Für die Enantiomere von Isofluran und die Enantiomere von Halodiether B ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den mit cGC bestimmten Werten. Für das S-Enantiomer von Halodiether B ergab sich bei der gleichen Konzentration ein bis zu mehr als neunfach höheres Signal als für das R-Enantiomer. Das stellt für die Gasphase eine enorme Enantioselektivität dar. Aufgrund der Instabilität der Mischschichten aus Polysiloxan und Lipodex E und der langen Ansprechzeiten der reinen Lipodex E-Schicht ist eine sensorische Anwendung dieser Schichten in nächster Zeit jedoch nicht zu erwarten. Eine Verbesserung der Stabilität der Mischschichten kann allerdings durch eine kovalente Anbindung von Lipodex E an das Polysiloxan erzielt werden. Mit stabilen Schichten wäre eine sensorische Kontrolle und eine erhöhte Sicherheit bei der Applikation von Isofluran als Inhalationsanästhetikum möglich.

Der entscheidende Messeffekt bei der Verwendung orientierter nematischer Flüssigkristalle als sensitive Schichten beruht auf der Störung der Ordnung des nematischen Flüssigkristalls bei der Analytaufnahme. Da es sich bei den verwendeten Flüssigkristallen um aromatische Verbindungen handelte, wurde eine Selektivität gegenüber aromatischen Verbindungen festgestellt. Aufgrund der größeren Störung der Ordnung konnte zudem eine gewisse Selektivität gegenüber cyclischen Verbindungen im Vergleich zu linearen Verbindungen festgestellt werden. Bereits diese Selektivität der Schichten

gegenüber verschiedenen Analytklassen lässt eine Verwendung von Flüssigkristallen in Kombination mit sensitiven Schichten anderer Selektivität in Sensorarrays vielversprechend erscheinen. Zudem konnte auch ein Unterschied von meta- und para-Xylol bei der Messung mit der nematischen Phase bei geeigneten Messtemperaturen festgestellt werden. Besonders vorteilhaft ist bei den Flüssigkristallen jedoch nicht die Selektivität sondern die auf dem Phasenübergang beruhende Sensitivität. Daher wurde der Phasenübergang und dessen Beeinflussung durch verschiedene Analyte und Messtemperaturen eingehend untersucht. Bei dem Übergang von der nematischen in die isotrope Phase handelt es sich um einen Phasenübergang 1. Ordnung, weshalb sich der Brechungsindex sprunghaft ändert. Diese sprunghafte Änderung des Brechungsindex könnte einer Schwellwertkontrolle dienen. Da nachgewiesen werden konnte, dass die Konzentration, bei der ein Phasenübergang auftritt, linear mit der Messtemperatur zusammenhängt, kann der Schwellwert durch die geeignete Wahl der Messtemperatur eingestellt werden. Da eine Erhöhung der Messtemperatur eine Erniedrigung des Verteilungskoeffizienten bewirkt, bestand eine weitere Optimierung der Konzentrationseinstellung des Schwellwertes in der Verwendung eines Flüssigkristalls mit niedrigerem Klärpunkt. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass am Phasenübergang bei der Messung mit einer definierten Wellenlänge und einem definierten Einstrahlwinkel ein hohes Signal/Rausch-Verhältnis erhalten wird. Dadurch können diese Schichten prinzipiell zur Schwellwertkontrolle auch mit einem vereinfachten, billigeren Messaufbau eingesetzt werden. Mit ATR-FT-IR-Messungen wurde die Störung der Ordnung des nematischen Flüssigkristalls durch Konzentrationen, bei denen noch kein Phasenübergang auftritt, durch die Aufnahme von Analytmolekülen in die Flüssigkristallschicht, belegt. Daher konnte bei Messtemperaturen knapp unterhalb des Klärpunkts auch die Sensitivität für kleine Konzentrationen verbessert werden. Die Vielseitigkeit, die schnellen Ansprechzeiten und die gute Reversibilität, machen flüssigkristalline sensitive Schichten für die Anwendung interessant. Kritisch ist die Stabilität der in dieser Arbeit verwendeten Flüssigkristalle. Da jedoch in den letzten Jahren für die Verwendung in Displays eine große Anzahl verschiedener Flüssigkristalle synthetisiert und ihre Stabilität auch für diese Verwendung verbessert wurde, stehen für eine praktische Anwendung auch stabilere Flüssigkristalle zur Verfügung.

Bei den mikroporösen Polymeren als sensitiven Schichten folgte, aufbauend auf die Charakterisierung der Sorption verschiedener Alkohole durch Makrolon mit RfS und SPR, die Erkenntnis, dass nicht die Aufnahme des Analyten in die Poren, sondern der Unterschied in den Ansprechzeiten entscheidend für die Selektivität ist. Damit wurde bei zeitaufgelöster Messung die Analytgröße als Selektivitätskriterium erkannt. Durch

zeitaufgelöste Messung und die Auswertung mit neuronalen Netzen konnten die Konzentrationen von Methanol, Ethanol und 1-Propanol quantitativ aus Gemischen vorhergesagt werden. Dabei war vor allem die Ansprechzeit für 1-Propanol noch sehr lang. Durch die Verwendung dünnerer sensitiver Schichten könnte diese jedoch verkürzt werden. Da die Stabilität der Makrolonschichten sehr hoch ist und durch die zeitaufgelöste Messung eine sehr gute Selektivität erzielt werden kann, steht der sensorischen Verwendung solcher sensitiver Schichten nichts im Wege. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die Zeitabhängigkeit der Signale mit nur einem Sensor die Quantifizierung mehrerer Komponenten aus Gemischen gelingt. Damit kann ein kostengünstiger Einzelsensor anstatt eines Sensorarrays verwendet werden.

Insgesamt war es möglich, durch die Charakterisierung der Wechselwirkung verschiedener sensitiver Schichten mit ausgewählten Analyten die Selektivitätskriterien dieser sensitiven Schichten herauszuarbeiten und geeignete Bedingungen für eine möglichst hohe Selektivität und Sensitivität zu finden. So wies Lipodex E die höchste Selektivität und Sensitivität bei kleinen Konzentrationen der Analyten und bei Verwendung von reinem Lipodex E auf. Bei den Flüssigkristallen wird die höchste Sensitivität bei Verwendung eines Flüssigkristalls mit niedrigem Klärpunkt bei einer möglichst hohen reduzierten Temperatur als Messtemperatur erzielt. Eine hohe Selektivität der nematischen Phase, beispielsweise gegenüber meta- und para-Xylol, wird jedoch bei geringeren reduzierten Temperaturen erzielt. Bei Makrolon wird, wie bei Lipodex E, ebenfalls bei kleinen Konzentrationen die höchste Sensitivität erzielt. Die Selektivität ergibt sich nicht aus dem Gleichgewichtssignal, sondern aus dem Ansprechverhalten der sensitiven Schicht. Daher ist mit dieser Schicht sogar die Bestimmung mehrerer Komponenten aus Gemischen mit nur einem Sensor möglich.

VI ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

A	Achsenabschnitt bei Sorption nach Langmuir
A, B, C	Cauchy-Parameter
A, B, C	Antoine-Parameter
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection)
c	Konzentration
c	Lichtgeschwindigkeit
cGC	Kapillargaschromatographie
d	physikalische Schichtdicke
D	Diffusionskoeffizient
D_0	Grenzwert bei ungehemmter Diffusion
E	elektrisches Feld
E	Extinktion
E_{PYP}	Extinktion von PYP
E_A	Extinktion von PYP mit Analyt
E_A	Aktivierungsenthalpie des Diffusionsprozesses
E_1	in der Chromatographie erstelulierendes Enantiomer
E_2	in der Chromatographie zweitelulierendes Enantiomer
$f_{P/G}$	Verteilungskoeffizient zwischen Polymer und Gasphase
G	freie Enthalpie
Halodiether B	1,1,1,3,3-pentafluoro-2-(fluoromethoxy)-3-methoxypropan
Haloether A	1,1,1,3,3-pentafluoro-2-(fluoromethoxy)-propen
I	Intensität
I_e	Intensität des eingestrahnten Lichtes
I_r	Intensität des reflektierten Lichtes
IFS	Interferenzspektrum
IR	Infrarot
k_x	Wellenvektor entlang der x -Achse
$k_{z\nu}$	Wellenvektor senkrecht zur Oberfläche ins Medium ν reichend
$k_{x,i}$	Imaginärteil des Wellenvektors entlang der x -Achse
$k_{x,re}$	Realteil des Wellenvektors entlang der x -Achse

K_1	aus der Funktion nach Langmuir bestimmte Komplexierungs-konstante
K_2	Steigung bei Sorption nach Henry
K18	4-Cyano-4'-n-hexyl-biphenyl
k_{ad}, k_{des}	Geschwindigkeitskonstante des Adsorptions- bzw. Desorptionsprozesses
k_b, k_t	Werte des Korrekturfaktors des lokalen Feldes entlang der Hauptachsen
LC	Flüssigkristall (liquid crystal)
Lipodex E	Octakis(3-O-butanoyl-2,6-di-O-n-pentyl)- γ -cyclodextrin
m	Ordnung eines Extrempunktes bei RfS
m	Masse
m	tatsächlicher Fehler
M	Molmasse
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
n	Molzahl
n	Anzahl der Testdaten
n	Brechungsindex
n_D	Brechungsindex bei der Wellenlänge der Na-D-Linie ($\lambda = 590 \text{ nm}$)
n_e	außerordentlicher Brechungsindex
n_i	Brechungsindex des isotropen Mediums
n_o	ordentlicher Brechungsindex
\tilde{n}	komplexer Brechungsindex
N_A	Avogadro Konstante
p	Dampfdruck
PALS	Positronenlebensdauerspektroskopie
p_i	partieller Dampfdruck des Analyten bei Messtemperatur
p_{i0}	Sättigungsdampfdruck des Analyten bei Messtemperatur
ppm	parts per million
PDMS	Polydimethylsiloxan
PS255	Polydimethyl-(0.5-1%)methylvinylsiloxan-copolymer
PYP	Mischung aus 4-n-hexyl-4'-n-hexyloxy-pyrimidylphenyl PYP-606 und 4-n-heptyl-4'-n-methoxy-pyrimidylphenyl PYP-701: 1/1
QMB	Quarzmikrowaage (quartz micro balance)
r	relative Retention

r	Fresnelkoeffizient
r_p	Fresnelkoeffizient für parallel polarisiertes Licht
r_s	Fresnelkoeffizient für senkrecht polarisiertes Licht
R	allgemeine Gaskonstante
R	Korrelationskoeffizient der linearen Regression
R	Reflexionsgrad
R_p	Reflexionsgrad des parallel polarisierten Lichtes (transversal magnetisch)
R_s	Reflexionsgrad des senkrecht polarisierten Lichtes (transversal elektrisch)
R'	Retentionsinkrement
RIfS	Reflektometrische Interferenzspektroskopie
s	Signal
S	Entropie
S	Ordnungsparameter
SE	spektrale Ellipsometrie
SPR	Oberflächenplasmonenresonanz (surface plasmon resonance)
t	Zeit
t_0	Totzeit
t'	Nettoretentionszeit
T	Temperatur
T_{FN}	Schmelzpunkt (Übergang fest – nematisch)
T_G	Glastemperatur
T_{NI}	Klärpunkt (Übergang nematisch – isotrop)
T^+	Grenze der überhitzten nematischen Phase
T^-	Grenze der unterkühlten nematischen Phase
T^*	reduzierte Temperatur
UV	Ultraviolett
V	Volumen
V_0	von den Polymersegmenten besetztes Volumen
V_f	freies Volumen
x_i	vorhergesagter, berechneter Wert
\hat{x}_i	vorgegebener, wahrer Wert
x	Molenbruch

x_i	Molenbruch des gelösten Stoffes in der isotropen Phase
x_n	Molenbruch des gelösten Stoffes in der nematischen Phase
α	Trennfaktor
α_i, α_t	Werte des molekularen Polarisierbarkeitstensors entlang der Hauptachsen
β_i	Phasengrenze der isotropen Phase
β_n	Phasengrenze der nematischen Phase
Δ	ellipsometrischer Winkel
Δ	Differenz
δ	Phasenverschiebung
δ_z	Eindringtiefe entlang der z -Achse
δ_z^I	Testtiefe entlang der z -Achse
ε	Dielektrizitätskonstante
ε_{re}	Realteil der Dielektrizitätskonstante
ε_i	Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante
ε	Extinktionskoeffizient
Φ	Volumenbruch
λ	Wellenlänge
λ_p	Wellenlänge der Volumenplasmonen
λ_r	Resonanzwellenlänge der Oberflächenplasmonen
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Θ	Winkel
ρ	Dichte
ω	Kreisfrequenz
Ψ	ellipsometrischer Winkel

VII LITERATUR

- [1] Göpel, W.; Hesse, J.; Zemel, J. *Sensors: A comprehensive survey, Vol. 2 Chemical and biochemical sensors* VCH, Weinheim, 1991.
- [2] Dickert, F.L.; Tortschanoff, M.; Weber, K.; Zenkel, M. *Process control with mass-sensitive chemical sensors – Cyclodextrine modified polymers as coatings* Fresenius J. Anal. Chem. 362 (1998) 21-24.
- [3] Frank, M.; Ulmer, H.; Ruiz, J.; Visani, P.; Weimar, U. *Complementary analytical measurements based upon gas chromatography-mass spectrometry, sensor system and human sensory panel: A case study dealing with packaging materials* Anal. Chim. Acta 431 (2001) 11-29.
- [4] Jurs, P.C.; Bakken, G.A.; McClelland, H.E. *Computational methods for the analysis of chemical sensor array data from volatile analytes* Chem. Rev. 100 (2000) 2649-2678.
- [5] Seemann, J. W. *Charakterisierung der Wechselwirkung von Polymeren mit organischen Lösungsmitteln über die Reflektometrische Interferenzspektroskopie* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1997.
- [6] Hierlemann, A. *Massensensitive Detektion flüchtiger organischer Substanzen mit modifizierten Polysiloxanen* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1996.
- [7] Bodenhöfer, K.; Hierlemann, A.; Seemann, J.; Gauglitz, G.; Koppenhoefer, B.; Göpel, W. *Chiral discrimination using piezoelectric and optical gas sensors* Nature 387 (1998) 577-580.
- [8] Lu, C.-J.; Shih, J.-S. *Detection of polar organic vapours with piezoelectric crystals coated with crown ethers* Anal. Chim. Acta 306 (1995) 129-137.
- [9] Dickert, F.L.; Schuster, O. *Supramolecular detection of solvent vapours with calixarenes: Mass-sensitive sensors, molecular mechanics and BET studies* Microchim. Acta 119 (1995) 55-63.
- [10] Dickert, F.L.; Bäumlner, U.P.A.; Stathopoulos, H. *Mass-sensitive solvent vapor detection with calix[4]resorcinarenes: Tuning sensitivity and predicting sensor effects* Anal. Chem. 69 (1997) 1000-1005.
- [11] Dickert, F.L.; Haunschild, A.; Reif, M.; Bulst, W. *Sensors for organic solvent detection in the ppm range based on dioxo[6.1.6.1]paracyclophanes – from molecular modeling to analyte recognition* Adv. Mater. 5/4 (1993) 277-279.
- [12] Nabok, A.V.; Lavrik, N.V.; Kazantseva, Z.I.; Nesterenko, B.A.; Markovskiy, L.N.; Kalchenko, V.I.; Shivaniuk, A.N. *Complexing properties of calix[4]resorcinolarene LB films* Thin Solid Films 259 (1995) 244-247.

- [13] Davis, F.; Stirling, C.J.M. *Calix[4]resorcinarene monolayers and multilayers: Formation, structure, and differential adsorption* Langmuir 12 (1996) 5365-5374.
- [14] Lai, C.S.I.; Moody, G.J.; Thomas, J.D.R.; Mulligan, D.C.; Stoddart, J.F.; Zarzycki, R. *Piezoelectric quartz crystal detection of benzene vapour using chemically modified cyclodextrins* J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1988) 319-324.
- [15] Bodenhöfer, K.; Hierleman, A.; Seemann, J.; Gauglitz, G.; Christian, B.; Koppenhoefer, B.; Göpel, W. *Chiral discrimination in the gas phase using different transducers: Thickness shear mode resonators and reflectometric interference spectroscopy* Anal. Chem. 69 (1997) 3058-3068.
- [16] Rella, R.; Serra, A.; Siciliano, P.; Tepore, A.; Valli, L.; Zocco, A. *Langmuir-Blodgett multilayers based on copper phthalocyanine as gas sensor materials: active layer-gas interaction model and conductivity modulation* Langmuir 13 (1997) 6562-6567.
- [17] Fietzek, C. *Präferenzielle Einlagerung flüchtiger organischer Verbindungen in polykristalline Phthalocyanin-Schichten: Mechanismus und Anwendung als chemischer Sensor* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2001.
- [18] Drapp, B.; Pauluth, D.; Brandenburg, A.; Gauglitz, G. *Integrated optical devices with liquid crystal overlays for sensing with volatile organic compounds* Applications of Photonic Technology 3 Lampropoulos A.; Lessard R.A. (eds), SPIE 3491 (1999) 1167-1173.
- [19] Drapp, B.; Pauluth, D.; Krause, K.; Gauglitz, G. *The application of the phase transition in nematic liquid crystals for the optical detection of volatile organic compounds* Fresenius J. Anal. Chem. 364 (1999) 121-127.
- [20] Rathgeb, F. *Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen in sensitiven Schichten* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1999.
- [21] Betsch, C. *Chemosensoren für Freone* Zulassungsarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2001.
- [22] Janata, J.; Josowicz, M.; Vanýsek, P. *Chemical Sensors* Anal. Chem. 70 (1998) 179R-208R.
- [23] Raether, H. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings* Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [24] Potyrailo, R.A.; Hobbs, S.E.; Hieftje, G.M. *Optical waveguide sensors in analytical chemistry: Today's instrumentation, applications and trends for future development* Fresenius J. Anal. Chem. 362 (1998) 349-373.
- [25] Brynda, E.; Houska, M.; Wikerstal, A.; Pientka, Z.; Dyr, J.E.; Brandenburg, A. *Characterization of flexibility of ultrathin protein films by optical sensing* Langmuir 16/9 (2000) 4352-4357.

- [26] Gauglitz, G.; Nahm, W. *Observation of spectral interferences for the determination of volume and surface effects of thin polymer films* Fresenius Z. Anal. Chem. 341 (1991) 279 – 283.
- [27] Kieser, B. *Gasdetektion durch Oberflächenplasmonenresonanz: Vergleich zwischen polymeren und flüssigkristallinen sensitiven Schichten* Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1998.
- [28] Fresnel, A. *Oeuvres Complètes*, Vol. 2, Paris, 1865.
- [29] Maxwell, J.C. *Treatise on electricity and magnetism* Clarendon Press, Oxford 1873.
- [30] Ritchie, R.H. *Plasma losses by fast electrons in thin films* Phys. Rev. 106 (1957) 874-881.
- [31] Wood, R.W. *On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum* Phil. Magm. 4 (1902) 396-402.
- [32] Turbadar, T. *Complete adsorption of light by thin metal films* Proc. Phys. Soc. Lond. 73 (1959) 40-44.
- [33] Otto, A. *Excitation of surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection* Z. Phys. 216 (1968) 398-410.
- [34] Kretschmann, E.; Raether, H. *Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light* Z. Naturforsch. 23a (1968) 2135-2136.
- [35] Nylander, C.; Liedberg, B.; Lind, T. *Gas detection by means of surface plasmon resonance* Sens. Actuators B 3 (1982) 79-88.
- [36] Liedberg, B.; Nylander, C.; Lundström, I. *Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing* Sens. Actuators B 4 (1983) 299-304.
- [37] Raether, H. *Surface plasmon oscillations and their applications* Phys. Thin Films 9 (1977) 145-261.
- [38] Johansen, K.; Arwin, H.; Lundström, I.; Liedberg, B. *Imaging surface plasmon resonance sensor based on multiple wavelength: Sensitivity considerations* Rev. Sci. Instr. 71/9 (2000) 3530-3538.
- [39] Jung, L.S.; Campbell, C.T.; Chinowsky, T.M.; Mar, M.N.; Yee, S.S. *Quantitative interpretation of the response of surface plasmon resonance sensors to adsorbed films* Langmuir 14 (1998) 5636-5648.
- [40] Wolter, H. *Optik dünner Schichten* in: Handbuch der Physik, Band XXIV, 461-472, Springer Verlag, Berlin, 1956.
- [41] Chu, K.C.; Chen, C.K.; Shen, Y.R. *Measurement of refractive indices and study of isotropic-nematic phase transition by the surface plasmon technique* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 59 (1980) 97-108.

- [42] Vukusic, P.S.; Bryan-Brown, G.P.; Sambles, J.R. *Surface plasmon resonance on gratings as a novel means for gas sensing* Sens. Actuators B 8 (1992) 155-160.
- [43] Innes, R.A.; Sambles, J.R. *Optical characterisation of gold using surface plasmon-polaritons* J. Phys. F: Met. Phys. 17 (1987) 277-287.
- [44] Sambles, J.R.; Hibbins, A.P.; Jory, M.J.; Azizbekyan, H. *A surface plasmon study of the optical dielectric function of indium* Journal of modern optics 47/7 (2000) 1227-1235.
- [45] Steiner, G.; Sablinskas, V.; Hübner, A.; Kuhne, C.; Salzer, R. *Surface plasmon resonance imaging of microstructured monolayers* J. Mol. Struc. 509 (1999) 265-274.
- [46] Lucht, R.; Bahr, C. *Surface plasmon resonance study of the spreading of a liquid-crystal smectic-A droplet on a gold substrate* Phys. Rev. Lett. 85/19 (2000) 4080-4083.
- [47] Evans, S.D.; Allison, H.; Boden, N.; Flynn, T.M.; Henderson, J.R. *Surface plasmon resonance imaging of liquid crystal anchoring on patterned self-assembled monolayers* J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2143-2148.
- [48] Nelson, S.G.; Johnston, K.S.; Yee, S. S. *High sensitivity surface plasmon resonance sensor based on phase detection* Sens. Actuators B 35/36 (1996) 187-191.
- [49] Nikitin, P.I.; Beloglazov, A.A.; Kochergin, V.E.; Valeiko, M.V.; Ksenevich, T.I. *Surface plasmon resonance interferometry for biological and chemical sensing* Sens. Actuators B 54 (1999) 43-50.
- [50] Nikitin, P.I.; Grigorenko, A.N.; Beloglazov, A.A.; Valeiko, M.V.; Savchuk, A.I.; Savchuk, O.A.; Steiner, G.; Kuhne, C.; Huebner, A.; Salzer, R. *Surface plasmon resonance interferometry for micro-array biosensing* Sens. Actuators. A 85 (2000) 189-193.
- [51] Harris, R.D.; Wilkinson, J.S. *Waveguide surface plasmon resonance sensors* Sens. Actuators B 29 (1995) 261-267.
- [52] Abdelghani, A.; Chovelon, J.M.; Jaffrezic-Renault, N.; Ronot-Trioli, C.; Veillas, C.; Gagnaire, H. *Surface plasmon resonance fibre-optic sensor for gas detection* Sens. Actuators B 38/39 (1997) 407-410.
- [53] Jorgenson, R.C.; Yee, S.S. *Control of the dynamic range and sensitivity of a surface plasmon resonance based fiber optic sensor* Sens. Actuators A 43 (1994) 44-48.
- [54] Lavers, C.R.; Wilkinson, J.S. *A waveguide-coupled surface-plasmon sensor for an aqueous environment* Sens. Actuators B 22 (1994) 75-81.
- [55] Katerkamp, A.; Bolsmann, P.; Niggemann, M.; Pellmann, M.; Cammann, K. *Micro-chemical sensors based on fiber-optic excitation of surface plasmons* Mik-rochim. Acta 119 (1995) 63-72.

- [56] Abdelghani, A.; Chovelon, J.M.; Jaffrezic-Renault, N.; Veillas, C.; Gagnaire, H. *Chemical vapour sensing by surface plasmon resonance optical fibre sensor coated with fluoropolymer* Anal. Chim. Acta 337 (1997) 225-232.
- [57] Homola, J.; Yee, S.S.; Gauglitz, G. *Surface plasmon resonance sensors: Review* Sens. Actuators B 54 (1999) 3-15.
- [58] Mündliche Mitteilung eines Mitarbeiters dieser Firma.
- [59] Stemmler, I.; Brecht, A.; Gauglitz, G. *Compact surface plasmon resonance-transducers with spectral readout for biosensing applications* Sens. Actuators B 54 (1999) 98-105.
- [60] Cahill, C.P.; Johnston, K.S.; Yee, S.S. *A surface plasmon resonance sensor probe based on retro-reflection* Sens. Actuators B 45 (1997) 161-166.
- [61] Melendez, J.; Carr, R.; Bartholomew, D.U.; Kukanskis, K.; Elkind, J.; Yee, S.; Furlong, C.; Woodbury, R. *A commercial solution for surface plasmon sensing* Sens. Actuators B 35/36 (1996) 212-216.
- [62] Melendez, J.; Carr, R.; Bartholomew, D.U.; Taneja, H.; Yee, S.; Jung, C.; Furlong, C. *Development of a surface plasmon resonance sensor for commercial applications* Sens. Actuators B 38/39 (1997) 375-379.
- [63] Kraus, G. *Reflektometrisch-interferometrische Bestimmung organischer Verbindungen* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1993.
- [64] Brecht, A. *Interferenzspektroskopische Untersuchung von Affinitätsreaktionen* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1993.
- [65] Brecht, A.; Gauglitz, G. *Optimised layer system for immunosensors based on the RI/S transducer* Fresenius J. Anal. Chem. 349 (1994) 360 – 366.
- [66] Bergmann; Schaefer *Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 3, II Optik*, 8. Auflage, de Gruyter, Berlin, 1987.
- [67] Hecht, E. *Optik*, Addison-Wesley, Bonn; München; New York; Amsterdam; Tokyo; Madrid, 1989.
- [68] Kraus, G.; Gauglitz, G. *Application and comparison of algorithms for the evaluation of interferograms* Fresenius J. Anal. Chem. 344 (1992) 153-157.
- [69] Hänel, C.; Gauglitz, G. *Comparison of reflectometric interference spectroscopy with other instruments for label-free optical detection* Anal. Bioanal. Chem. 372 (2002) 91-100.
- [70] Azzam, R.M.A. *Ellipsometry and polarized light* North-Holland, Publishing Amsterdam, 1987.
- [71] Tompkins, H.G. *A user's guide to ellipsometry* Academic Press Inc., Boston, 1993.

- [72] Hehl, K. *Untersuchung dünner polymerer Filme und deren Wechselwirkung mit Analyten mit spektraler Ellipsometrie* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1998.
- [73] Günzler; Böck *IR-Spektroskopie Eine Einführung* 2. Auflage, VCH, Weinheim, 1990.
- [74] Kramer, M. *FT-IR-ATR-spektroskopische Untersuchung zur Morphologie dünner organischer Schichten und ihrer Wechselwirkung mit Analyten* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1997.
- [75] Aspnes, D. E.; Theeten, J. B.; Hottier, F. *Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry* Phys. Rev. B 20 (1979) 3292-3302.
- [76] Bruggeman, D.A.G. *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen* Ann. Phys. 24 (1935) 636-665.
- [77] Elias, H.-G. *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf, Heidelberg, 1996.
- [78] Lechner, M.D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E.H. *Makromolekulare Chemie*, 2. überarbeitete Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel, 1996.
- [79] Maier, G. *Polymermembranen zur Gastrennung* Angew. Chem. 110 (1998) 3128-3143.
- [80] Koros, W.J.; Fleming, G.K. *Membrane-based gas separation* J. Membr. Sci. 83 (1993) 1-80.
- [81] Wedler, G. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 3. Auflage, VCH, Weinheim, 1987.
- [82] Wyzgol, R.C. *Zur Optimierung der Bestimmung organischer Stoffe in Luft und Wasser mit Hilfe der Infrarotanalyse extrahierender Membranen* Dissertation, Universität Essen, 1989.
- [83] Hayashi, J.-I.; Yamamoto, M.; Kusakabe, K.; Morooka, S. *Simultaneous improvement of permeance and permselectivity of 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride-4,4'-oxydianiline polyimide membrane by carbonization* Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 4364-4370.
- [84] Dubinin, M.M. *The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces* Chem. Rev. 60 (1960) 235-241.
- [85] Dlubek, G.; Stejny, J.; Alam, M.A. *Effect of cross-linking on the free volume properties of diethylene glycol bis(allyl carbonate) polymer networks: A positron annihilation lifetime study* Macromolecules, 31 (1998) 4574-4580.
- [86] Tanaka, K.; Okamoto, K.-I.; Kita, H.; Ito, Y. *Correlation between positron annihilation lifetime spectroscopy of CO₂ in glassy polymers* Polymer Journal 25 (1993) 577-584.

- [87] Buchhold, R. *Bimorphe Gassensoren* Dresdner Beiträge zur Sensorik, Band 7, Dresden University Press, 1999.
- [88] Herold, M. *Modifikation von Festkörperoberflächen und ihre Charakterisierung durch Ellipsometrie* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2001.
- [89] Schurig, V.; Novotny, H.P. *Separation of enantiomers on diluted permethylated β -cyclodextrin by high-resolution gas chromatography* J. Chrom. 441 (1988) 155-163.
- [90] Szente, L.; Szejtli, J. *Non-chromatographic analytical uses of cyclodextrins* Analyst 123 (1998) 735-741.
- [91] Swanson, B.; Johnson, S.; Shi, J., Yang, X. *Cyclodextrin-based microsensors for volatile organic compounds* ACS symposium series 690 (1998) 130-138.
- [92] Li, D.; Ma, M. *Surface acoustic wave microsensors based on cyclodextrin coatings* Sens. Actuators B 69 (2000) 75-84.
- [93] May, I.P.; Byfield, M.P.; Lindström, M.; Wünsche, L.F. *Chiral discrimination using quartz crystal microbalance and comparison with gas chromatographic retention data* Chirality 9 (1997) 225-232.
- [94] Bodenhöfer, K.; Hierlemann, A.; Juza, M.; Schurig, V.; Göpel, W. *Chiral discrimination of inhalation anesthetics and methyl propionates by thickness shear mode resonators: New insights into the mechanisms of enantioselectivity by cyclodextrins* Anal. Chem. 69 (1997) 4017-4031.
- [95] Hierlemann, A.; Ricco, A.J.; Bodenhöfer, K.; Göpel, W. *Effective use of molecular recognition in gas sensing: Results from acoustic wave and in situ FT-IR measurements* Anal. Chem 71 (1999) 3022-3035.
- [96] Juza, M.; Braun, E.; Schurig, V. *Preparative enantiomer separation of the inhalation anesthetics enflurane, isoflurane and desflurane by gas chromatography on a derivatized γ -cyclodextrin stationary phase* J. Chrom. A 769 (1997) 119-127.
- [97] Schmidt, R. *Enantiomeranalytik chiraler Inhalationsanästhetika und ihrer Zersetzungsprodukte mittels GC* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2001.
- [98] Frink, E.J.; Malan, T.P.; Morgan, S.E.; Brown, E.A.; Malcomson, M.; Brown, B.R. *Quantification of the degradation products of sevoflurane in two CO₂ absorbants during low-flow anesthesia in surgical patients* Anesthesiology 80 (1994) 71-76.
- [99] Bito, H.; Ikeda, K. *Closed-circuit anesthesia with sevoflurane in humans (effects on renal and hepatic function and concentrations of breakdown products with soda lime in the circuit)* Anesthesiology 80 (1994) 71-76.
- [100] Schurig, V.; Juza, M. *Approach to the thermodynamics of enantiomer separation by gas chromatography - Enantioselectivity between the chiral inhalation anes-*

- thetics enflurane, isoflurane and a diluted γ -cyclodextrin derivative* J. Chrom. A 757 (1997) 119-135.
- [101] Bodenhöfer, K. *Chirale Erkennung mit Schwingquarzsensoren* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1997.
- [102] Collings, P. J. *Liquid crystals: Nature's delicate phase of matter* Adam Hilger Verlag, Bristol, 1990.
- [103] Khoo, I.-C. *Liquid crystals: Physical properties and nonlinear optical phenomena* John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
- [104] Gramsbergen, E.F.; Longa, L.; deJeu, W.H. *Landau theory of the nematic-isotropic phase transition* Phys. Rep. 135/4 (1986) 195-257.
- [105] Castro, M.; Puértolas, J.A. *Character of the phase transition in liquid crystals by AC calorimetry* Thermochimica Acta 304/305 (1997) 291-301.
- [106] Kahn, F. J. *Orientation of liquid crystals by surface coupling agents* Appl. Phys. Lett. 22/8 (1973) 386-388.
- [107] Nishikawa, M.; Sano, K.; Miyamoto, T.; Yokoyama, Y.; Bessho, N.; Seo, D.-S.; Ilmura, Y.; Kobayashi, S. *Pretilt angle of nematic liquid crystals on organic solvent soluble polyimide* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 259 (1995) 47-53.
- [108] Noh, S.-H.; Araki, K.; Sugitani, Y.; Seno, M. *Polyamide-type high pretilt surface: Effect of side-chain structure and type of liquid crystals on the generation of pretilt angle* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 241 (1994) 159-166.
- [109] Nakajima, Y.; Saito, K. *The pretilt angle controllable polyimide Langmuir-Blodgett film for nematic liquid crystals* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 237 (1993) 111-119.
- [110] Han, K.Y.; Uchida, T. *Temperature dependence of LC-molecular alignment on rubbed polymer layer* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 262 (1995) 45-52.
- [111] Seo, D.-S.; Muroi, K.-I.; Kobayashi, S. *Generation of pretilt angles in nematic liquid crystal, 5CB, media aligned on polyimide films prepared by spin-coating and LB techniques: Effect of rubbing* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 213 (1992) 223-228.
- [112] Hasegawa, R.; Mori, Y.; Sasaki, H.; Ishibashi, M. *Analysis of rubbed polyimide films by polarized infrared spectroscopy* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 262 (1995) 77-88.
- [113] Kim Y.B.; Kim H.S., Choi, J.S.; Matuszczyk, M.; Olin, H.; Buivydas, M.; Rudquist, P. *Atomic force microscopy of rubbed polyimide aligning films for liquid crystal displays* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 262 (1995) 89-98.
- [114] Seo, D.-S.; Hwang, L.-Y.; Kobayashi, S. *Investigation of pretilt angle generation in nematic liquid crystal with oblique non-polarized UV light irradiation on polyimide films* Liquid Crystals 23/6 (1997) 923-925.

- [115] Riviere, D.; Levy, Y.; Imbert, C. *Determination of liquid crystal refractive indices from critical angle measurements* Optics Communications 25/2 (1978) 206-210.
- [116] Karat, P.P.; Madhusudana, N.V. *Elastic and optical properties of some 4'-n-alkyl-4-cyanobiphenyls* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 36 (1976) 51-64.
- [117] Faetti, S.; Palleschi, V. *Nematic-isotropic interface of some members of the homologous series of 4-cyano-4'-(n-alkyl)biphenyl liquid crystals* Phys. Rev. A 30/6 (1984) 3241-3251.
- [118] Dunmur, D.A.; Manterfield, M.R.; Miller, W.H.; Dunleavy, J.K. *The dielectric and optical properties of the homologous series of cyano-alkyl-biphenyl liquid crystals* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 45 (1978) 127-144.
- [119] Coles, H.J.; Strazielle, C. *The order-disorder phase transition in liquid crystals as a function of molecular structure. I. The alkyl cyanobiphenyls* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 55 (1979) 237-250.
- [120] Matire, D.E.; Oweimreen, G.A.; Agren, G.I.; Ryan, S.G.; Peterson, H.T. *The effect of quasispherical solutes on the nematic to isotropic transition in liquid crystals* J. Chem. Phys. 64/4 (1976) 1456-1463.
- [121] Kato, K.; Kobinata, S.; Maeda, S. *Spectroscopic and thermodynamic studies of binary mixtures composed of nematogenic and non-nematogenic components* Liquid Crystals 5/2 (1989) 595-600.
- [122] Baumann, D. *Optical and thermodynamic properties of mixtures of pleochroic dye with some alkyl-cyanobiphenyl liquid crystals* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 172 (1989) 41-50.
- [123] Baumann, D. *The study of the guest effect on the nematic phase stabilization* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 159 (1988) 197-218.
- [124] Kronberg, G.; Gilson, D.F.R.; Patterson, D. *Effect of solute size and shape on orientational order in liquid-crystal systems* J. Chem. Soc. Faraday transactions II 72 (1976) 1673-1685.
- [125] Hanemann, T.; Haase, W. *Guest-host-mixtures: A correlation between the dye's order parameter with thermodynamic and structural quantities* Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 98/4 (1994) 596-602.
- [126] Patrash, S.J.; Zellers, E.T. *Investigation of nematic liquid-crystals as surface-acoustic-wave sensor coatings for discrimination between isomeric aromatic organic vapors* Anal. Chim. Acta. 288 (1994) 167-177.
- [127] Dickert, F.L.; Zenkel, M.E.; Bulst, W.-E.; Fischerauer, G.; Knauer, U. *Fullerene/liquid crystal mixtures as QMB- and SAW-coatings – Detection of diesel- and solvent-vapours* Fresenius J. Anal. Chem. 357 (1997) 27-31.

- [128] Dickert, F.L.; Zwissler, G.K. *Liquid crystals on interdigital structures – Applications as capacitive chemical sensors* Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97/2 (1993) 184-188.
- [129] Novak, T.J.; Poziomek, E.J.; Mackay, R.A. *Use of anisotropic materials as chemical detectors* Anal. Letters 5/3 (1972) 187-192.
- [130] Poziomek, E.J.; Novak, T.J.; Mackay, R.A. *Use of liquid crystals as vapor detectors* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 27 (1973) 175-185.
- [131] Kim, S.-R.; Shah, R.R.; Abbott, N.L. *Orientations of liquid crystals on mechanically rubbed films of bovine serum albumin: A possible substrate for biomolecular assays based on liquid crystals* Anal. Chem. 72 (2000) 4646-4653.
- [132] Skaife, J.J.; Abbott, N.L. *Quantitative interpretation of the optical textures of liquid crystals caused by specific binding of immunoglobulins to surface-bound antigens* Langmuir 16 (2000) 3529-3536.
- [133] Kaspar, S. *Thermodynamik und Kinetik der Quellung von Polymeren - Untersuchungen mit RfS* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1997.
- [134] Riddick, A.; Bunger, R. *Physical properties and methods of purification* 4. Auflage, Wiley Interscience, New York, 1986.
- [135] Bodenhöfer, K.; Hierleman, A.; Schlunk, R.; Göpel, W. *New method of vaporising volatile organics for gas tests* Sens. Actuators B 45/3 (1997) 259-264.
- [136] gemessen von Martin Herold
- [137] Schurig, V.; Grosenick, H. *Preparative enantiomer separation of enflurane and isoflurane by inclusion gas chromatography* J. Chrom. A 666 (1994) 617-625.
- [138] Mutschler, T. *Charakterisierung von Polymeren für die Chemosensorik und integriert optisch wellenleitenden Schichten* Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2001.
- [139] Schmidt, R.; Roeder, M.; Oeckler, O.; Simon, A.; Schurig, V. *Separation and absolute configuration of the enantiomers of a degradation product of the new inhalation anesthetic sevoflurane* Chirality 12 (2000) 751-755.
- [140] Schomburg, G.; Kötter, H.; Stoffels, D.; Reissig, W. *Automated instrumentation for multidimensional preparative scale GC (PSGC)* Chromatographia 19 (1984) 382-390.
- [141] Abschlussbericht der DFG Forschergruppe *Molekulare Mustererkennung mit supramolekularen Strukturen und Polymeren* Tübingen (2000) 50.
- [142] Dickert, F.L.; Reif, H.; Stathopoulos, H. *Molecular modeling of host-guest inclusion compounds: Calculation and practical application to chemical sensors* J. Mol. Model. 2 (1996) 410-416.

- [143] Kieser, B.; Fietzek, C.; Schmidt, R.; Belge, G.; Weimar, U.; Schurig, V.; Gauglitz, G. *A cyclodextrin host for enantioselective detection of a halogenated diether as guest investigated via optical and electrical transducers* eingereicht zur Publikation in Anal. Chem.
- [144] Drapp, B. *Modellierung und Charakterisierung von integriert-optischen Wellenleitern im Zusammenwirken mit Polymerfilmen und flüssigkristallinen Schichten für die Umweltanalytik* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2001.
- [145] Currie, L.A. *Detection: International update, and some emerging dilemmas involving calibration, the blank, and multiple detection decisions* Chemometrics Intelligent Laboratory Systems 37 (1997) 151-181.
- [146] Dlubek, G.; Clarke, A.; Fretwell, H.; Dugdale, S.B.; Alam, M.A. *Positron lifetime studies in glassy polycarbonate and polystyrene* Physica Status Solidi a 157 (1996) 351-364.
- [147] Bohlen, J.; Wolff, J.; Kirchheim, R. *Free-volume of polycarbonates at different gas pressure studied by positron annihilation* 255-257 (1997) 393-395.
- [148] Zupan, J.; Gasteiger, J. *Neural networks in chemistry and drug design*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [149] Yan, H.M.; Kraus, G.; Gauglitz, G. *Detection of mixtures of organic pollutants in water by polymer film receptors in fibre-optical sensors based on reflectometric interference spectrometry* Anal. Chim. Acta 312 (1995) 1-8.
- [150] Slama, M.; Zaborosch, C.; Wienke, D.; Spener, F. *Simultaneous mixture analysis using dynamic microbial sensor combined with chemometrics* Anal. Chem. 68 (1996) 3845-3850.
- [151] Plegge, V.; Slama, M.; Süselbeck, B.; Wienke, D.; Spener, F.; Knoll, M.; Zaborosch, C. *Analysis of ternary mixtures with a single dynamic microbial sensor and chemometrics using a nonlinear multivariate calibration* Anal. Chem. 72 (2000) 2937-2942.
- [152] Sugimoto, I.; Nakamura, M.; Kuwano, H. *Molecular sensing using plasma polymer thin-film probes* Sens. Actuators B 10 (1993) 117-122.
- [153] Johnson, S.R.; Sutter, J.M.; Engelhardt, H.L.; Jurs, P.C.; White, J.; Kauer, J.S.; Dickinson, T.A.; Walt, D.R. *Identification of multiple analytes using an optical sensor array and pattern recognition neural networks* Anal. Chem. 69 (1997) 4641-4648.
- [154] Die Auswertung mit neuronalen Netzen erfolgte durch Frank Dieterle.
- [155] Dieterle, F.; Kieser, B.; Gauglitz, G. *Genetic algorithms and neural networks for the quantitative analysis of ternary mixtures using a single sensor set-up* Publikation in Vorbereitung für Chem. Intell. Lab. Syst. 2002.

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt in erster Linie meinem Doktorvater, Prof. Dr. Günter Gauglitz, für das interessante Thema, seine Unterstützung bei verschiedenen Projekten und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen. Außerdem danke ich ihm sowie Dr. Soichi Otsuki und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Möglichkeit eines zweimonatigen Forschungsaufenthalts am Osaka National Research Institute. Prof. Dr. Heinz Oberhammer danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises sowie der Arbeitsgruppe von Dr. Udo Weimar danke ich für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gilt dabei Dipl.-Chem. Frank Dieterle, Dipl.-Phys. Margarete Hotz, Dr. Dieter Reichl und Dr. Ivo Stemmler für Kritik, Anregungen und fruchtbare Diskussionen sowie meinen ehemaligen Zimmerkollegen Dipl.-Chem. Georg Belge, Carmen Betsch, Carolin Jelinek, Dr. Dirk Nopper, Dipl.-Inf. Fred Rapp und Dipl.-Chem. Matthias Vollprecht für ihre ständige Diskussionsbereitschaft. Dipl.-Chem. Frank Dieterle danke ich außerdem für die Auswertung der zeitaufgelösten Messungen mit neuronalen Netzen und Hilfe bei computertechnischen Schwierigkeiten. Für Messungen der spektralen Ellipsometrie danke ich Dipl.-Phys. Rüdiger Frank, Dr. Martin Herold und Dipl.-Chem. Tina Mutschler.

Prof. Dr. Volker Schurig danke ich für die gute Zusammenarbeit und für seine Diskussionsbereitschaft innerhalb der Forschergruppe „Molekulare Mustererkennung“. Für die Synthese von Lipodex E und der Analyten Isofluran und Halodiether B, sowie für die Trennung von racemischem Halodiether B danke ich Dr. Roswitha Schmidt. Insbesondere danke ich Dr. Christopher Fietzek für die vergleichenden Messungen mit Quarzmikrowaagen.

Für die Überlassung der verwendeten Flüssigkristalle und Orientierungspolymere danke ich Dr. Detlef Pauluth von der Firma Merck KGaA.

Für die finanzielle Unterstützung durch das Graduiertenkolleg „Quantitative Analyse und Charakterisierung von biologisch und pharmazeutisch relevanten Stoffen“ und die Forschergruppe „Molekulare Mustererkennung mit supramolekularen Strukturen und Polymeren“ danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel[†], G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack[†], B. Koppenhöfer, K.-A. Kovar, D. Krug, N. Kuhn, H. Liebich, E. Lindner, M. Maier, H.-J. Meyer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, A. Rieker, V. Schurig, E. Schweda, F. Seelig, H.-U. Siehl, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K.-P. Zeller, C. Ziegler.

LEBENS LAUF

Birgit Kieser

geboren am 28.09.72 in Kirchheim/Teck

ledig

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1979 – 1983 | Friedrich-Glück-Schule in Nürtingen |
| 1983 – 1992 | Max-Planck-Gymnasium in Nürtingen
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife |
| 10/92 – 11/97 | Chemiestudium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen |
| 09/95 – 02/96 | Chemiestudium an der Université de Bourgogne in Dijon,
Frankreich, Erasmusstipendium |
| 12/97 – 06/98 | Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische
Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Prof.
Dr. Gauglitz mit dem Thema: “Gasdetektion durch
Oberflächenplasmonenresonanz: Vergleich zwischen
polymeren und flüssigkristallinen sensitiven Schichten“ |
| 07/98 – 01/02 | Dissertation am Institut für Physikalische und Theoretische
Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Prof.
Dr. Gauglitz mit dem Thema: “Charakterisierung sensitiver
Schichten zur Selektivitätssteigerung optischer Chemo-
sensoren“ |
| 07/98 – 07/01 | Kollegiatin bzw. Stipendiatin des Graduiertenkollegs
„Analytische Chemie“ der Deutschen Forschungs-
gemeinschaft an der Universität Tübingen |
| 06/00 - 07/00 | Forschungsaufenthalt am Osaka National Research Institute
in Ikeda, Japan, Stipendium des Deutschen Akademischen
Austauschdienstes |
| 12/98 – 04/99,
02/00 – 01/02 | Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie der Universität Tübingen |