

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
INSTITUT FÜR WASSERCHEMIE UND CHEMISCHE BALNEOLOGIE
LEHRSTUHL FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

Photophoretische Charakterisierung und Separation von Hydrokolloiden

Dipl.-Ing. (FH) Clemens Helmbrecht, M. Eng.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Schuster

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. R. Nießner
2. Univ.-Prof. Dr. U. Heiz
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. K.-O. Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 21.04.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 22.06.2009 angenommen.

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht:

C. Helmbrecht, R. Niessner, C. Haisch (2007): Photophoretic velocimetry for colloid characterization and separation in a cross-flow setup. *Analytical Chemistry*, **79**, 7097-7103.

C. Helmbrecht, R. Niessner, C. Haisch (2008): Characterization of cells and bacteria by photophoretic velocimetry. *Proc. SPIE*, **6859**, 685913-685913-7.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Reinhard Nießner danke ich für die sehr interessante Themenstellung, das mir entgegengebrachte Vertrauen, die finanzielle Unterstützung, die mir Kongressteilnahmen ermöglichten und sein stetes Interesse am Fortschritt der Arbeit. Weiterhin danke ich ihm für die uneingeschränkte Bereitstellung der technischen Mittel und den Freiraum in der Bearbeitung des Themas.

Herrn Dr. Christoph Haisch danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und seine Betreuung der praktischen und theoretischen Aspekte dieser Arbeit. Für seine Verfügbarkeit für wissenschaftliche ebenso wie ausserwissenschaftliche Diskussionen möchte ich ihm hiermit herzlich danken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn apl. Prof. Dr. Dietmar Knopp, PD Dr. Thomas Baumann, Dr. Michael Seidel und Dr. Natalia Ivleva für ihre offenen Ohren und für ihre hilfreichen Tipps.

Für die gute Zusammenarbeit und für ihre Bereitschaft, ihren Humor mit mir zu teilen, möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen Karin Zell, Carsten Kykal und Laura Toops bedanken. Durch die Gesprächsbereitschaft eröffneten sich neue Sichtweisen zu Photoakustik, Meteorologie, Statistik, Microsoft, Bildauswertung und Matlab.

Frau Christine Sternkopf gilt mein Dank für die Anfertigung unzähliger REM-Aufnahmen und die Durchführung vieler ICP-MS-Messungen. Dem Werkstatt-Team mit Günther Dollinger, Sebastian Wiesemann und Julius El Masry danke ich für die Umsetzung der *cutting-edge*-Konstruktionsaufgaben.

Den Praktikantinnen und Praktikanten Stefanie Benker, Ning Zhang, Christine Acher und Dominik Keupp sowie den Studenten des Vertiefungsfaches „Analytische Chemie“ Florian Löbermann, Holger Sievert und Florian Schweinberger möchte ich an dieser Stelle für ihre Mitarbeit und ihr Engagement an den ihnen übertragenen Projekten rund um die Synthese von uniformen und irregulären Partikeln bzw. die Charakterisierung von Partikeln mittels AF⁴ danken. Auch wenn diese zum Teil kurzfristigen Projekte keinen Eingang in die Seiten dieser Arbeit gefunden haben, waren sie doch ein nicht unerheblicher Teil meines gesamten Aufgabenbereiches. Den Bachelorstudenten Manuela Phillip, Andreas Brunner und Christian Görner danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung auf den Gebieten der Photophorese, Photoakustik und Partikelsynthese.

Herrn Dr. Thomas Schmid und Herrn Dr. Harald Prestel möchte ich an dieser Stelle für die Starthilfe am Institut ein ganz besonderes Dankeschön aussprechen. Sie vermittelten mir bereits als Diplomand das Handwerkszeug der wissenschaftlichen Arbeitsweise, ohne die diese Arbeit in der vorliegenden Form wohl nicht zustande gekommen wäre.

Allen meinen Freunden danke ich für ihre Unterstützung und ihre manchmal erfolgreichen Versuche, um mich von meinem Schreibtisch wegzubekommen, was dieser Arbeit durchaus zuträglich war.

Herzlichen Dank ans Schlusslektorat Michaela, Silvia, Peter, Andreas, Jochen und Harry, die konstant am Fortgang und für den Inhalt der Arbeit reges Interesse zeigten.

An dieser Stelle möchte ich es nicht versäumen, mich bei meiner Mutter und meiner Schwester und bei meinen Schwiegereltern für ihre Ausdauer, Unterstützung und ihr Vertrauen, das sie in mich gesetzt haben, zu bedanken.

Meiner lieben Frau Miriam danke ich für ihre umfassende Geduld, ihre seelische Unterstützung und ihre tolle Fürsorge um unseren kleinen Michael gerade in der Endphase der Doktorarbeit.

„Dumm darf man sein. Man muss nur wissen, wie man sich helfen kann.“

In Andenken an meinen Vater.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Hydrokolloide..... | 1 |
| 1.2 Analytik von Hydrokolloiden | 4 |
| 1.2.1 <i>Charakterisierung der Partikelgröße</i> | 4 |
| 1.2.2 <i>Trennung</i> | 6 |
| 1.3 Photophorese | 8 |
| 1.3.1 <i>Historische Entwicklung</i> | 8 |
| 1.3.2 <i>Einfluss der Strahlformung</i> | 9 |
| 1.3.3 <i>Photophoretische Kräfte zur Partikelcharakterisierung</i> | 10 |
| 2 Aufgabenstellung | 13 |
| 3 Theoretische Grundlagen | 15 |
| 3.1 Photophorese | 15 |
| 3.1.1 <i>Wechselwirkung von Licht mit Materie</i> | 15 |
| 3.1.2 <i>Laserstrahlen</i> | 17 |
| 3.1.3 <i>Allgemeine Herleitung der photophoretischen Kraft</i> | 19 |
| 3.1.4 <i>Photophoretische Kraft bei inhomogener Intensitätsverteilung</i> | 20 |
| 3.1.5 <i>Photophoretische Effizienz</i> | 22 |
| 3.1.6 <i>Photophoretische Geschwindigkeit</i> | 26 |
| 3.2 Elektrophorese | 27 |
| 3.3 Photoakustische Spektroskopie..... | 29 |
| 3.3.1 <i>Mechanismus der photoakustischen Signalerzeugung</i> | 29 |
| 3.3.2 <i>Die photoakustische Signalamplitude</i> | 30 |
| 3.3.3 <i>Detektion photoakustischer Signale</i> | 31 |

| | |
|--|-----------|
| 4 Experimenteller Teil | 33 |
| 4.1 Komponenten photophoretischer Systeme | 33 |
| 4.1.1 <i>Laser</i> | 34 |
| 4.1.2 <i>Optisches Abbildungssystem</i> | 35 |
| 4.1.3 <i>Mikrofluidisches System</i> | 36 |
| 4.1.4 <i>Digitale Bildverarbeitung</i> | 38 |
| 4.2 Experimentelle Aufbauten zur kontinuierlichen Charakterisierung und Trennung von Partikeln..... | 45 |
| 4.2.1 <i>Photophoretische Geschwindigkeitsmessung</i> | 45 |
| 4.2.2 <i>Photophoretische Trennung von Partikeln</i> | 47 |
| 4.3 Photoakustische Spektroskopie zur Messung von Absorptionsspektren von Kolloiden | 49 |
| 4.4 Verwendete Materialien und Probenvorbereitung | 52 |
| 4.4.1 <i>Weitere Geräte</i> | 52 |
| 4.4.2 <i>Materialien zur Konstruktion photophoretischer Flußzellen</i> | 52 |
| 4.4.3 <i>Kolloide</i> | 53 |
| 4.4.4 <i>Mikroorganismen</i> | 54 |
| 4.4.5 <i>Weitere Chemikalien</i> | 54 |
| 5 Flusszellenentwicklung | 55 |
| 5.1 Auslegung des Bilderfassungssystems | 56 |
| 5.1.1 <i>Partikelanzahldichte</i> | 56 |
| 5.1.2 <i>Mittlerer Partikelabstand</i> | 58 |
| 5.1.3 <i>Arbeitsbereich und Zusammenfassung der Parameter</i> | 60 |
| 5.2 Digitale Bildverarbeitung | 62 |
| 5.2.1 <i>Anforderungen an die automatisierte Auswerteroutine</i> | 62 |
| 5.2.2 <i>Bildvorverarbeitungsroutine GR2BIN</i> | 63 |
| 5.2.3 <i>Testsequenz</i> | 68 |
| 5.2.4 <i>Entwicklung der PIV-Methode</i> | 69 |
| 5.2.5 <i>Evaluierung der PIV-Methode</i> | 70 |
| 5.2.6 <i>Entwicklung der PT-Methode</i> | 73 |
| 5.2.7 <i>Evaluierung der PT-Methode</i> | 74 |
| 5.2.8 <i>Vergleich der Methoden</i> | 76 |

| | |
|--|-----------|
| 5.3 Auslegung des Lasersystems | 77 |
| 5.4 Theoretisches Modell der Partikeltrennung..... | 80 |
| 5.4.1 <i>Laserstrahlparameter</i> | 82 |
| 5.4.2 <i>Querfluss und Laserleistung</i> | 83 |
| 5.4.3 <i>Partikeleigenschaften</i> | 85 |
| 5.4.4 <i>Dimensionierung der Trennzelle</i> | 87 |
| 5.5 Konstruktion der Flusszellen | 90 |
| 5.5.1 <i>Aufbau der Flusszelle zur Qualifizierung</i> | 90 |
| 5.5.2 <i>Aufbau der Flusszelle zur Trennung</i> | 91 |
| 6 Ergebnisse und Diskussion..... | 95 |
| 6.1 Komponenten photophoretischer Systeme | 95 |
| 6.1.1 <i>HeNe-Laser</i> | 95 |
| 6.1.2 <i>Nd:YAG-Laser</i> | 100 |
| 6.1.3 <i>Vergleich der Lasersysteme</i> | 103 |
| 6.1.4 <i>Hydrodynamischer Querfluss</i> | 104 |
| 6.1.5 <i>Elektrophoretischer Querfluss</i> | 105 |
| 6.2 Evaluierung der digitalen Bildauswertung an Realbildern | 109 |
| 6.2.1 <i>Transversaler Strahlradius</i> | 109 |
| 6.2.2 <i>Geschwindigkeitsbestimmung mittels der PIV-Methode</i> | 110 |
| 6.2.3 <i>Geschwindigkeitsbestimmung aus Realbildern mittels der PT-Methode</i> | 114 |
| 6.2.4 <i>Bestimmung der Partikelanzahldichte</i> | 123 |
| 6.2.5 <i>Evaluierung der automatischen Bildauswertung</i> | 127 |
| 6.3 Photophoretische Geschwindigkeitsmessung | 130 |
| 6.3.1 <i>Laserstrahlintensität</i> | 130 |
| 6.3.2 <i>Partikelradius</i> | 131 |
| 6.3.3 <i>Geschwindigkeitsverteilungen</i> | 133 |
| 6.3.4 <i>Brechungsindex</i> | 136 |
| 6.3.5 <i>Mischungen von Kolloiden</i> | 139 |
| 6.3.6 <i>Mikroorganismen</i> | 142 |
| 6.3.7 <i>Absorbierende Partikel</i> | 144 |

| | |
|--|------------|
| 6.4 Trennung von Hydrokolloiden | 149 |
| 6.4.1 Charakterisierung der Kreuzstromanordnung..... | 149 |
| 6.4.2 Charakterisierung von Kolloidsuspensionen..... | 155 |
| 6.4.3 Ablauf einer Trennung | 156 |
| 6.4.4 Lage des Fokus | 158 |
| 6.4.5 Querfluss | 161 |
| 6.4.6 Optimierung der Trennung..... | 162 |
| 7 Zusammenfassung | 165 |
| 8 Anhang..... | 169 |
| 8.1 Abkürzungsverzeichnis | 169 |
| 8.2 Symbolverzeichnis..... | 172 |
| 8.2.1 Griechische Formelbuchstaben | 172 |
| 8.2.2 Lateinische Formelbuchstaben..... | 172 |
| 8.3 Konstruktionszeichnungen..... | 176 |
| 8.3.1 Flusszelle zur Partikelcharakterisierung | 176 |
| 8.3.2 Flusszelle zur Kolloidtrennung..... | 177 |
| 9 Literaturverzeichnis | 179 |

1 Einleitung

1.1 Hydrokolloide

Der Begriff Kolloid (griech. κόλλα, Leim) wurde erstmals 1861 von GRAHAM für leimartige Makromoleküle vorgeschlagen, die bei Dialyseversuchen im Gegensatz zu den kleinen Ionen nicht durch Membranen permeieren können [1]. Der Begriff „Kolloid“ sollte damit den Unterschied zu den „Kristalloiden“ deutlich machen. In der Zwischenzeit wurde durch die Einführung neuer Experimentiertechniken wie Licht- und Elektronenmikroskopie sowie Licht- und Röntgenkleinwinkelstreuung umfangreiches Material über die Eigenschaften kolloid-disperser Systeme erarbeitet. Ein kolloidales System besteht aus einem homogenen Dispergiermedium und einem darin dispergiertem Stoff. Aus der Kombination beider Komponenten, die in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand vorliegen können, resultiert eine große Vielfalt kolloidaler Systeme. Solche Systeme sind dadurch charakterisiert, dass ihre Oberflächeneigenschaften eine erheblich größere Rolle als die Festkörpereigenschaften spielen [2].

Die Abgrenzung der Größe von Kolloiden von gelösten Stoffen einerseits und von großpartikulären Suspensionen andererseits wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Willkürlich wurde eine Trenngrenze von 450 nm festgelegt, unterhalb derer Stoffe als gelöst galten. Somit wurde der Bereich zwischen etwa 1 nm bis 450 nm nicht beachtet, was OSTWALD als „Welt der vernachlässigten Dimension“ bezeichnete [3]. Seit 1972 wird dem Vorschlag der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) folgend der Begriff „Kolloid“ für Objekte benutzt, bei denen zumindest eine Dimension eine Länge im Bereich von 1 nm bis zu 1000 nm besitzt [4, 5]. Suspendierte Feststoffe mit Abmessungen $> 1 \mu\text{m}$ werden demnach als Partikel bezeichnet. Abbildung 1.1 verdeutlicht die Größenverhältnisse von Kolloiden.

Damit ist die Kolloidforschung in einem Zwischenbereich, dem mesoskopischen Bereich, zwischen Atomen und Molekülen auf der einen Seite, und den Festkörpern auf der anderen Seite angesiedelt. Die grundlegenden Erkenntnisse Anfang des letzten Jahrhunderts über die physikalische Chemie kolloidaler Systeme führten zu einer weitverzweigten Verwendung in industriellen Prozessen. Neben der Verbesserung von Farben und Lacken wurden Emulsionen vermehrt eingesetzt und neue Verwendungszwecke für Polymermoleküle gefunden [6]. Die Eigenschaften und die Qualität von Produkten aus dem Bereich der Lebenswissenschaften sind eng mit der Beschaffenheit des kolloidalen Systems verknüpft. In der Kosmetik- und Nahrungsmittelindustrie werden Kolloide als Pigmente, Füllstoffe und Emulsionen eingesetzt [7-9].

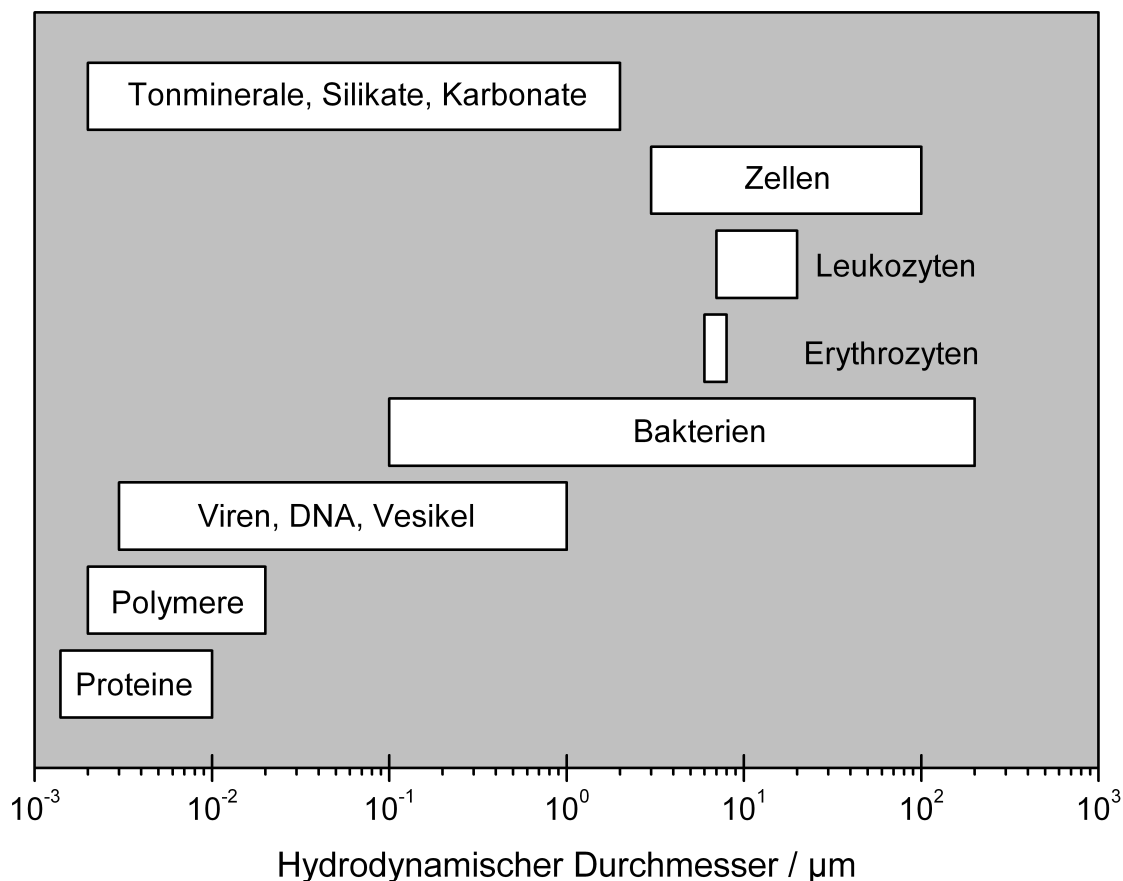


Abbildung 1.1: Einige Beispiele für Hydrokolloide und ihre ungefähren Größenbereiche. Sowohl die unteren als auch die oberen Abgrenzungen sind fließend.

Kolloide, die im Dispersionsmedium Wasser auftreten, werden als Hydrokolloide bezeichnet, wobei die Art der in der Natur vorkommenden Kolloide vielseitig ist. Neben anorganischen Kolloiden wie Tonteilchen, Karbonaten oder Silikaten sind organische Makromoleküle wie z.B. Ruß, Proteine, Vesikel und Huminstoffe zu finden. Aber auch Mikroorganismen wie Bakterien, Viren, Sporen und Algen in diesem Größenbereich werden zu den Kolloiden gerechnet [10-12]. Hydrokolloide sind in natürlichen Gewässern ubiquitär. Durch das Sorptionsvermögen und die Möglichkeit der Mobilisierung können Hydrokolloide den Transport von Schadstoffen in Böden und Flüssen beschleunigen [4, 13]. Neben toxischen Verbindungen wurde der Verbleib von Radionukleiden [14] und der Transport von Schwermetallen durch Adsorption an Hydrokolloide untersucht [15-17]. Partikel in Form von Staub stellen ein Gesundheitsrisiko dar [18, 19]. Durch berufsbedingte Staubexposition über einen längeren Zeitraum treten Lungenkrankheiten auf [20]. Die Sputumanalyse kann einen wichtigen Beitrag in der Aufklärung der Entstehung von durch Partikel verursachten Krankheiten leisten und so zur Verbesserung des Arbeitsschutzes beitragen [21].

Im Bereich der Pharmazie rückt die Frage in den Vordergrund, inwiefern Partikelgröße und -form die Wirkung von Arzneistoffen beeinflussen [22-24]. Der Einsatz von Nanopartikeln in der Medizin zeigt ermutigende vorläufige Ergebnisse bei der Verwendung als Marker oder Hitzequellen [25].

Nicht zuletzt verhilft dabei die Kombination aus Präzisionsexperimenten an maßgeschneiderten kolloidalen Suspensionen und theoretischen Modellrechnungen zu wichtigen Einsichten über grundlegende Vorgänge bei Phasenübergängen wie Schmelzen und Gefrieren [26, 27].

1.2 Analytik von Hydrokolloiden

Durch die breite Verwendung von dispergierten Pulvern und Emulsionen steigt das Bewusstsein für die Notwendigkeit einer exakten Charakterisierung der Partikeleigenschaften. Im Vordergrund stehen dabei die Bestimmung des Durchmessers, der Dichte und der Form von Partikeln [28]. Für weiterführende Erläuterungen über Definition und Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers aus Größenverteilungen sei auf die Literatur verwiesen [29-34]. In Abbildung 1.2 sind die ungefähren Arbeitsbereiche einiger Techniken zur Bestimmung des Partikeldurchmessers gegenübergestellt. Sowohl die untere wie die obere Grenze ist von der Probe abhängig.

1.2.1 Charakterisierung der Partikelgröße

Zur Charakterisierung des Partikeldurchmessers stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Bei lichtmikroskopischen Verfahren wird der geometrische Durchmesser von Partikeln durch Vergleich mit einem Größenstandard genau bekannter Größe bestimmt. Dadurch können Genauigkeiten für die Größenbestimmung von sphärischen Partikel im Bereich zwischen 3 μm und 30 μm von besser als 0.6 % erzielt werden (95 % Konfidenzintervall) [35].

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein Elektronenstrahl mäanderförmig über eine Probe gelenkt. Mittels der Detektion der rückgestreuten Elektronen wird die Bildhelligkeit am Ort erhalten, an dem der Elektronenstrahl auf die Probe trifft. Aus der Information der Lage des Elektronenstrahls durch die Steuerung und dem Signal der rückgestreuten Elektronen für die Bildhelligkeit wird ein Bild der Probe generiert. Wasserhaltige, organische Hydrokolloidstrukturen verlieren dabei allerdings ihre Struktur, da die Probe im Vakuum getrocknet und mit einer leitenden Schicht (Metall, Kohlenstoff) unter Vakuum besputtert werden muss [36]. In einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM), mit dem Strukturen bis etwa 0.1 nm aufgelöst werden können, werden die durch eine Probe transmittierten Elektronen detektiert. Dafür muss die Dicke der Probe im Bereich von wenigen Nanometern bis wenigen Mikrometern liegen [36]. Mit Hilfe der Röntgenmikroskopie können Strukturen im Nanometerbereich aufgelöst werden, wobei Proben in ihrem ursprünglichen Medium verbleiben können. Der apparative Aufwand ist jedoch erheblich. Die Anforderungen an die für Röntgenmikroskopie notwendige monochromatische, kollimierte, kurzwellige Strahlung werden nur durch Synchrotronstrahlung erfüllt. Die Röntgenmikroskopie ermöglicht die zeitaufgelöste Beobachtung der Bewegung von Nanopartikeln und –aggregaten direkt in Flüssigkeiten. Dadurch können bei Verringerung der Strahlendosis subzelluläre Vorgängen in lebenden Zellen direkt in Flüssigkeit untersucht und dreidimensional rekonstruiert werden [37-40].

Bei der statischen Streuung von Laserlicht (LS) wird die Intensität des an Partikeln gestreuten Lichtes in Abhängigkeit vom Streuwinkel bestimmt. Aus dem vom Streuwinkel abhängigen Verlauf der Intensität des gestreuten Lichtes kann mithilfe der Mie-Theorie auf die Partikelgröße geschlossen werden. Wird die Intensität des gestreuten Lichtes nur an bestimmten, festen Winkelpositionen gemessen, wird die Technik als Multi Angle Laser Light Scattering (MALLS) bezeichnet. Bei Right Angle Laser Light Scattering (RALLS) wird die Intensität nur im rechten Winkel zur Anregung detektiert [41]. Die Messung des an Partikeln gestreuten Lichtes gibt detaillierte Informationen über strukturelle und dynamische Eigenschaften von Materie. Mit Hilfe

von dynamischer Lichtstreuung (DLS) kann durch die Interpretation der zeitlichen Schwankungen der gestreuten Intensität auf den Diffusionskoeffizienten der Partikel geschlossen werden [42-44]. Die Bestimmung der Partikelgröße mittels auf Lichtstreuung beruhenden Verfahren ist jedoch vom Brechungsindex, der Form, der Dichte und der Absorption der Partikel abhängig und kann durch Agglomeratbildung verfälscht werden. Allgemein liefert die Bestimmung des Partikeldurchmessers nur für sphärische Partikel konsistente Ergebnisse [45-47].

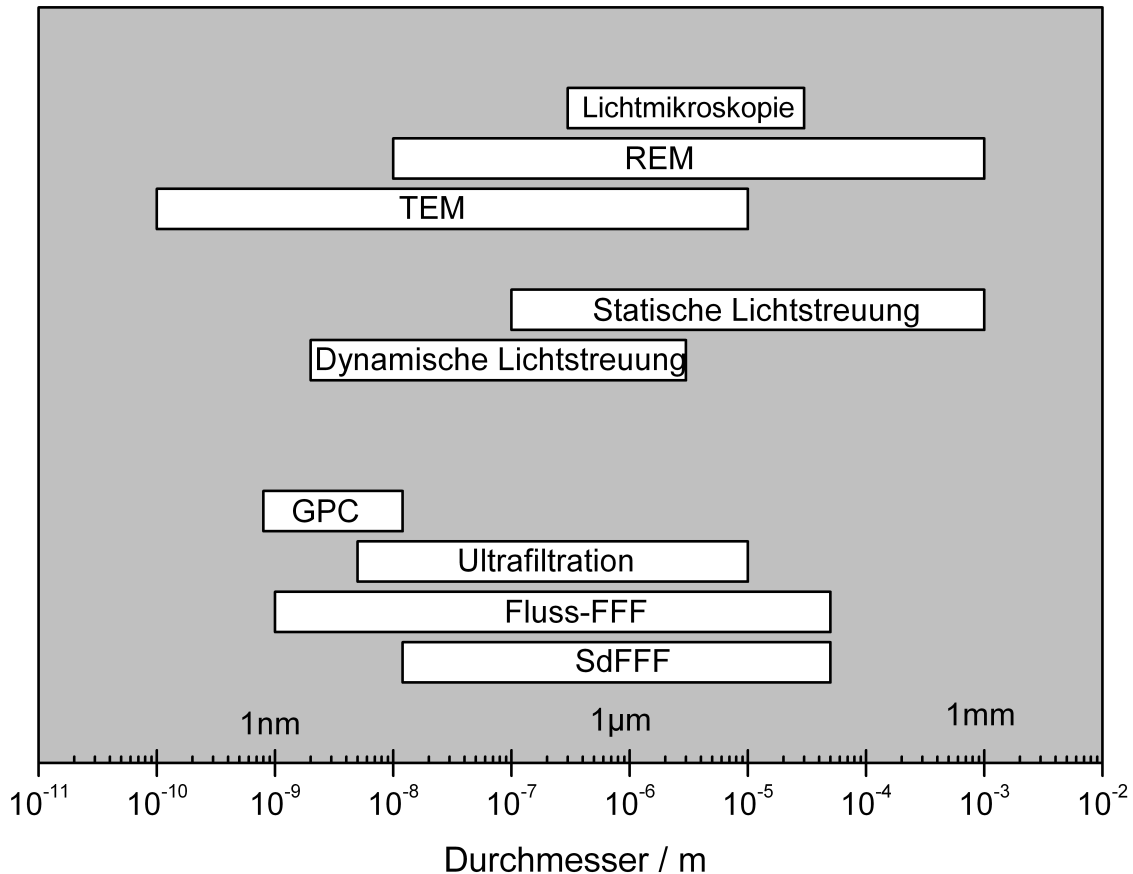


Abbildung 1.2: Arbeitsbereiche von einigen Techniken zur Bestimmung des Partikeldurchmessers. Sowohl die unteren als auch die oberen Abgrenzungen sind von der Probe abhängig.

Bei der Laserinduzierten Breakdown-Spektroskopie (LIBD) wird die auf einem Partikel durch einen fokussierten, gepulsten Laserstrahl generierte Plasmaemission detektiert. In Abhängigkeit von der Laserpulsenergie und der Anzahl der Laserdurchbrüche in einem bestimmten Volumen pro Laserpuls kann sowohl auf die Anzahl als auch auf die Größe der Partikel geschlossen werden. Mittels LIBD sind Kolloide bis in den ppt-Bereich und damit um mehrere Größenordnungen nachweisstärker nachgewiesen worden, als mit Techniken der Lichtstreuung [48-50].

1.2.2 Trennung

Neben der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung ist die Fraktionierung einer Probe wünschenswert. Eine etablierte Technik zur Kolloidtrennung ist die Gelpermeationschromatographie (GPC), auch Gelfiltration genannt. Die Auftrennung erfolgt durch die unterschiedliche Verweildauer der Kolloide in den Poren der stationären Phase. Allerdings führt die starke Wechselwirkung der stationären Phase vor allem mit Kolloiden einer Größe unterhalb von 10 nm zu Artefakten durch Adsorption und Scherkräften [41, 51].

Durch Ultrafiltration wird in hintereinander gestaffelt angeordneten Membranfiltern eine sequenzielle Filtration durchgeführt. Um Artefakte durch Konzentrationspolarisation zu verringern, werden Rührwerke knapp über der Membranoberfläche eingesetzt [52].

Mit der Technik der Feldflussfraktionierungen (FFF) steht für die Charakterisierung und Trennung von Hydrokolloiden eine Gruppe schneller, schonender und hochauflösender Methoden mit Kreuzstromanordnung zur Kolloidfraktionierung zur Verfügung. Auf eine Probe, die sich in einem Trennkanal befindet, bewirkt eine zur Bewegungsrichtung senkrecht stehende Kraft eine unterschiedliche Verzögerung der zu trennenden Partikel. Die Art und Weise der Erzeugung der Kraft unterscheidet die verschiedenen Varianten der FFF voneinander [53-57]. So wird die Fliehkraft einer Zentrifuge für die Sedimentations-FFF (SdFFF) [58-62] genutzt, ein Temperaturgradient für die thermische Feldflussfraktionierung (ThFFF) [63-65], eine Potentialdifferenz für die dielektrophoretische FFF und eine Flüssigkeitsströmung für die Fluss-FFF eingesetzt. Weitere FFF-Varianten setzen ein magnetisches Feld (MgFFF), ein Schwerkraftfeld (GrFFF) [66] oder ein Schallfeld (AcFFF) [67] ein. Weiterentwicklungen auf dem Gebiet stellen mehrdimensionale Auftrennungen (2D-FFF) [68], oder kontinuierliche Feldflussfraktionierung (CFFF) [69] dar.

Die Fluss-FFF-Techniken unterscheiden sich in der Geometrie des Trennkanals und der damit verbundenen Erzeugung des Querflussfeldes. Der Trennkanal weist einen rechteckigen Querschnitt mit niedrigem Seitenverhältnis auf. Am Trennkanal wird ein Fluss in der Weise angelegt, dass sich eine laminare Strömung mit einem parabolischen Geschwindigkeitsprofil über die Kanalhöhe ausbilden kann. Der Fluss, mit dem sich die Flüssigkeit im Trennkanal fortbewegt, wird als Laminarfluss bezeichnet. Senkrecht zum Laminarfluss, der ein parabolförmiges Geschwindigkeitsprofil aufweist, wird die eigentliche Trennkraft, der sogenannte Querfluss, angelegt. Der Querfluss induziert eine Kraft auf die Partikel, wodurch eine Konzentrationsanreicherung der Probe erreicht wird. Bei der symmetrischen Fluss-FFF befindet sich der Trennkanal zwischen zwei Fritten, durch die der Querfluss senkrecht zur Hauptströmung gepumpt wird. Bei der asymmetrischen Anordnung stellt der Querfluss einen Teil des Hauptstromes dar, welcher durch eine Membran und eine Fritte aus dem Kanal abgesaugt wird. Zusammen mit der symmetrischen zählt die asymmetrische Fluss-FFF (AF⁴) zu den vielseitigsten FFF-Techniken, deren Trennungsprinzip auf den Unterschieden der Diffusionskoeffizienten der verschiedenen großen Partikel beruht [53]. Mithilfe der AF⁴-Technik können Größenverteilungen von Partikelproben, Proteinen oder Polymeren bestimmt werden. Der erfassbare Bereich des hydrodynamischen Durchmessers reicht von etwa 1 nm bis 100 µm bzw. für Makromoleküle von 10³ Da bis 10¹² Da. Der geringe Aufwand für die Probenpräparation, die schonenden Trennbedingungen, die einfache Entnahme von Fraktionen und die Möglichkeit der Aufkonzentration der Probe [70,

71] prädestinieren die AF⁴-Technik zur Klärung analytischer Fragestellungen aus der Biochemie [57, 72-74], Materialforschung [75-77] und Geologie [78]. Die Kopplung der Fluss-FFF-Techniken mit elementspezifischen Detektoren erlaubt die größen aufgelöste Bestimmung der Elementverteilung. In der Literatur beschrieben ist die Kopplung an TXRF (off-line), Thermische Linse [79] und ICP-MS [80, 81]. Um mehr Aussagen über die Form der Partikel erhalten, werden zunehmend Lichtstreuendetektoren eingesetzt [82-85].

Neben den erwähnten hydrodynamischen Methoden ist die Auftrennung gemäß der dielektrischen [86-90], magnetischen [91] oder thermischen Eigenschaften [92] des Partikel/Fluid-Systems möglich, die bislang erst teilweise für Trennzwecke analytisch genutzt wurden [93]. Einige dieser Trennmethode sind bereits auf einer mikrofluidischen Plattform in miniaturisierten Analyse-Systemen (engl. *Micro Total Analysis System*, μ TAS) realisiert [94-100]. Die überwiegende Zahl der Anwendungen der μ TAS sind auf die Charakterisierung gelöster Analyten ausgelegt [101-107]. Auf dem Gebiet der kontinuierlichen Analytik ist die Weiterentwicklung der miniaturisierten Partikelanalytik nicht nur in Richtung elektrophoretischer Trennsysteme zu erwarten. Gerade Kreuzstromtechniken bieten den Vorteil der kontinuierlichen Analytik und Trennung.

1.3 Photophorese

Einen neuen Weg zur Diskriminierung von Partikeln stellt die Anwendung der durch lichtinduzierte Kräfte hervorgerufenen Bewegung dar. Gemäß IUPAC ist Photophorese (PP) definiert als die durch Licht induzierte Bewegung in Materie. Der Impuls eines Photons ist durch dessen Wellenlänge bestimmt. Bei der Wechselwirkung zwischen Photonen und Materie wird der Impuls auf Materie, z.B. Mikropartikel, übertragen. Der Strahlungsdruck generiert eine Kraft, die auf die Mikropartikel wirkt. Die durch Licht induzierte Kraft wird als photophoretische Kraft bezeichnet. Zur Erzeugung von PP-Kräften werden continuous-wave-(cw)-Lasersysteme verwendet. Die Intensität des Laserstrahls ist so gewählt, dass keine Zerstörung der Probe auftritt, und Kräfte in der Größenordnung von etwa 10^{-12} N generiert werden.

Eine Kraft in dieser Größenordnung ist klein im Vergleich zur Beschleunigungs- oder Gewichtskraft von makroskopischen Körpern. Im Fall von Partikelsystemen in Gasen (Aerosole) oder Flüssigkeiten (Hydrosole) können durch lichtinduzierte Kräfte Partikel bewegt und gegen die Schwerkraft levitiert werden. Bei Verwendung eines durch einen Laser generierten intensiven Lichtstrahls können Partikel in Abhängigkeit von ihren optischen Eigenschaften in Flüssigkeiten, z.B. Wasser, bewegt werden. Bislang wurde die Manipulation überwiegend transparenter Partikel untersucht.

In dieser Arbeit wird erstmals der Einsatz von Photophorese für die Analytik von Partikeln angewendet. Damit ergibt sich eine Erweiterung der bisherigen Techniken und Zugang auf die Charakterisierung von optischen Eigenschaften von Partikeln.

1.3.1 Historische Entwicklung

In der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts stellte der Astronom Johannes Kepler wiederholt fest, dass der Schweif von Kometen immer der Sonne abgewandt war. Daraufhin stellte er die These auf, dass der Kometenschweif durch die Sonnenstrahlung abgelenkt werden müsse [108].

Fast 150 Jahre später, 1873, konnte J. C. Maxwell theoretisch zeigen, dass Licht optische Kraft durch Lichtdruck ausüben kann. Damit legte er den Grundstein zur Theorie des Welle-Teilchen-Dualismus, indem er Licht neben dem Wellencharakter auch Teilcheneigenschaften durch Photonen zuschrieb [109]. In der Wende des letzten Jahrhunderts konnten NICHOLS und HULL [110, 111] und LEBEDEV [112] zuerst experimentell den Strahlungsdruck an makroskopischen Objekten und absorbierenden Gasen nachweisen. Wenig später folgten weitere Arbeiten theoretischer Natur von DEBYE über den Lichtdruck [113] und experimenteller Art durch EHRENFEST [114]. Die Erfindung des Lasers in den 1960er Jahren schließlich ermöglichte die Untersuchung des Lichtdrucks durch intensive, kohärente, monochromatische Lichtquellen. ASHKIN demonstrierte, dass in Wasser suspendierte, transparente, nur wenige Mikrometer große Partikel durch die Bestrahlung mit intensivem, fokussiertem Laserlicht aufgrund des Lichtdrucks bewegt und sogar gegen die Schwerkraft levitiert werden konnten [115, 116]. Die darauf folgenden Arbeiten über den Effekt von Strahlungsdruck bildeten die Voraussetzung für die Entwicklung laserbasierter Methoden für die optische Manipulation von Partikeln [117, 118]. Damit war die Grundlage für Atommanipulation gelegt [119], bei der durch optische Kräfte einzelne Atome gekühlt werden können. Im Jahre 1997 wurden CHU, COHEN-TANNOUJDI und PHILLIPS „für ihre Entwicklung

von Methoden zum Kühlen und Einfangen von Atomen mit Hilfe von Laserlicht“ mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet [120-122].

1.3.2 Einfluss der Strahlformung

In Abbildung 1.3 ist der Einfluss der Strahlformung auf die Bewegung von transparenten Partikeln bei der Wechselwirkung mit einem Laserstrahl verdeutlicht. Im Falle der Fokussierung eines Laserstrahls mit einem Objektiv mit einer hohen Numerischen Apertur (NA), $NA > 1.0$, treffen Lichtstrahlen mit einem großen Winkel auf ein Partikel, das sich im Fokus befindet (Abbildung 1.3a). Dadurch wird eine Kraft entgegen der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls auf das Partikel generiert und dreidimensionale Stabilisierung des Partikels erreicht. Diese Konfiguration ist als „Optische Pinzette“ bekannt.

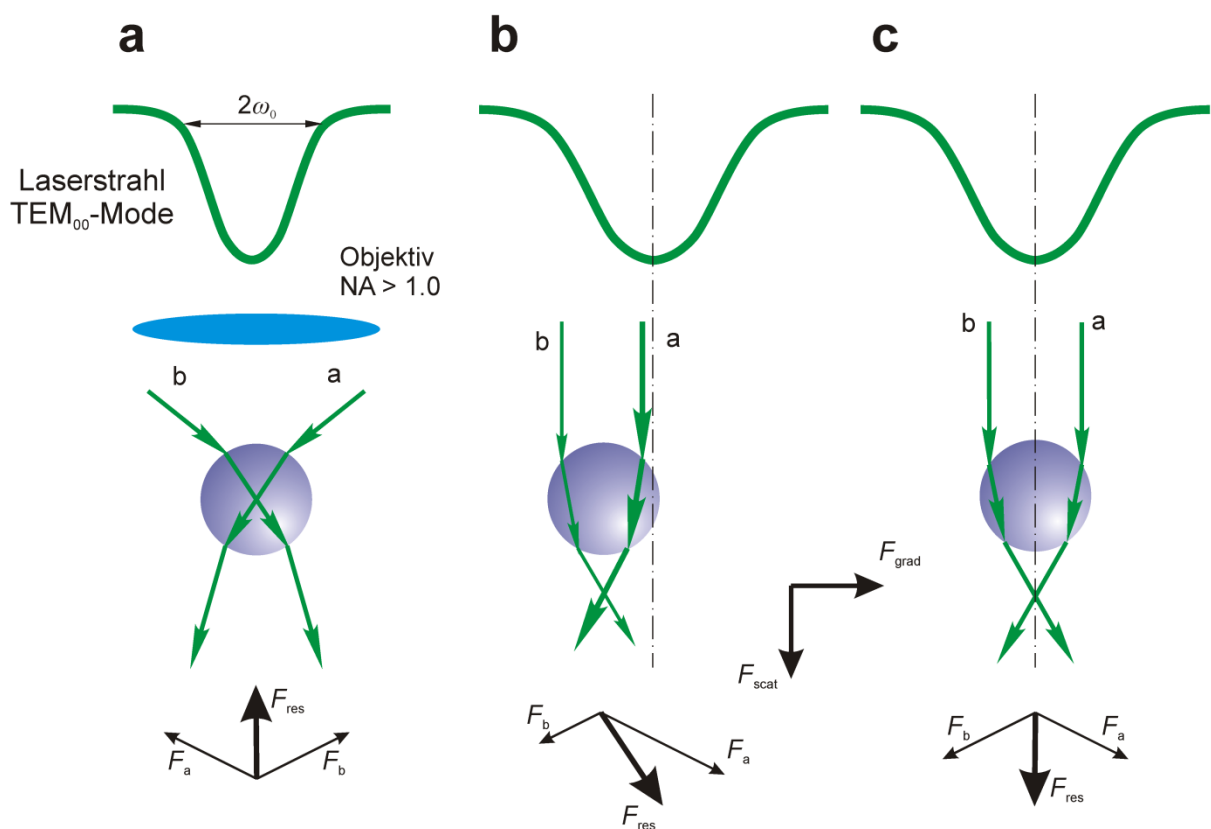


Abbildung 1.3: Intensitätsverteilung eines Laserstrahls (oben), Verlauf der Strahlen durch ein transparentes Partikel (Mitte) und resultierende Kräfte (unten) in Abhängigkeit von der Fokussierung $NA > 1.0$ (a) $NA < 1.0$ (b und c).

Die erste Stabilisierung von elektrisch neutralen Partikeln gelang in Aufbauten, bei denen zwei fokussierte Laserstrahlen entgegengesetzt gerichtet waren [115]. Durch Fokussierung eines Laserstrahls mit einer hohen numerischen Apertur ($NA > 1.0$) konnte schließlich die dreidimensionale Stabilisierung von Partikeln in einem Größenbereich von 20 nm bis 2 μm durch Verwendung von nur einem Strahl (engl. „One-beam trap“) experimentell gezeigt werden [123, 124]. Diese Konfiguration öffnete die Tür für die berührungslose Manipulation von biologischen Proben [125].

Der durch lichtinduzierten Stress hervorgerufene Strahlungsschaden in biologischen Proben ist von der Wellenlänge und der Dosis der verwendeten Strahlungsquelle abhängig [126]. Durch die Auswahl einer geeigneten Wellenlänge konnte die zerstörungsfreie Immobilisierung von Viren, Hefezellen, Bakterien und Protozoen in einem Laserstrahl gezeigt werden [127, 128]. Seitdem ist die Anwendung von lichtinduzierten Kräften auf biologische Proben in Flüssigkeit intensiv untersucht worden [125].

Die auf ein Partikel durch Lichtdruck induzierte Kraft kann in zwei Anteile aufgeteilt werden: In die Gradientenkraft radial und die Streukraft, transversal zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahles. Befindet sich ein Partikel in der Nähe eines mit einer niedrigen Apertur fokussierten Laserstrahles, wird es durch die Gradientenkraft im Strahl ausgerichtet und zweidimensional im Strahl stabilisiert (Abbildung 1.3b). Durch die Streukraft wird das Partikel in Ausbreitungsrichtung des Strahles bewegt, wobei es durch die Gradientenkraft radial stabilisiert ist (Abbildung 1.3c). Die Untersuchung der photophoretischen Bewegung in Abhängigkeit von den Partikeleigenschaften stellt eine neuartige Methode zur Charakterisierung von Partikeln direkt in Flüssigkeiten dar.

1.3.3 Photophoretische Kräfte zur Partikelcharakterisierung

Bei einem *Total Internal Reflection Microscope* (TIRM) werden optische Kräfte eingesetzt, um die Brown'sche Molekularbewegung zu dämpfen. Auf diese Weise ist es möglich, die auf ein einzelnes Partikel wirkenden Kräfte in unmittelbarer Nähe zu einer Wand messbar zu machen [129-131]. PHOUC beschreibt die Anwendung von optischen Kräften zur Messung von Adhäsionskräften zwischen Partikeln und Glasoberflächen. Ziel ist der Einsatz von lichtinduzierten Kräften zur kontaktlosen Reinigung von schwer zugänglichen optischen Fenstern in technischen Anlagen [132].

Neben der Messung von Kräften, die zwischen Festkörper und Partikel wirken, eröffnet die Anwendung photophoretischer Kräfte eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten für die Charakterisierung und Trennung von Mikropartikeln.

Analytik von Partikeln, Durchmesser und Brechungsindex

Dokumentiert sind die Untersuchungen an ideal sphärischen, transparenten Polystyrol-Partikeln oder Öl-in-Wasser-Tröpfchen. Dabei stand die Ableitung der Partikelgröße durch Mie-Streuung [133] bzw. des Brechungsindex mithilfe der geometrischen Strahlenoptik im Vordergrund [134].

Mit der durch eine optische Pinzette ausgeübten Kraft konnte durch Kraftmessung der Brechungsindex von einzelnen Partikeln bestimmt werden [135]. Die Genauigkeit der Brechungsindexbestimmung war dabei besser als 1 %, jedoch ist der apparative Aufwand hoch und der Partikeldurchsatz mit wenigen Partikeln pro Minute als gering einzuschätzen.

Trennung von Partikeln

Mittels der Optischen Chromatographie [136, 137] konnten Mischungen von kolloidalen Suspensionen nach Partikelgröße [136, 138] und Brechungsindex [139] aufgetrennt werden. Die

nichtinvasive, berührungslose Natur von Techniken, die auf der Basis von lichtinduzierten Kräften arbeiten, bietet viele Vorteile für die Charakterisierung und Trennung von biologischen Proben. So wurde die optische Chromatographie auch für die Charakterisierung von biologischen Proben eingesetzt [140-145]. Dadurch, dass Bakterien und Viren ohne Beeinträchtigung der biologischen Funktion durch optische Kräfte ohne physikalischen Kontakt bewegt [146] bzw. immobilisiert werden können [128, 147, 148], bietet dieser Ansatz Vorteile gegenüber elektrophoretischen und dielektrophoretischen Trennsystemen. Mithilfe von Laserdioden konnten Partikel von unterschiedlicher Größe und Brechungsindex in einem mikrofluidischen Kanal durch Einstellung der Flussbedingungen bewegt werden [149, 150]. Auch der Einsatz von Lichtkräften zum Sortieren von fluoreszenzmarkierten Zellen konnte verwirklicht werden. Durch *optical force switching* können Zellen gezielt in einer laminaren Strömung lateral versetzt werden, was zur Trennung ausgenutzt werden kann [151].

Wird Licht durch photonische Kristalle geleitet, lassen sich periodische optische Potenziale erzeugen, mit denen es möglich ist, Mischungen von transparenten Partikeln zu trennen [152-156]. Einen ersten Ansatz, kolloidale Suspensionen kontinuierlich zu trennen, zeigt auch die Kreuzstromtechnik, in der ein Laserstrahl senkrecht zur Strömungsrichtung ausgerichtet ist [157-160]. Alle diese oben genannten Techniken sind nur für die Charakterisierung von transparenten Partikeln geeignet und können nur bedingt für die Untersuchung von optisch dichten Partikeln eingesetzt werden. Den Anwendungen von Lichtkräften, die sich z.T. noch im Stadium der Grundlagenforschung befinden, wird ein großes Entwicklungspotenzial eingeräumt [161-164].

Einfluss der Partikelform

Es existieren viele experimentell bestätigte Berechnungen für ideal sphärische, transparente Partikel [165-167]. Bei asymmetrischen Partikeln dagegen liegen bislang nur wenige experimentelle Daten von theoretischen Berechnungen der durch Licht induzierten Drehmomente vor [167-171]. Mittels der Optischen Chromatographie konnte die Trennung von zwei eng miteinander verwandten Sporen gezeigt werden. Die Trennung ist dabei nicht auf die Unterschiede von Brechungsindex und Größe alleine zurückzuführen. Daher besteht Grund zur Annahme, dass die Trennung von der Form beeinflusst wird [142].

Ein wesentlicher Teil dieser Dissertation befasst sich mit der erstmaligen Anwendung der Photophorese zur kontinuierlichen Charakterisierung kolloidaler Suspensionen. Das stellt die Grundvoraussetzung für die Entwicklung eines kontinuierlichen Trennsystems auf der Basis lichtinduzierter Kräfte dar.

2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Systems zur kontinuierlichen Charakterisierung und Trennung von Hydrokolloiden aufgrund lichtinduzierter Kräfte. Das schloss die Auslegung eines mikrofluidischen Systems, die Konstruktion und Optimierung von Flusszellen sowie Entwicklung einer automatisierten Routine zur Bildauswertung mit ein.

Charakterisierung

Im Bereich der Charakterisierung lag der Schwerpunkt auf der Konzeption, dem Aufbau und der Charakterisierung eines photophoretischen Messsystems, mit dem kolloidale Suspensionen kontinuierlich analysiert werden können. Es sollte untersucht werden, inwieweit aus der Bewegung von einzelnen Partikeln in einem mit einer niedrigen Apertur fokussierten Lichtstrahl Aussagen über intrinsische Eigenschaften von Partikeln gewonnen werden können. Für die Klärung dieser Fragestellung wurden Flusszellen konstruiert, die die Beobachtung des photophoretischen Effekts sicherstellten. Dazu mussten zunächst die optimale Geometrie der Flusszelle, die Parameter des Laserstrahls und die Dimensionierung des mikrofluidischen Aufbaus herausgearbeitet werden. Die Beobachtung der Partikelbewegung sollte mit Hilfe einer Kamera erfolgen. Eine zentrale Rolle nahm die Programmierung und die Evaluierung von automatisierten Methoden zur Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit ein. Durch die Erarbeitung der theoretischen Grundlagen sollten aus Partikelgeschwindigkeit die intrinsischen Eigenschaften einzelner Partikel abgeleitet werden können. Dazu wurde die Abhängigkeit der durch Impulsaustausch von Photonen generierten Bewegung von den Eigenschaften der Mikropartikeln hergeleitet.

Nach der Evaluierung des Messsystems wurden die intrinsischen Partikeleigenschaften, die Partikelgröße und der Brechungsindex, von Modellkolloiden mit genau definierten Eigenschaften bestimmt. Der Messung des integralen Brechungsindex eines Partikels kommt dabei eine Schlüsselrolle zu, denn dadurch werden Aussagen über die chemische Natur des Partikels möglich. Weiterführend sollte eine Möglichkeit entwickelt werden, Partikelmischungen zu charakterisieren. Für die statistisch abgesicherte Charakterisierung kolloidaler Suspensionen ist die Untersuchung von mehreren Hundert Bewegungen von Partikeln im Strahl notwendig. Neben transparenten Kolloiden wurden Messungen an absorbierenden Partikeln durchgeführt. Das Absorptionsverhalten der Partikel wurde mittels Photoakustischer Spektroskopie näher charakterisiert.

Um die Möglichkeiten der zerstörungsfreien Methode für Realproben zu zeigen, sollten Geschwindigkeitsverteilungen von Mikroorganismen bestimmt werden.

Ein wesentlicher Teil dieser Dissertation befasst sich mit der erstmaligen Anwendung der Photophorese zur kontinuierlichen Charakterisierung kolloidaler Suspensionen. Dies bildete die Grundvoraussetzung für die Entwicklung eines kontinuierlichen Trennsystems auf der Basis lichtinduzierter Kräfte.

Trennung

Den Schwerpunkt bei der Partikeltrennung bildete die Entwicklung und Charakterisierung eines kontinuierlichen Separationssystems auf der Basis einer Kreuzstromanordnung. Die durch die Partikelcharakterisierung gewonnenen Erkenntnisse flossen in die Ausgestaltung einer optimierten Geometrie und die Dimensionierung der Laserstrahlparameter mit ein.

Die erstmalige Anwendung der Photophorese zur kontinuierlichen Trennung im Kreuzstrom sollte das Potenzial dieser Methode zur berührungslosen Trennung von Partikeln unterschiedlicher optischer Eigenschaften aufzeigen. Da die Trennung aufgrund der optischen Eigenschaften der Partikel erfolgt, wäre somit eine markierungsfreie Trennung von Partikeln möglich. Die Trennung nach den optischen Eigenschaften ist mit herkömmlichen Trennverfahren bislang nicht möglich.

Ausgehend von der Bewegung im Laserstrahl sollte eine Kreuzstromanordnung dimensioniert werden, bei der ein Flüssigkeitsstrom senkrecht zum Laserstrahl angelegt ist. Für Partikel im Kreuzstrom sollte ein theoretisches Modell entwickelt werden, um die Bewegung von Partikeln mit verschiedenen optischen Eigenschaften vorherzusagen. Aus dem Ergebnis der Berechnungen zusammen mit den Messdaten wurde das System optimiert und die Auflösung des Trennsystems abgeschätzt.

Aus der Beschreibung der Kreuzstromanordnung sollte ein optimales Design der Geometrie der Trennzelle erarbeitet werden. In der Konzeption der Trennzelle wurden die Parameter des Laserstrahls, die Abmessungen der Trennzelle und die Geschwindigkeit des Querflusses aufeinander abgestimmt.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Photophorese

Seit dem Entstehen der modernen Naturwissenschaften im 16. und 17. Jahrhundert hat man versucht, Licht entweder mit den Modellen „Welle“ oder „Teilchen“ zu beschreiben. Erst im letzten Jahrhundert erkannte man, dass Licht sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften aufweist. DE BROGLIE veröffentlichte 1924 im Rahmen seiner Dissertation eine Hypothese über Welle-Teilchen-Dualismus [172]. Über die de-Broglie-Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.1)$$

wird die Materiewellenlänge (oder de-Broglie-Wellenlänge) von Photonen oder Elektronen mit dem Impuls p berechnet, wobei h die Plancksche Konstante ist. Diese Hypothese wurde 1927-28 von DAVISSON und GERMER [173, 174] und G. THOMSON experimentell durch Beugung von Elektronen an Kristallgittern bestätigt [175].

Wechselwirkt ein Photon mit Materie, kommt es zum Impulsübertrag, und die Impulsänderung induziert eine Kraft. Im Allgemeinen ist die durch Photonen induzierte Kraft, im Gegensatz zu der zur Beschleunigung makroskopischer Körper notwendigen Kraft, verschwindend klein. Erst bei Verwendung intensiver elektromagnetischer Strahlung, z.B. mittels eines Laserstrahls, sind lichtinduzierte Kräfte so groß, dass sie kleine Objekte, z.B. Mikropartikel, bewegen können. Die durch Licht induzierte Bewegung wird als Photophorese bezeichnet [176, 177].

3.1.1 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Trifft eine ebene Welle unter dem Einfallswinkel θ auf eine Grenzfläche, wird der Strahl bei Vernachlässigung von Absorption und Streuung in einen reflektierten und einen transmittierten Anteil aufgeteilt. Im Falle einer Reflexion der einfallenden Welle breiten sich beide Wellen im selben Medium 2 mit dem Brechungsindex n_2 aus. Ein Strahl, der durch die Phasengrenze des Mediums 2 in Medium 1 mit Brechungsindex n_1 transmittiert wird, erfährt im Fall $n_1 > n_2$ eine Brechung hin zum Lot. Der Ausfallswinkel ist mit φ bezeichnet. Der Strahlengang wird durch das Brechungsgesetz von SNELLIUS berechnet [178]:

$$n_1 \sin \theta = n_2 \sin \varphi . \quad (3.2)$$

Die folgenden Berechnungen sind für linear polarisierte, transversal-elektrische Wellen (TE-Wellen) ausgeführt, deren Vektoren des E-Feldes parallel zur Grenzfläche sind. Für eine TE-Welle ergibt sich der Reflexionsfaktor zu

$$r_{TE} = \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \cos \varphi}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \varphi} . \quad (3.3)$$

Um einen Ausdruck unabhängig vom Austrittswinkel zu bekommen, wird θ mithilfe des Brechungsgesetzes eliminiert. Somit ergibt sich für den Reflexionsfaktor bzw. Transmissionsfaktor

$$r_{TE} = \frac{\cos \theta - \sqrt{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 - \sin^2 \theta}} \quad (3.4)$$

$$t_{TE} = \frac{2 \frac{n_1}{n_2} \cos \theta}{\cos \theta + \sqrt{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 - \sin^2 \theta}} . \quad (3.5)$$

Der Reflexionsgrad und der Transmissionsgrad werden aus Gleichung (3.4) bzw. (3.5) berechnet wie folgt [179]:

$$R_{TE} = r_{TE}^2 = \left(\frac{\cos \theta - \sqrt{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 - \sin^2 \theta}} \right)^2 \quad (3.6)$$

$$T_{TE} = \frac{4 \cos \theta \sqrt{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 - \sin^2 \theta}}{\left(\cos \theta + \sqrt{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 - \sin^2 \theta} \right)^2} . \quad (3.7)$$

3.1.2 Laserstrahlen

Es wird angenommen, dass ein Laserstrahl eine fast sphärische Wellenfront aufweist, wobei die Intensität senkrecht zur Ausbreitungsrichtung eine Gaußverteilung aufweist. Im Folgenden wird die Intensitätsverteilung eines Laserstrahls mit TEM₀₀-Mode sowohl in radialer wie in transversaler Richtung untersucht.

Abbildung 3.1 zeigt den transversalen Verlauf eines durch eine Konvexlinse fokussierten Laserstrahls um den Fokus, der sich im Ursprung $x, y = 0$ befindet. Die durchgezogenen Begrenzungslinien, oberhalb und unterhalb der x -Achse sind die Verbindungslinien der Orte, an denen die Intensität des elektrischen Feldes in der zur Ausbreitung senkrechten Richtung $1/e^2$ des Maximalwertes im Zentrum beträgt. Im Fokus ist der Strahlradius $\omega(x)$ minimal und wird als Strahltaille ω_0 bezeichnet.

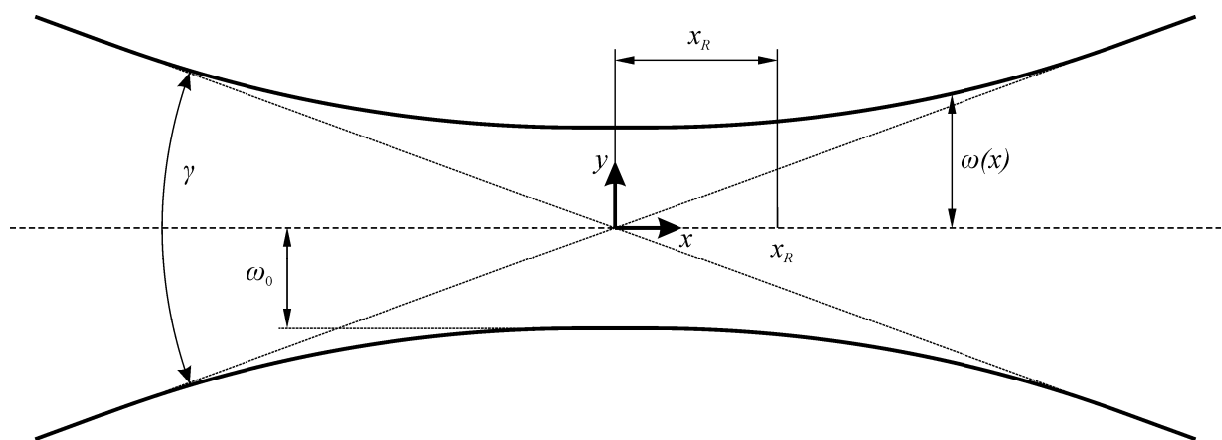


Abbildung 3.1: Gaußscher Laserstrahl, der durch eine Sammellinse fokussiert wurde, und sich in positiver x -Richtung ausbreitet.

In der Annahme, dass der Gaußsche Strahl in einer transversalen Ebene bei $x = 0$ eine ebene Wellenfront aufweist, kann aus der elektromagnetischen Wellengleichung die Rayleigh-Länge für einen Laserstrahl mit der Wellenlänge λ abgeleitet werden [179]:

$$x_R = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (3.8)$$

Die Rayleigh-Länge gibt den Abstand x_R von $x = 0$ an, bei dem der Radius des Gaußschen Strahles

$$\omega(x) = \sqrt{2} \omega_0 \quad (3.9)$$

beträgt. Der transversale Verlauf des Strahlradius wird in Abhängigkeit von der Strahltaille und von der Rayleigh-Länge zu

$$\omega(x) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{x^2}{x_R^2}} \quad (3.10)$$

angegeben [179]. Die maximale Intensität I_{Max} im Zentrum eines TEM₀₀-Mode Laserstrahls kann mittels der Beziehung

$$I_{\text{Max}} = \frac{P}{2\pi\omega_0^2} \quad (3.11)$$

aus der Laserleistung P und der Strahltaile berechnet werden [180]. Zusammen mit Gleichung (3.10) wird der transversale Verlauf der maximalen Intensität anhand der Laserstrahlparameter berechnet:

$$I_{\text{Max}}(x) = \frac{2\pi P \omega_0^2}{\lambda^4} \frac{1}{\frac{\pi^2 \omega_0^4}{\lambda^2} + x^2} \quad (3.12)$$

Da bei einem experimentellen Aufbau davon ausgegangen werden kann, dass die Wellenlänge, die Laserleistung und die Strahltaile während einer Messung praktisch konstant bleiben, wird Gleichung (3.12) in eine für die Praxis relevante Form überführt:

$$I_{\text{Max}}(x) \propto \frac{a}{b^2 + x^2}. \quad (3.13)$$

Im Fernfeld ($x \gg x_R$) wächst der Strahlradius linear mit der Entfernung x vom Fokus an und der volle Divergenzwinkel γ ergibt sich zu

$$\gamma = \frac{2\omega_0}{x_R} = \frac{2\lambda}{\pi\omega_0}. \quad (3.14)$$

Für die Grundmode wird das Strahlparameterprodukt aus der Strahltaile und dem Divergenzwinkel wie folgt berechnet [176]:

$$\frac{\omega_0 \gamma}{2} = \frac{\lambda}{\pi}. \quad (3.15)$$

Für höhere transversale Moden oder Modengemische in einem Laserresonator sind sowohl der Strahltaillendurchmesser ω_0 als auch der Divergenzwinkel γ um den Faktor M^2 größer als bei der Grundmode TEM₀₀. Für diesen Fall errechnet sich das Strahlparameterprodukt zu:

$$\frac{\omega_0 \gamma}{2} = M^2 \frac{\lambda}{\pi} . \quad (3.16)$$

Die Größe M^2 wird als Beugungsmaßzahl bezeichnet und ist ein Maß für die Fokussierbarkeit eines Laserstrahls. Werden zwei Laserstrahlen mit gleichem Strahlradius aber verschiedenem M^2 mit der gleichen Linse fokussiert, weist der Strahl mit kleinerem M^2 eine kleinere Strahltaille und eine geringere Divergenz auf [176].

3.1.3 Allgemeine Herleitung der photophoretischen Kraft

Eine Strahlungsquelle mit der Leistung P emittiert einen Photonenfluss $N/\Delta t$ von [180]

$$\frac{N}{\Delta t} = P \frac{\lambda n_2}{h c_0} . \quad (3.17)$$

Die Photonen mit der Wellenlänge λ werden in ein Medium mit dem Brechungsindex n_2 ausgesendet. c_0 ist die Geschwindigkeit, mit der sich eine elektromagnetische Welle im Vakuum ausbreitet. Bei der Wechselwirkung von Photonen mit Materie findet Impulsübertrag statt. Die durch die Impulsänderung pro Zeit dp/dt hervorgerufene Kraft F_{PP} wird im Folgenden als photophoretische Kraft bezeichnet und gemäß

$$F_{PP} = \frac{dp}{dt} = \frac{n_2}{c_0} P_w \quad (3.18)$$

berechnet. P_w ist der mit der Materie wechselwirkende Bruchteil der von der Lichtquelle emittierten Leistung P . Wird ein Mikropartikel mit dem Radius a betrachtet, mit dem die Photonen wechselwirken, können unter zunächst unter Vernachlässigung von Streuung zwei Grenzfälle auftreten: Vollständige Absorption und Totalreflexion der einfallenden Strahlung. Für die vollständige Absorption der einfallenden Strahlung der Intensität I über den Partikelquerschnitt A ergibt sich:

$$P_w = I A . \quad (3.19)$$

Durch die Absorption wird eine Wärmeentwicklung im Partikel verursacht und in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten von Partikel und dem umgebenden Medium wird sich ein mehr oder weniger starker Temperaturgradient innerhalb des Partikels ausbilden. Ist die Partikelbewegung von thermischen Vorgängen beeinflusst, die durch Lichtabsorption induziert sind, wird dieser Effekt als Photo-Thermophorese bezeichnet [181-183].

Im Falle vollständiger Reflexion errechnet sich P_w aufgrund des Impulserhaltungssatzes zu:

$$P_w = 2 I A . \quad (3.20)$$

Die tatsächlichen Vorgänge werden von den Gleichungen (3.19) und (3.20) nur unzureichend beschrieben, da Lichtstreuung auftritt und Einzelstrahlen immer in einem Winkel zur Normalen der Kugeloberfläche auftreffen. Allgemein wird für die Leistung, die am Partikel gestreut wird, und in mechanische Bewegung umgesetzt wird, ein Ausdruck angegeben, der durch die photophoretische Effizienz Q beschrieben werden kann:

$$P_w = I A Q = P_{eff} Q \quad (3.21)$$

Dabei können die Komponenten in radialer (Q_r) oder axialer Richtung (Q_a) bezüglich des Laserstrahles aufgeteilt werden [124, 184]. Daraus folgt für die photophoretische Kraft, die aus dem Impulsübertrag durch Wechselwirkung mit Photonen auf einen Körper wirkt, in radialer Richtung

$$F_{PP} = \frac{n_2 P_{eff}}{c_0} Q_r \quad (3.22)$$

bzw. in transversaler Richtung des Laserstrahls

$$F_{PP} = \frac{n_2 P_{eff}}{c_0} Q_a . \quad (3.23)$$

Mit P_{eff} wird die effektiv durch den Impulsübertrag auf das Partikel deponierte Leistung bezeichnet. Der Term $n_2 P_{eff}/c_0$ ist der Impulsübertrag pro Sekunde durch die mit dem Partikel wechselwirkenden Photonen. Im Allgemeinen kann die photophoretische Effizienz Q als ein Maß für die Umwandlung des Impulses in mechanische Bewegung betrachtet werden [184, 185].

3.1.4 Photophoretische Kraft bei inhomogener Intensitätsverteilung

Ein Partikel mit dem Radius a befindet sich zentriert zur Symmetrieachse in einem radial-symmetrischen elektromagnetischen Feld mit der Intensitätsverteilung $I(r)$. Die auf die Partikelfläche deponierte effektive Leistung P_{eff} wird durch Integration über die Intensitätsverteilung mit von $0 < r < a$ gemäß

$$P_{eff} = 2\pi \int_0^a r I(r) dr \quad (3.24)$$

berechnet. Der theoretische Verlauf einer Gaußförmigen Intensitätsverteilung radial zur Ausbreitungsrichtung wird angegeben zu:

$$I(r) = I_{Max} e^{-\frac{2r^2}{\omega_0^2}} \quad (3.25)$$

Unter der Voraussetzung, dass gilt $a \ll \omega_0$, kann eine Näherung gemäß

$$I(r) \approx I_{Max} \quad (3.26)$$

vorgenommen werden. Zum einen wurde die effektive Leistung einer Gaußförmigen Intensitätsverteilung durch numerische Integration und zum anderen durch die Verwendung der Näherung berechnet. Das Ergebnis beider Berechnungen ist für $\omega_0 = 25 \mu\text{m}$ in Abbildung 3.2 dargestellt.

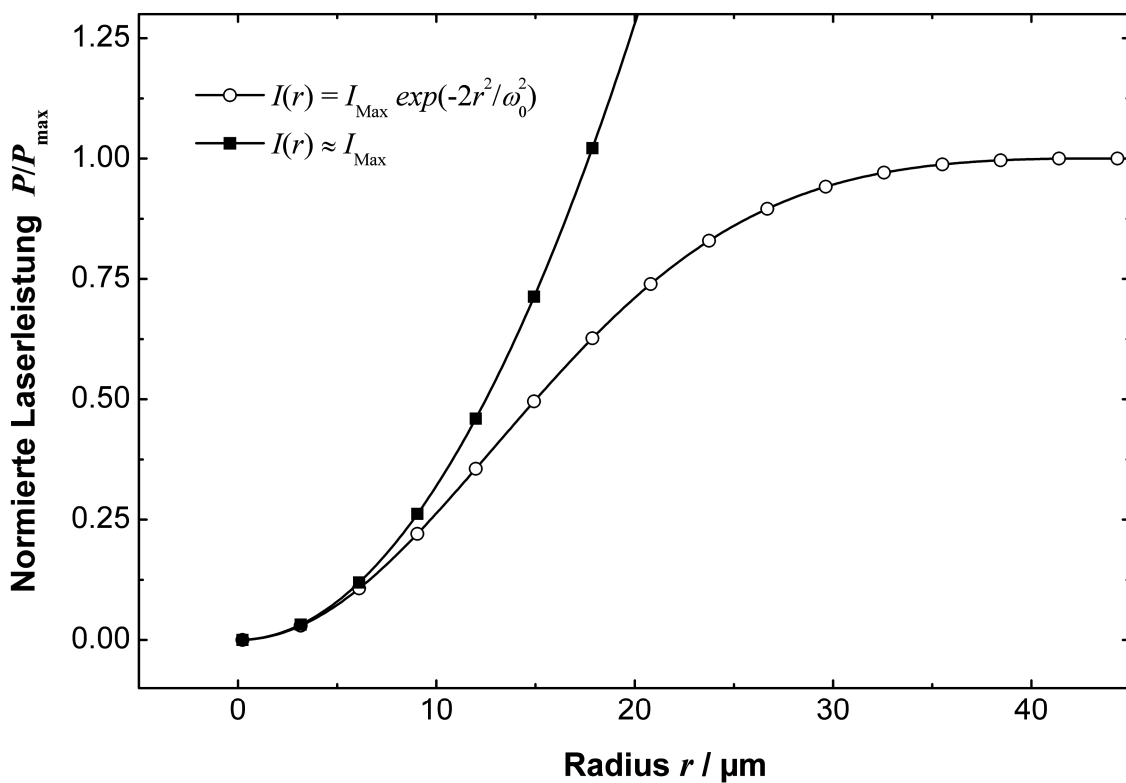


Abbildung 3.2: Effektive Leistung bei einer konstanten Intensität und einer Gaußförmigen Intensitätsverteilung.

Für die Näherung ergibt sich zwischen der effektiven Leistung und dem Radius ein Zusammenhang $P_{eff} \propto r^2$. Aus dem Vergleich beider Ergebnisse zeigt sich, dass bis zu einem Radius von $r = 6 \mu\text{m}$ die Abweichung durch die Näherung weniger als 10 % gegenüber der exakten Lösung der effektiven Leistung für eine Gaußförmige Intensitätsverteilung beträgt. Wenn die Bedingung $a \ll \omega_0$ erfüllt ist, entfällt die aufwändige numerische Integration, und die effektive Leistung wird aus den Laserstrahlparametern ω_0 und P abgeschätzt zu:

$$P_{eff} = 2 \left(\frac{a}{\omega_0} \right)^2 P. \quad (3.27)$$

Für die photophoretische Kraft aus Gleichung (3.23) ergibt sich somit unter der Beachtung von Gleichung (3.27) ein Zusammenhang zwischen den experimentell zugänglichen Parametern Laserleistung P , Laserstrahltaile ω_0 und den Parametern des Partikels a und Q :

$$F_{PP} = 2 \frac{n_2 P}{c_0} \left(\frac{a}{\omega_0} \right)^2 Q. \quad (3.28)$$

3.1.5 Photophoretische Effizienz

Die auf ein sich in einem intensiven Lichtstrahl befindliches Partikel wirkende Nettokraft kann in einen radialen und axialen Anteil aufgeteilt werden kann. Die radiale Komponente wirkt in Richtung der Strahlachse und zentriert das Partikel im Strahl, während die axiale Komponente das Partikel in Ausbreitungsrichtung beschleunigt. Die photophoretische Effizienz ist für die Unterscheidung von Partikeln der Schlüsselfaktor, da sie von den optischen Eigenschaften der Partikel abhängig ist. Wie in der Literatur gezeigt, ist Q eine Funktion verschiedener Parameter, darunter Partikelgröße und Brechungsindex [124, 184, 185]. Um die durch Licht induzierte Bewegung auf Partikeleigenschaften zurückführen zu können, wird der Zusammenhang zwischen der PP-Effizienz und dem Brechungsindex von transparenten Partikeln berechnet.

Strahlungskräfte können auf zwei voneinander verschiedene Art und Weise theoretisch hergeleitet werden: Durch die Theorie der elektromagnetischen Wellen oder durch die Näherung der geometrischen Optik. Die Theorie der elektromagnetischen Wellen wird für Objekte angewendet, deren Abmessungen kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes sind [157, 171, 186]. Wenn dagegen die Wellenlänge des Lichtes klein gegenüber den Abmessungen der Komponenten des optischen Systems ist, kann in der Näherung der geometrischen Optik gearbeitet werden [124].

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Abmessungen der Partikel gewöhnlich größer als die Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes, d.h. $a \gg \lambda$. Daher wird die Berechnung der Strahlungskräfte in der Näherung der geometrischen Optik durchgeführt. Der auf das Partikel treffende Strahl mit der Intensität I_0 wird in infinitesimal viele Einzelstrahlen der Intensität I aufgeteilt. In Abbildung 3.3 ist der Strahlengang eines einzelnen Strahles nach dem Modell der geometrischen Optik eingezeichnet.

Für jeden Einzelstrahl werden die Strahlengänge und die Intensitäten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ und vom Brechungsindex des Partikels n_1 berechnet. Die **photophoretische Effizienz** des Einzelstrahles $q(\theta)$ wird in Abhängigkeit vom Einfalls- bzw. Ausfallswinkel θ und φ des Strahles und vom Transmissionsgrad T und vom Reflexionsgrad R angegeben zu [124, 133, 187]:

$$q(\theta) = \frac{1}{2} \left[1 + R \cos 2\theta - \frac{T^2 \{ \cos(2\theta - 2\varphi) + R \cos 2\theta \}}{1 + R^2 + 2R \cos 2\varphi} \right]. \quad (3.29)$$

Der Ausdruck für die photophoretische Effizienz des Einzelstrahls wird mithilfe des Brechungsgesetzes aus Gleichung (3.2) in eine Form umgewandelt, die nur noch vom Einfallswinkel abhängig ist.

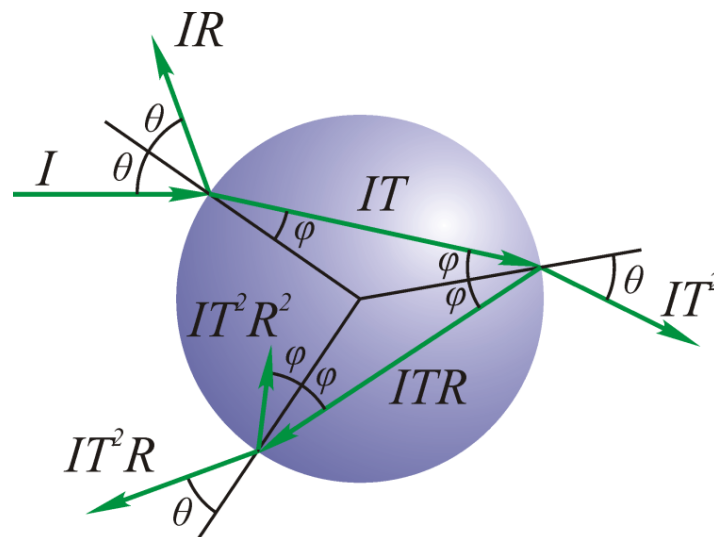


Abbildung 3.3: Modell der Geometrischen Optik eines Einzelstrahles auf ein sphärisches Partikel.

In Abbildung 3.4 sind die Ergebnisse der Berechnung der Effizienz der Einzelstrahlen q in Abhängigkeit von θ dargestellt. Die Berechnung wurde für verschiedene Brechungsindizes im Bereich $1.336 > n_1 > 2.000$ durchgeführt. Dabei umgibt Wasser mit einem Brechungsindex von $n_2 = 1.334$ das Partikel [188].

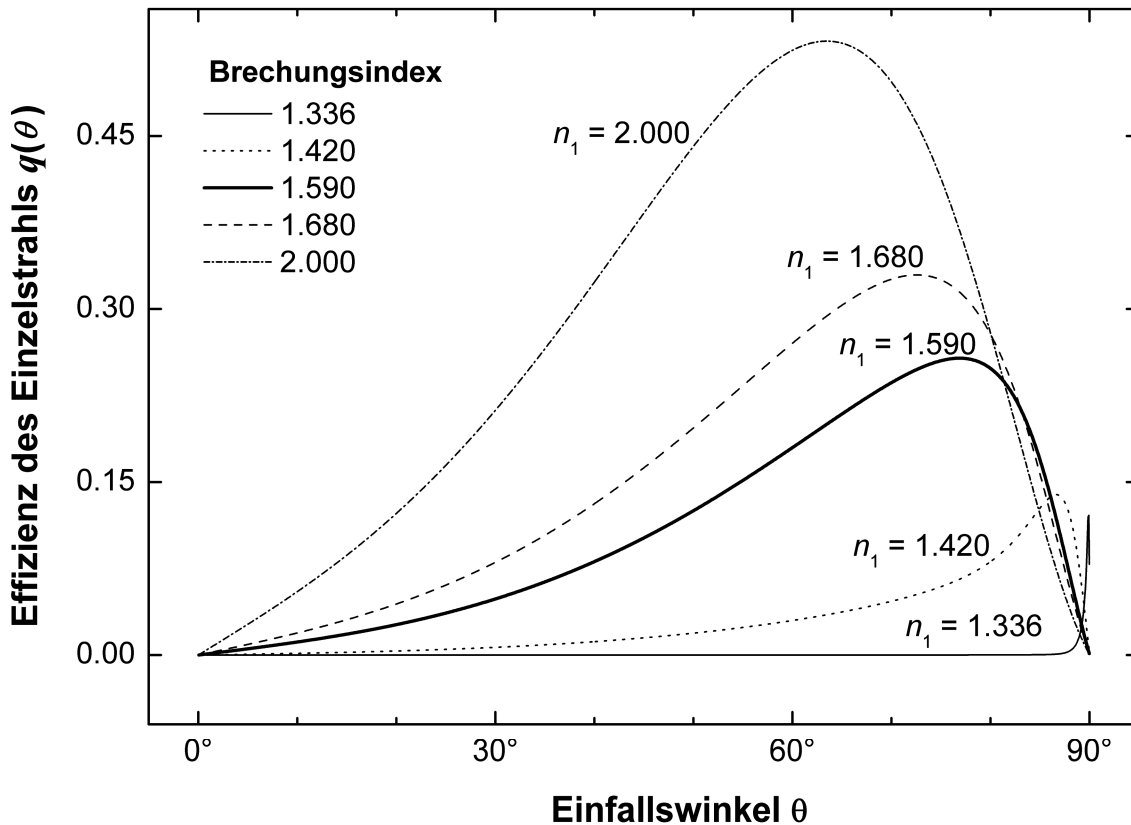


Abbildung 3.4 Effizienzen des Einzelstrahls $q(\theta)$ in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

Um ein wasserhaltiges Partikel zu repräsentieren, wurde ein hypothetischer Brechungsindex von $n_1 = 1.336$ gewählt. Des Weiteren wurde der Verlauf von $q(\theta)$ von Siliziumdioxid ($n_1 = 1.42$), Polystyrol ($n_1 = 1.59$), Melaminharz ($n_1 = 1.68$) und für ein Partikel mit einem sehr hohen Brechungsindex ($n_1 = 2.00$) berechnet.

Die photophoretische Effizienz des Einzelstrahls steigt mit der Vergrößerung des Einfallswinkels an und fällt nach Erreichen des Winkels mit der maximalen Effizienz ab. Aufgrund des geringen Brechungsunterschied zur Flüssigkeit weist der Verlauf von $q(\theta)$ für $n_1 = 1.336$ die niedrigsten Werte auf. Die Werte der Effizienz nehmen mit dem Brechungsindex des Partikels zu. Die photophoretische Effizienz Q ergibt sich aus der Integration der Effizienzen der Einzelstrahlen $q(\theta)$ über den Einfallswinkel θ der Strahlung:

$$Q = \int_0^{\pi/2} \sin 2\theta q(\theta) d\theta. \quad (3.30)$$

Abbildung 3.5 zeigt das Ergebnis der Berechnung von Q in Abhängigkeit vom Brechungsindex n_1 des Partikels. Es ergibt sich ein nichtlinearer Verlauf, der stetig mit Zunahme von n_1 ansteigt. Die Ergebnisse der Berechnung des Brechungsindex mittels der Näherung der geometrischen Optik sind jedoch nur gültig für Partikelgrößen $a \gg \lambda$. Damit ist direkt der Zusammenhang zwischen der photophoretischen Effizienz und den optischen Eigenschaften des Partikel zugänglich.

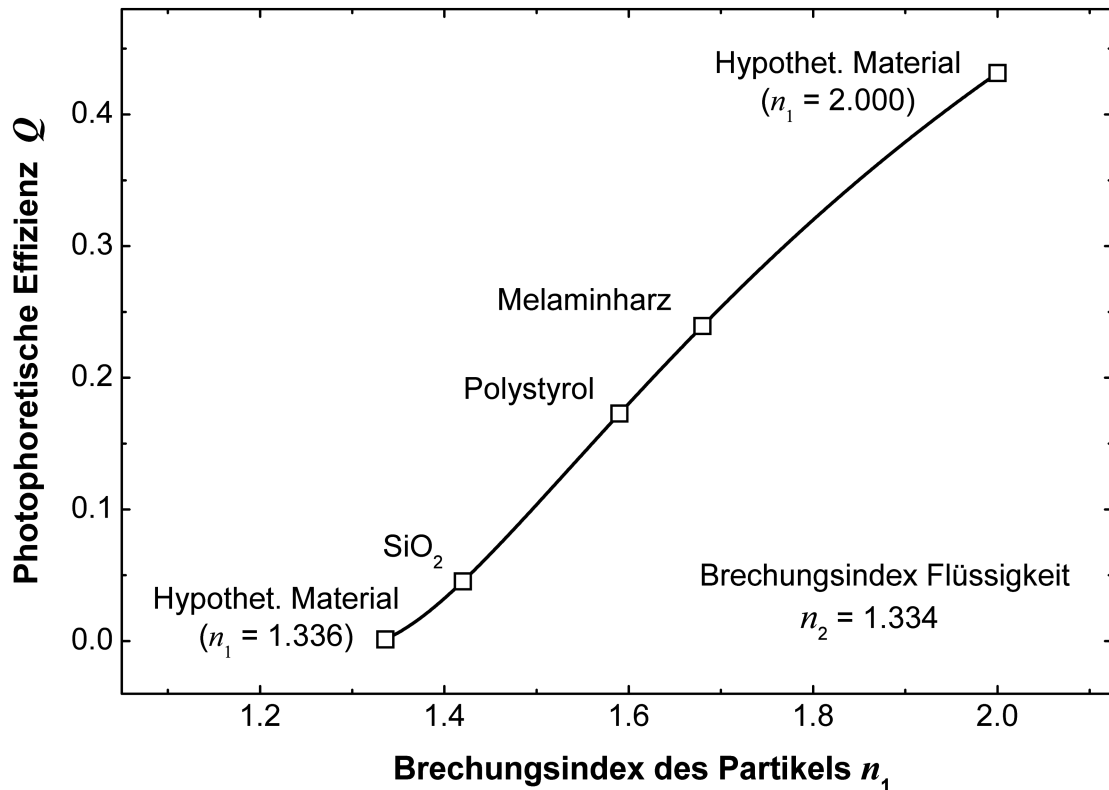


Abbildung 3.5 Berechnete photophoretische Effizienz Q in Abhängigkeit vom Brechungsindex des Partikels n_1 .

Mithilfe der Mie-Theorie wird die Streuung der elektromagnetischen Welle an einem sphärischen Partikel beschrieben. Ansätze der Berechnung der photophoretischen Effizienz mithilfe der Mie-Theorie finden sich in der Literatur [134, 148, 189]. Aus den Berechnungen geht hervor, dass die photophoretische Effizienz eine starke Abhängigkeit vom Partikelradius zeigt. Für Partikelradien mit $a < 0.1 \mu\text{m}$ ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der photophoretischen Effizienz und dem Partikelradius von $Q \propto a^3$. Für Partikelradien mit $a > 10 \mu\text{m}$ strebt der Zusammenhang gegen $Q \propto a^0$, womit die photophoretische Effizienz unabhängig vom Partikelradius wird. Eine geschlossene Lösung für die Größenabhängigkeit der photophoretischen Effizienz wäre wünschenswert, zeigt aber im Bereich $a \sim \lambda$ bislang noch keine befriedigende Lösung zwischen der theoretischen Beschreibung und experimentellen Ergebnissen [189, 190].

3.1.6 Photophoretische Geschwindigkeit

Ein Partikel mit dem Radius a und dem Brechungsindex n_1 befindet sich in einem flüssigen Medium mit $n_2 < n_1$ und der Viskosität η und wird von einer intensiven elektromagnetischen Welle in Form von Licht bestrahlt. Vorausgesetzt, dass keine Absorption auftritt, wird auf das Partikel die photophoretische Kraft F_{PP} in Ausbreitungsrichtung des Lichtstrahls induziert. Auf das Partikel, das sich mit der Geschwindigkeit v fortbewegt, wirkt die Reibungskraft F_{Stokes} entgegen. Die Kräftebilanz unter Vernachlässigung der Gravitation ergibt sich zu

$$F_{PP} = F_{Stokes} , \quad (3.31)$$

wobei die Reibungskraft zu

$$F_{Stokes} = 6\pi\eta av \quad (3.32)$$

angegeben wird. Im Gleichgewicht von photophoretischer Kraft und Reibungskraft stellt sich eine Geschwindigkeit ein, die im Folgenden als **photophoretische Geschwindigkeit** bezeichnet wird.

Nach Gleichsetzen der Gleichung (3.28) mit (3.32) ergibt sich nach Umstellen für die photophoretische Geschwindigkeit:

$$v_{PP} = \frac{1}{3\pi c_0} \frac{n_2}{\eta} \frac{P}{\omega_0^2} aQ . \quad (3.33)$$

Die Parameter n_2 und η sind durch die Flüssigkeit bestimmt, in der sich das Partikel befindet. P und ω_0 sind von der Konfiguration des Lasersystems abhängig. Der letzte Term aQ enthält die analytisch wichtigen Informationen über die intrinsischen Partikeleigenschaften. Da die photophoretische Geschwindigkeit experimentell zugänglich ist, kann Q als Funktion der Partikelparameter berechnet werden, unter der Voraussetzung, dass die übrigen Parameter in Gleichung (3.33) konstant bleiben.

Durch die Messung der photophoretischen Geschwindigkeit kann mit bekannten Werten für P , ω_0 und η die photophoretische Effizienz eines einzelnen Partikels bei Kenntnis von a aus der Umstellung von Gleichung (3.33) berechnet werden. Gemäß der Abhängigkeit zwischen Q und n_1 aus Abbildung 3.5 kann aus der gemessenen photophoretischen Effizienz der Brechungsindex des Partikels bestimmt werden. Auf diese Weise ist durch Messung der photophoretischen Geschwindigkeit der Brechungsindex von einzelnen Partikeln zugänglich.

3.2 Elektrophorese

Partikel, die Ladungen aufweisen, werden unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes bewegt, was als Elektrophorese bezeichnet wird [94, 191, 192]. In Abbildung 3.6a ist schematisch die Bewegungsrichtung für ein von Flüssigkeit umgebendes geladenes Partikel gezeigt. Aufgrund der positiven Ladungen wird sich das Partikel zur negativen Elektrode bewegen. Durch Aufladungsvorgänge an den Kanalwänden können auch die Flüssigkeitsmoleküle mit Ladungen versehen werden. Bei Anlegen einer Spannungsdifferenz an die Elektroden wird sich ein Flüssigkeitsstrom ausbilden, was als Elektroosmose bezeichnet wird (Abbildung 3.6b). Sowohl in einem elektrischen Wechselfeld mit Umpolung (engl. *alternating current*, AC) als auch zeitlich konstantem Feld (engl. *direct current*, DC) wird Elektrophorese oder Elektroosmose beobachtet. Im Folgenden werden die für die vorliegende Arbeit relevanten Vorgänge bei der Elektrophorese von in Flüssigkeit suspendierten Partikeln in DC-Feldern betrachtet.

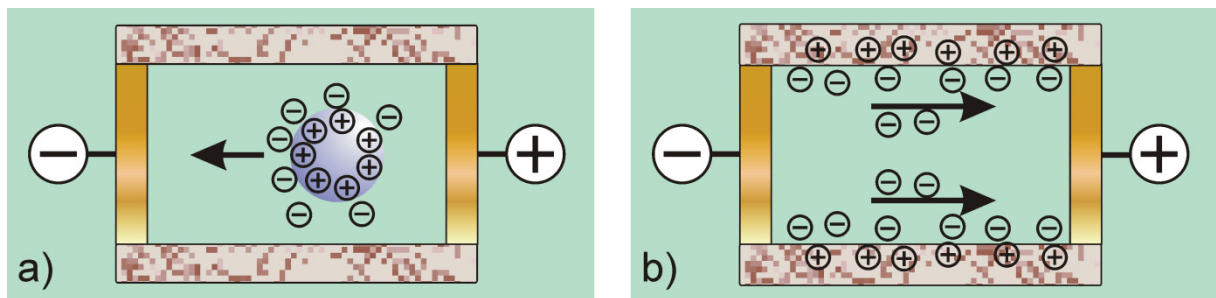


Abbildung 3.6: Elektrophorese von in Flüssigkeit suspendierten Partikeln (a) und von Flüssigkeitsmolekülen (b).

Die elektrische Feldstärke E , die am Ort eines Partikels wirkt, das sich zwischen zwei Elektroden befindet, beträgt

$$E = \frac{U}{d}. \quad (3.34)$$

Die Spannung U wird an Elektroden angelegt, die im Abstand d zueinander angeordnet sind. Die elektrophoretischen Eigenschaften von Partikeln lassen sich durch die elektrophoretische Mobilität μ charakterisieren:

$$\mu = \frac{v_E}{E}. \quad (3.35)$$

Die elektrophoretische Mobilität ist der Quotient aus der elektrophoretischen Geschwindigkeit v_E und E . Für Partikel, deren Radius sehr viel größer als die Debye-Länge κ der Gegenionenschicht ($a \gg 1/\kappa$) ist, wird durch die Helmholtz-Smoluchowski Gleichung angegeben [6]:

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta}. \quad (3.36)$$

Die elektrophoretische Mobilität ist von der relativen Permittivitätszahl ε_r , der Viskosität der Flüssigkeit η und dem Zeta-Potential ζ abhängig. ε_0 ist die elektrische Feldkonstante und η bezeichnet die Viskosität der Flüssigkeit. Das Zeta-Potential ermöglicht die Interpretation von elektrokinetischen Vorgängen und ist abhängig vom pH-Wert und von der Ionenstärke der Lösung. Bei konstantem pH-Wert und einer stark verdünnten Salzlösungen kann die elektrophoretische Mobilität von Polystyrolpartikeln als unabhängig vom Partikelradius betrachtet werden [193].

3.3 Photoakustische Spektroskopie

Wird Materie elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt, so verteilt sich die Energie nach der Wechselwirkung mit der zu untersuchenden Probe bei Vernachlässigung von Lichtstreuung und Reflexion auf Transmission und Absorption. Durch Messung der transmittierten Strahlungsenergie lassen sich Rückschlüsse auf den absorbierten Anteil ziehen. Absorptionsspektroskopie wird üblicherweise in Form dieser Transmissionsspektroskopie betrieben. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass keine der klassischen spektroskopischen Methoden eine Bestimmung der wirklich in der Probe absorbierten Strahlungsenergie ermöglicht. Vielmehr wird die Absorption auf indirektem Weg aus der Differenz der detektierten Strahlungsenergie von Nullstrahl und Probe im Strahlengang bestimmt.

Die Untersuchung optisch opaker Materialien ist klassischen spektroskopischen Methoden nur begrenzt zugänglich. Eine Probe, die einen so hohen Absorptionskoeffizient aufweist, dass die geometrischen Dimensionen der Messküvette die optische Eindringtiefe deutlich überschreitet, wird als opak bezeichnet. Ebenfalls schwer zugänglich sind lichtstreuende Systeme und Stoffsysteme, wie pulverförmige Proben, amorphe Festkörper, kolloidale Suspensionen und Gele, sowie inhomogene biologische Materialien. In diesem Fall setzt sich das Messsignal aus mehrfach gestreuten Photonen zusammen, was eine quantitative Auswertung deutlich erschwert bzw. unmöglich macht [194].

Mittels der photoakustischen Spektroskopie können opake Proben untersucht werden, die klassischen, auf der Bestimmung der Transmission basierenden Techniken nicht zugänglich sind. Bei dieser Methode erfolgt die direkte Messung der in der Probe absorbierten Energie.

3.3.1 Mechanismus der photoakustischen Signalerzeugung

Unter dem photoakustischen Effekt versteht man die Umwandlung von Licht in Schallenergie. Als Anregungsquellen in der photoakustischen Spektroskopie dienen üblicherweise gepulste Laser oder amplitudenmodulierte cw-Laser. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Erzeugung photoakustischer Signale ein gepulstes Lasersystem verwendet. Die folgenden Ausführungen beschränken sich daher auf den Fall gepulster Laserstrahlung.

Der für die in der Arbeit eingesetzten Versuchsparameter dominierende Effekt bei der Erzeugung photoakustischer Signale ist der thermooptische Effekt [194]. Durch die Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung kann es zur Absorption der Strahlung kommen. Dadurch werden abhängig von der Wellenlänge der Strahlung unterschiedliche Übergänge in den Molekülen angeregt. Erfolgt die Relaxation aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand über strahlungslose Prozesse, kommt es zu einer Temperaturerhöhung im Medium. Die Temperaturerhöhung durch strahlungslose Relaxation führt zu einer Volumenausdehnung in der Probe. Durch die Expansion kommt es zu einem Druckanstieg, der eine zeitlich abklingende akustische Welle generiert. Die Druckwelle durchläuft die Probe und wird direkt mit der Probe in Kontakt stehendem Schallwandler in ein elektrisches Signal umgewandelt.

3.3.2 Die photoakustische Signalamplitude

Die Lichtabsorption A_λ in einem Medium wird unter Vernachlässigung der Lichtstreuung durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben [195, 196]:

$$A_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cd . \quad (3.37)$$

Hierbei ist I_0 die Intensität des Anregungsstrahles und I die von einer Probe der Schichtdicke d transmittierte Strahlungsintensität. Mit ε ist der wellenlängenabhängige dekadische Extinktionskoeffizient bezeichnet und c ist die Konzentration des absorbierenden Stoffes. In der photoakustischen Spektroskopie werden ε und c zum Absorptionskoeffizienten μ_a zusammengefasst. Durch Übertragung auf den natürlichen Logarithmus und Umstellung von Gleichung (3.37) wird

$$E_t = E_0 e^{-\mu_a d} \quad (3.38)$$

erhalten [196]. E_0 bezeichnet die Anregungs- bzw. Pulsenergie und E_t die von der Probe transmittierte Energie. Unter der Berücksichtigung der Energiebilanz $E_0 = E_a + E_t$ kann der Anteil der absorbierten Energie E_a für $\mu_a d \ll 1$ und nach Taylorreihenentwicklung aus Gleichung (3.38) angegeben zu

$$E_a = E_0 \mu_a d . \quad (3.39)$$

In den meisten Fällen dominieren strahlungslose Relaxationsprozesse über Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Daher kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass die gesamte absorbierte Energie in thermische Energie umgewandelt wird. Im Falle einer adiabatischen Volumenexpansion kann die Abhängigkeit der Amplitude der photoakustischen Druckwelle von in der Praxis relevanten Größen angegeben werden zu [197-199]:

$$\Delta p \propto \frac{\beta c_{\text{ak}}^2}{C_p} E_0 \mu_a . \quad (3.40)$$

Die Amplitude der durch den photothermischen Mechanismus erzeugten Druckwelle ist somit abhängig vom Volumenausdehnungskoeffizienten β , der Wärmekapazität C_p , der Schallgeschwindigkeit c_{ak} und dem Absorptionskoeffizienten μ_a der Probe sowie der Anregungsenergie E_0 . Für die quantitative Auswertung des Absorptionskoeffizienten aus photoakustischen Signalamplituden müssen alle Einflussgrößen konstant gehalten werden.

3.3.3 Detektion photoakustischer Signale

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Erzeugung von Schallwellen in Flüssigkeiten und Feststoffen durch den thermooptischen Mechanismus beschrieben. Die Form der sich ausbildenden akustischen Welle hängt unmittelbar von der Form der Schallquelle ab. Eine ebene, zweidimensionale Schallquelle führt zur Ausbildung ebener Wellen. Linien- bzw. punktförmige Quellen sind der Ausgangsort von Zylinder- bzw. Kugelwellen. In der photoakustischen Spektroskopie stellt das bestrahlte Probenvolumen die Schallquelle dar. Form und Größe dieses Volumens hängen sowohl von der Strahlform als auch von den optischen Eigenschaften der Probe ab. Als Maß für die Absorption wird die optische Eindringtiefe δ angegeben:

$$\delta = \frac{1}{\mu_a} . \quad (3.41)$$

Nach der Wegstrecke $d = \delta$ durch ein Medium ist die Intensität des Anregungsstrahles durch Absorption auf den Anteil $1/e = 36.8\%$ gesunken. Absorbiert die Probe nur schwach, ist die Abmessung d der Messzelle sehr viel größer als die Eindringtiefe. In diesem Fall kann eine Abschwächung des Anregungsstrahles aufgrund von Absorption im betrachteten Messvolumen vernachlässigt werden. Dadurch ergeben sich zylinderförmige Schallquellen, was zur Ausbildung von Zylinderwellen führt, die sich senkrecht zum Anregungsstrahl ausbreiten. Aus diesem Grund wird der Detektor bei spurenanalytischen Anwendungen der photoakustischen Spektroskopie häufig im rechten Winkel zum Anregungsstrahl angebracht. Anregungs- und Detektionsgeometrie für schwach absorbierende Proben sind in Abbildung 3.7 (links) dargestellt [194, 197, 198, 200-204].

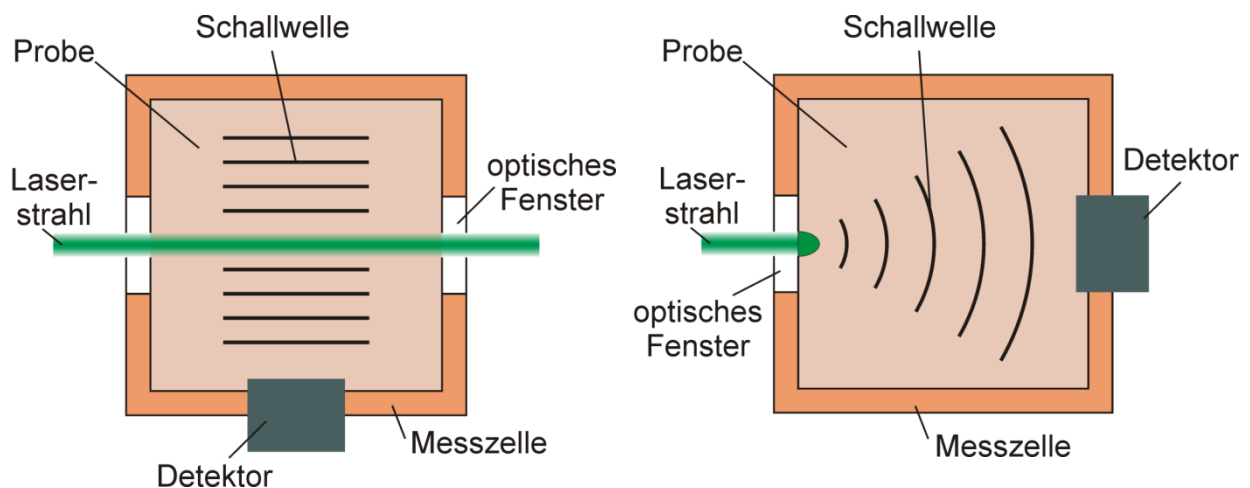


Abbildung 3.7: Anregungs- und Detektionsgeometrie bei schwach absorbierenden flüssigen Proben (links) und stark absorbierenden Proben (rechts).

Mit steigendem Absorptionskoeffizienten nimmt die optische Eindringtiefe ab, und das bestrahlte Volumen geht von einem Zylinder in eine flache Scheibe über. Ist die optische Eindringtiefe schließlich sehr viel geringer als die Abmessungen der Messzelle, so kann bei ei-

nem entsprechend geringen Strahlradius von einer punktförmigen Schallquelle gesprochen werden. Es bilden sich Kugelwellen aus, die optimal in Richtung des Anregungsstrahles detektiert werden können. In Abbildung 3.7 (rechts) ist die Detektoranordnung für stark absorbierende Proben dargestellt [205, 206].

4 Experimenteller Teil

4.1 Komponenten photophoretischer Systeme

Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau der im Rahmen der Arbeit eingesetzten Systeme zur Messung der photophoretischen Geschwindigkeit. Die von einem cw-Laser emittierte elektromagnetische Strahlung wird über ein optisches System in die photophoretische Flusszelle fokussiert. Die Beschreibung der Flusszellen erfolgt in Kapitel 5. Durch ein Steuersignal werden die Modulation und das Puls-Pause-Verhältnis des Lasers eingestellt. Durch ein Pumpensystem wird die Flusszelle befüllt und gespült. Gleichzeitig dient das Pumpensystem zur Erzeugung eines pulsationsarmen Flusses. Die Bewegung der Partikel in der Flusszelle wird über ein Objektiv mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

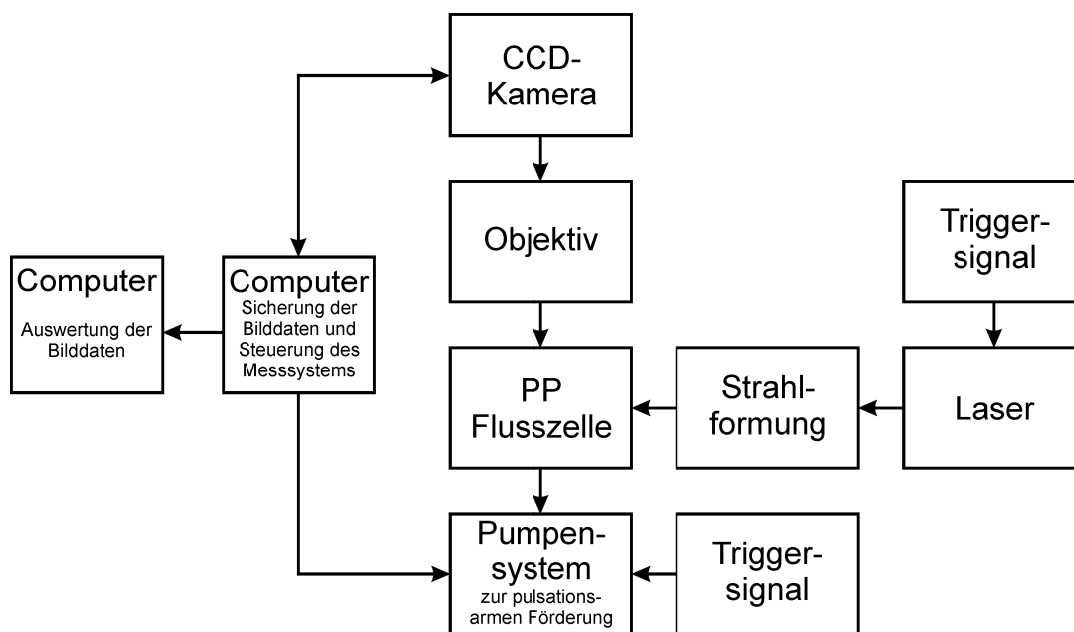


Abbildung 4.1: Allgemeiner Aufbau der eingesetzten photophoretischen Systeme

Ein Computer übernimmt die Ansteuerung der CCD-Kamera und speichert Bildsequenzen auf Festplatte. Aus den Bildern werden durch eine automatisierte Auswerteroutine die Partikeltrajektorien und die Geschwindigkeit der Partikel bestimmt (siehe Kapitel 5).

Auf die einzelnen, in Abbildung 4.1 dargestellten Komponenten der photophoretischen Systeme wird nachfolgend genauer eingegangen. In Abschnitt 4.2 erfolgt die detaillierte Beschreibung der experimentellen Aufbauten, die zur Charakterisierung von Partikeleigenschaften sowie zur Trennung von Partikelmischungen eingesetzt wurden.

4.1.1 Laser

Die Lasersysteme, die für die verschiedenen photophoretischen Systemen eingesetzt wurden, sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Zur Erzeugung der photophoretischen Bewegung der Partikel wurden zwei Laser eingesetzt: ein HeNe-Laser mit einer Leistung $P = 46 \text{ mW}$ und ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (I) mit $P = 1.2 \text{ W}$. Der Strahl des HeNe-Lasers weist eine nahezu ideale Gaußsche Intensitätsverteilung auf. Aus diesem Grund wurden die Messungen der photophoretischen Geschwindigkeit (s. Abschnitt 6.3) mit diesem Laser durchgeführt. Der Nd:YAG-Laser besteht aus einem diodengepumpten Festkörperlaser-System (engl. *diode pumped solid state laser*, DPSSL) mit Frequenzverdopplung.

Tabelle 4.1: Verwendete Laser.

| Lasertyp | Hersteller | Typ | Wellenlänge | Betrieb | Leistung |
|---------------|---------------------------------------|--------------|-------------|-----------|----------|
| HeNe-Laser | Continuum, Santa Clara, USA | HeNe 45 mW | 633 nm | cw | 46 mW |
| Nd:YAG Typ I | CNI Optoelectronics, Changchun, China | CNI-532-1000 | 532 nm | moduliert | 1.2 W |
| Nd:YAG Typ II | OEM | OEM | 532 nm | cw | 15 mW |

Der Nd:YAG-Laser (I) wurde wegen seiner hohen Ausgangsleistung für die photophoretische Trennung eingesetzt. Der Laser wurde entweder im Dauerstrichbetrieb (cw) oder moduliert betrieben. Über die externe Steuerung wurden die Modulation und die Pulsbreite des Lasers mit einem TTL-Signal von einem elektronischen Signalgeber (DG 535 Stanford Research Systems Inc., Sunnyvale, CA, USA) eingestellt.

Ein weiterer Nd:YAG-Laser (II) wurde zu Beleuchtungszwecken eingesetzt. Der Strahl des Lasers wurde durch eine Zylinderlinse derart geformt, dass dadurch die gleichmäßige Ausleuchtung einer Ebene mit einer Tiefe von wenigen $10 \mu\text{m}$ möglich war.

Charakterisierung der Laser

Abbildung 4.2 zeigt den experimentellen Aufbau, der zur Messung des Strahlprofils der Laser eingesetzt wurde. Der Laserstrahl wurde durch zwei Planspiegel (alle optischen Komponenten: Linos Photonics GmbH & Co. KG, Göttingen) parallel zur optischen Grundplatte ausgerichtet. Die Intensität des Laserstrahls wurde durch Neutralfilter verschiedener optischer Dichten ($\text{ND} = 1$, $\text{ND} = 2$, $\text{ND} = 3$) abgeschwächt. Der Laserstrahl wurde mit einer plankonvexen Linse (Linse 1, $f_1' = 40 \text{ mm}$) fokussiert. Durch eine bikonvexe Linse (Linse 2, $f_2' = 40 \text{ mm}$) wurde die Fokalebene 20-fach vergrößert auf das Strahlprofilometer (LaserCam-HR, Coherent Inc., Santa Clara, USA) abgebildet. In Verbindung mit einem Laserleistungsdetektor (Field-

MaxII Top, Coherent Inc., Santa Clara, USA) wurden die Strahlparameter erfasst. Sowohl die Linsen wie das Strahlprofilometer waren auf xyz -Positioniertischen montiert, was eine präzise Ausrichtung zum Laserstrahl ermöglichte.

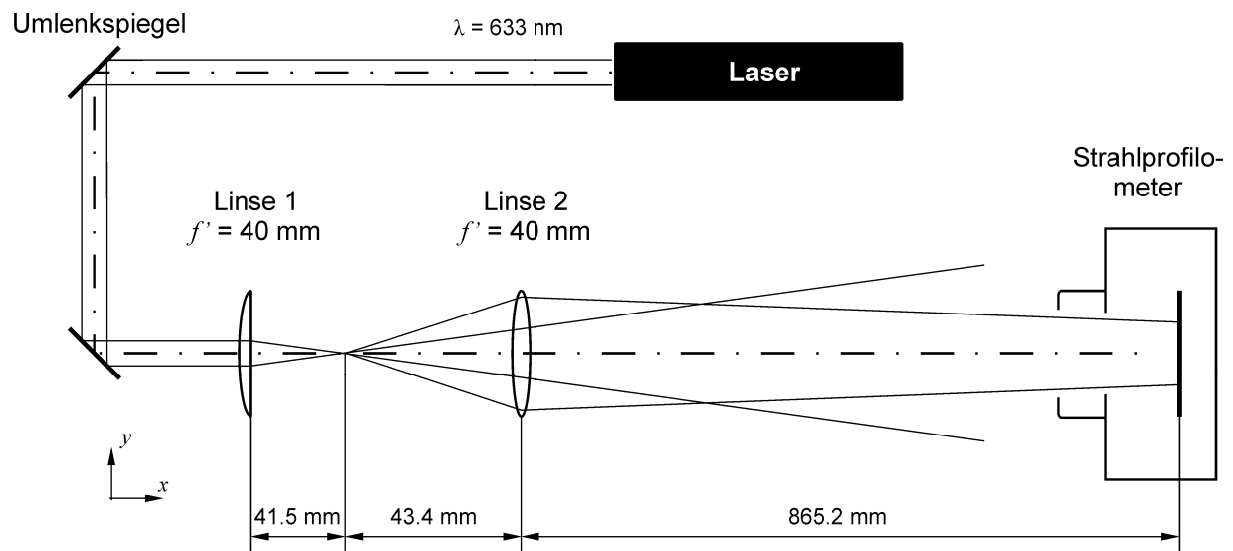


Abbildung 4.2: Aufbau zur Messung des Laserstrahlprofils mit einer 20-fachen Vergrößerung.

Zur Vermessung der Strahltaille wurde Linse 1 mit einer Mikrometerschraube in 50- μm -Inkrementen in x -Richtung verschoben. Die Strahlprofile wurden mit dem Strahlprofilometer gemessen, das über einen Computer angesteuert wurde. Durch die Steuersoftware Beamview-USB (Coherent Inc., Santa Clara, USA) wurden die abgespeicherten Strahlprofile ausgewertet.

4.1.2 Optisches Abbildungssystem

Neben einer Schwarz-Weiß-Kamera (Guppy F080B, Allied Vision Technologies GmbH, Stadtroda) wurde eine Farb-Kamera aus der gleichen Baureihe (Guppy F080C) eingesetzt. In der Kamera befindet sich ein $1/3''$ -CCD-Chip mit einer Größe von $1024 \text{ px} \times 768 \text{ px}$. Die Bildwiederholfrequenz kann zwischen 3.5 Hz und 30 Hz eingestellt werden. Über eine IEEE-1394-Schnittstelle erfolgte die Ansteuerung der Kamera von einem Computer und die Übertragung der Daten zur Speicherung auf Festplatte.

Die Parameter der zwei verwendeten Objektive sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Zur Charakterisierung der Partikel wurde ein Makroobjektiv ROD Makro CCD 6 (I). Durch die 6-fache Vergrößerung wird in einem Arbeitsabstand von 75 mm ein Bildausschnitt von $770 \mu\text{m} \times 550 \mu\text{m}$ abgebildet.

Tabelle 4.2: Verwendete Objektive und resultierende Bildgrößen.

| Hersteller | Typ | Vergrößerung | Arbeitsabstand | Beobachtungsfeld |
|--------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|--|
| Rodenstock GmbH, München | ROD Makro CCD 6 (I) | 6-fach | 75 mm | 770 μm \times 550 μm |
| Sigma, Ronkoma, USA | Sigma 50 mm 1:2.8 DG Macro D (II) | 1.0 ... 1.5-fach | 35 mm ... 170 mm | 6.7 mm \times 5.0 mm ... 10 mm \times 7.5 mm |

Als weiteres Objektiv wurde ein Makroobjektiv (II) mit einer frei einstellbaren Vergrößerung zwischen 1.0 und 1.5 verwendet. Die Abmessungen des Beobachtungsfeldes sind dabei von der gewählten Vergrößerung des Objektivs abhängig. Durch die verstellbare Blende kann die Helligkeit des Bildes an die Kamera angepasst werden.

4.1.3 Mikrofluidisches System

Zum Befüllen, Spülen und Entleeren der Flusszelle wurde ein Pumpensystem eingesetzt. Das Pumpensystem sollte in der Lage sein, nahezu pulsationsfrei Fließgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 50 $\mu\text{m s}^{-1}$ zu generieren. Aus der Querschnittsfläche der photophoretischen Flusszellen von wenigen Quadratmillimetern resultieren Förderraten im sub- $\mu\text{L-min}^{-1}$ -Bereich. Diese Fließgeschwindigkeiten wurden hydrodynamisch oder elektro-phoretisch erreicht.

Hydrodynamische Pumpen

Abbildung 4.3 zeigt die Integration der Flusszelle in den mikrofluidischen Aufbau. Die Probe wird aus einem offenen Vorratsbehälter durch eine mikrocontrollergesteuerte Mikrozahnringspumpe (mzr-2905, HNP Mikrosysteme GmbH, Parchim) in die Flusszelle gefördert (alle mikrofluidischen Bauteile: Upchurch Scientific, Oak Harbor, WA). Die Pumpe erlaubt die nahezu pulsationsfreie und reproduzierbare Einstellung der Flussrate im Bereich von 30 bis 15000 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Für die angestrebte photophoretische Separation sind diese Flussraten jedoch zu hoch. Aus diesem Grund wurde ein hydrodynamischer Flussteiler eingesetzt. Die erforderlichen Fließgeschwindigkeiten $v_{\text{Fl}} < 50 \mu\text{m s}^{-1}$ werden über die Einstellung des Gegendrucks zur Pumpe sowie einer Teilung des Flusses erzielt. Aus dem HAGEN-POISEUILLESCHEN Gesetz berechnet sich der Volumenstrom \dot{V} einer Flüssigkeit mit Viskosität η , die mit dem Druck p_h durch eine Kapillare mit dem Radius r und der Länge l fließt, gemäß

$$\dot{V} = \frac{\pi r^4}{8\eta l} p \quad . \quad (4.1)$$

Durch den hydrodynamischen Flussteiler wird der Gesamtfluss \dot{V} auf zwei Kapillaren der Radien r_1 und r_2 und Längen $l_1 = l_2$ aufgeteilt. Das Verhältnis der Aufteilung der resultierenden Volumenströme \dot{V}_1 und \dot{V}_2 durch die Kapillaren beträgt:

$$\frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_2} = \frac{r_1^4 p_{h1}}{r_2^4 p_{h2}} \quad (4.2)$$

Durch die Wahl von Kapillarlänge und -radius kann das Verhältnis der Aufteilung des Flusses bestimmt werden. Der hydrodynamische Flussteiler wurde mit PEEK-Kapillaren mit Durchmessern im Bereich zwischen 75 μm und 250 μm und jeweils einer Länge von 50 cm aufgebaut. Mit dem hydrodynamischen Flussteiler kann ein Verhältnis der Volumenströme bis etwa 1:300 erzielt werden.

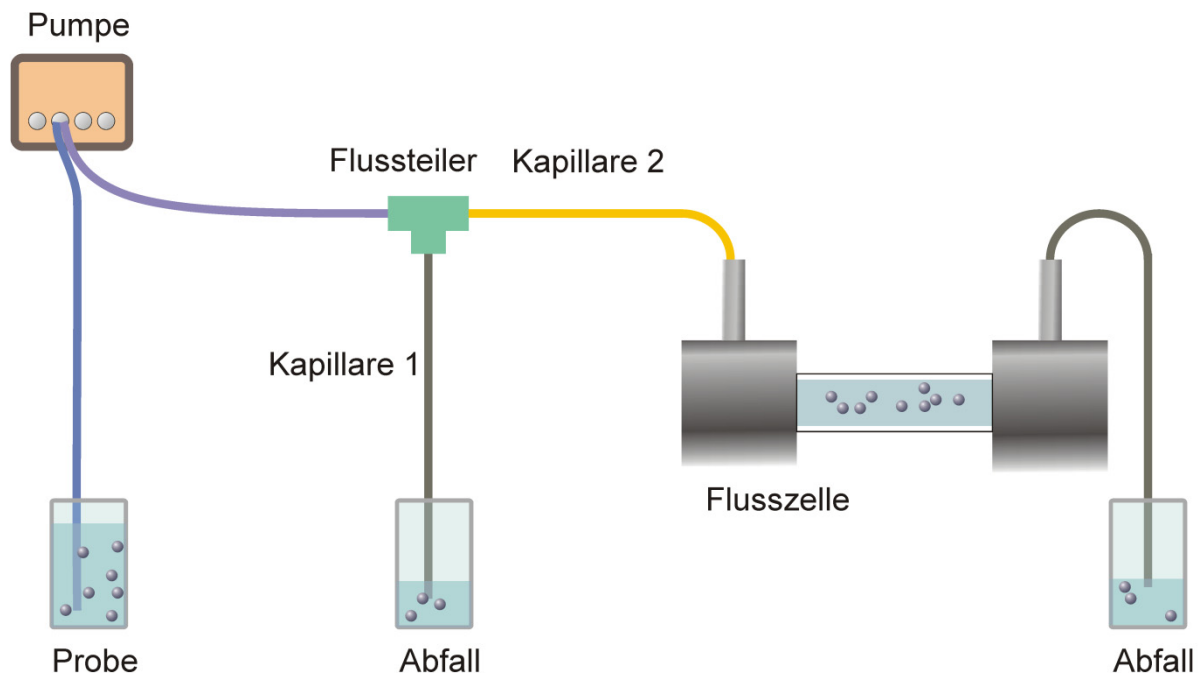


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des mikrofluidischen Aufbaus mit Pumpe, hydrodynamischem Flussteiler und Flusszelle.

Die Flusszelle wurde mit Hilfe der Mikrozahnringpumpe vor und nach jeder Messung mehrmals abwechselnd mit filtriertem entsalztem Wasser und Luft gespült, um den Übertrag von Probe aus der vorhergehenden Messung zu vermeiden. Das Befüllen erfolgte bei niedrigen Förderraten, um den Einschluss von Luftblasen zu vermeiden.

Elektrophoretischer Fluss

Die Flusszellen zur photophoretischen Trennung sind mit runden, flachen Messingelektroden an der Stirnseite versehen. Mit Hilfe eines regelbaren Netzteils (PS 2403D, Conrad GmbH, Hirschau) konnte an die Elektroden eine Spannungsdifferenz im Bereich $0 < U < 30 \text{ V}$ angelegt werden. Durch ein Relais, das mit einem Taktgeber verbunden ist, erfolgte optional die Umpolung der Spannung. Für den Taktgeber wurde eine Elektronik entwickelt, die das periodische Umschalten mit einer Frequenz im Bereich $0.05 \text{ Hz} < f_E < 20 \text{ Hz}$ ermöglichte. Der schematische Aufbau zur elektrophoretischen Bewegung der Kolloide ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

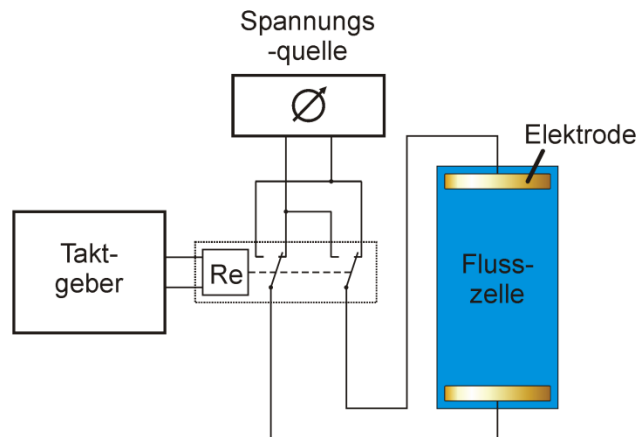


Abbildung 4.4: Aufbau zur elektrophoretischen Bewegung von Kolloiden.

Das elektrophoretische System wurde in Verbindung mit dem hydrodynamischen Pumpensystem eingesetzt. Die Flusszelle wurde durch die hydrodynamische Pumpe befüllt, entleert und gespült. Der Querfluss wurde über die an den Elektroden anliegende Spannung eingestellt. Der Vorteil des elektrophoretischen Systems ist die pulsationsfreie, stufenlose und reproduzierbare Einstellung der Partikelgeschwindigkeit quer zum Laserstrahl.

4.1.4 Digitale Bildverarbeitung

Die digitale Bildverarbeitung lässt sich im Wesentlichen in die Bereiche Bilderfassung, Bildvorverarbeitung und Merkmalsextraktion gliedern [207, 208]. Das Ergebnis der Bilderfassung ist die durch ein optisches Abbildungssystem (Abschnitt 4.2) erzeugtes Bild b_g , dessen Ortskoordinaten und Helligkeitsstufen diskretisiert sind. Mathematisch gesehen kann ein Bild als eine Funktion $b_g(x, y)$ mit den Ortskoordinaten x und y betrachtet werden. Der Funktionswert an der Stelle x, y entspricht dem Grauwert, oder der Helligkeit des Bildes, und wird auch als Intensität bezeichnet. Bei einem Graubild mit einer Farbtiefe von 8 bit wird die Helligkeit in 256 Werte von schwarz ($b_g = 0$) bis weiß ($b_g = 255$) diskretisiert. Der Funktionswert b_g eines Binärbildes kann nur zwei verschiedene Werte annehmen: schwarz ($b_g = 0$) oder weiß ($b_g = 1$).

Bei der Bildvorverarbeitung wird ein Bild auf eine solche Weise verändert, dass das Ergebnis für eine spezifische Anwendung besser geeignet ist als das Original. Spezielle Ziele der Vorverarbeitung können sein: Reduzierung des Rauschanteils, Verbesserung des Bildkontrastes oder Anpassung von Filtern, um wichtige Informationen zu verstärken und Störungen zu unterdrücken.

In den Bereich der Merkmalsextraktion fällt die Berechnung von Attributen der in Bildern auftretenden Objekte. Dadurch werden quantitative Aussagen zu Objekten möglich, die bereits selbst von Interesse sein können, oder grundlegend für die Unterscheidung der Objekte in Bildern sind. Mit der Merkmalsextraktion geht in der überwiegenden Zahl der Anwendungen eine Datenreduktion einher.

Im Bereich der Bildbearbeitung gibt es keine allgemeingültigen Regeln oder Theorien, um die gewünschten Merkmale wie bspw. Lage und Anzahl der Flächen oder die Flächengröße aus Bildern zu extrahieren. Aus diesem Grunde wurde versucht, auf heuristischem Wege Lösun-

gen für die in der Arbeit vorliegende Problemstellung der quantitativen Erfassung von Partikelgeschwindigkeiten zu finden. Im Folgenden werden Werkzeuge der digitalen Bildverarbeitung beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit zur Extraktion von Merkmalen aus Bildern Anwendung fanden.

Bildvorverarbeitung

Ziel der Bildvorverarbeitung ist die Unterdrückung von durch die Bilderfassung verursachten Fehlern in Bildern. Die Qualität digitalisierter Bilder vermindert sich aufgrund einer Vielzahl von experimentellen Unvollkommenheiten, u. a. durch Verzeichnungen durch die Optik, ungleichmäßiger Kontrast und Rauschen. Alle diese Mängel führen zu einer fehlerhaften Bestimmung der Partikelverteilung, was durch das Ergreifen von geeigneten Maßnahmen weitgehend unterbunden werden kann. Die durch die Beobachtungsoptik auftretenden geometrischen Störungen können durch Vermessung von Standardgittern quantifiziert werden. Weit stärker dagegen ist der Einfluss einer ungleichmäßigen Ausleuchtung des beobachteten Bildfeldes. Die Ausleuchtung muss durch experimentelle Gegebenheiten optimiert werden, oder kann nachträglich durch Subtraktion der Hintergrundbeleuchtung korrigiert werden. Während niederfrequente Störungen wie ungleichmäßige Beleuchtung den Dynamikbereich einschränken, zerstört Rauschen Information. Aufgrund von thermisch verursachten Digitalisierungsfehlern kommt es zu unvermeidlichen Fluktuationen der Pixelhelligkeiten. Rauschen dieser Art ist überwiegend rein zufälliger Natur und besitzt eine Korrelationslänge von $\lambda_n \approx 1$ px. Durch Einsatz entsprechend angepasster Filter aus der digitalen Bildverarbeitung kann zufälliges Rauschen wirksam unterdrückt werden [209].

Medianfilter

Glättungsverfahren in Form von Filtern haben zum Ziel, Störungen in Form von Schwankungen des Grauwertes in Bildern von wenigen Pixeln Reichweite zu beseitigen. Im Gegensatz zur Mittelwertbildung ist der Medianfilter ein nichtlineares Filter, mit dem Schwankungen von etwa einem Pixel Reichweite beseitigt werden können. Zur Medianfilterung eines Bildes werden aus einer Untermatrix der Größe 3×3 oder 5×5 (Abbildung 4.5) die Bildpunkte w_{ij} gemäß ihrer Grauwerte geordnet. Aus dieser Rangfolge, in der auch der ursprüngliche Wert des Bildpunktes enthalten ist, wird der Medianwert dem neuen Bildpunkt des gefilterten Bildes zugeordnet.

| | | |
|----------|----------|----------|
| w_{11} | w_{12} | w_{13} |
| w_{21} | w_{22} | w_{23} |
| w_{31} | w_{32} | w_{33} |

| | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| w_{11} | w_{12} | w_{13} | w_{14} | w_{15} |
| w_{21} | w_{22} | w_{23} | w_{24} | w_{25} |
| w_{31} | w_{32} | w_{33} | w_{34} | w_{35} |
| w_{41} | w_{42} | w_{43} | w_{44} | w_{45} |
| w_{51} | w_{52} | w_{53} | w_{54} | w_{55} |

Abbildung 4.5: Untermatrizen eines Bildes verschiedener Größen 3×3 (links) oder 5×5 (rechts).

Bei einer 3×3 Umgebung mit 9 Bildpunkten ist der mittlere Wert der fünfte, bei einer 5×5 Umgebung mit 25 Bildpunkten der dreizehnte Wert der Rangfolge. Trotz der Filterung bleibt die Kantensteilheit des Grauwertes erhalten. Medianfilter werden vielfältig zur Verminderung von Rauschen in Bildern angewendet, weil sie hervorragende Fähigkeiten zur Rauschunterdrückung für zufälliges Rauschen aufweisen [207, 208].

Schwellwert

Eine gewisse Sonderstellung kommt Binärbildern zu, die nur zwei Helligkeitswerte aufweisen. Dabei entspricht der Wert 1 einem Objekt, während der Wert 0 dem Untergrund zugeordnet ist. Ein Binärbild wird durch Setzen eines Schwellwertes aus einem Graubild erhalten. Alle Helligkeitswerte, die unter dem Schwellwert liegen, werden mit dem Wert 0 (schwarz) versehen. Helligkeitswerte, die über dem Schwellwert liegen, wird der Wert 1 (weiß) zugeordnet. Die Werte für den Schwellwert t_{im} können im Bereich von 0 bis 1 gewählt werden. Der Schwellwert berechnet sich aus der maximalen Helligkeit b_{max} , der noch der Wert 0 zugeordnet wird, und der Zahl der Graustufen N_b . Für ein Graubild mit einer Farbtiefe von 8 bit errechnet sich der Schwellwert wie folgt:

$$t = \frac{b_{max}}{N_b} = \frac{b_{max}}{256} \quad (4.3)$$

Dadurch, dass in einem Binärbild nur noch zwei Werte auftreten, können Objekte voneinander und gegenüber dem Hintergrund abgegrenzt werden. Im Allgemeinen wird angestrebt, dass Bereiche mit dem Wert 1 viele vereinzelte, ausgefüllte Flächen bilden. In dieser Arbeit repräsentieren diese Flächen die Partikel. Die Eigenschaften der Flächen werden mithilfe von Rechenoperationen der Binärbildverarbeitung berechnet. Im Folgenden werden die relevanten Rechenoperationen beschrieben, die im Rahmen der Arbeit Anwendung fanden.

Flächenschwerpunkt

Die Lage einer Fläche kann durch die Berechnung der Flächenschwerpunktskoordinaten (engl. *center of mass*, COM) bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit entsprechen geschlossene Flächen einzelnen Partikeln, deren Lage mit Sub-Pixel-Genauigkeit berechnet werden kann. Ein willkürlich geformtes Flächenstück wird in infinitesimal kleine Flächenstücke der Fläche A_i zerlegt, die sich an den Koordinaten $x_{s,i}$, $y_{s,i}$ befinden. Die Gesamtfläche des Flächenstücks ergibt sich durch Aufsummieren aller Flächenanteile A_i zu:

$$A = \sum_{i=1}^n A_i . \quad (4.4)$$

Allgemein werden die Koordinaten des Flächenschwerpunkts (x_s, y_s) für willkürlich geformte Flächen wie folgt berechnet:

$$x_s = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{s,i} A_i)}{\sum_{i=1}^n A_i} \quad (4.5)$$

$$y_s = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{s,i} A_i)}{\sum_{i=1}^n A_i} . \quad (4.6)$$

Größenfilter

In vielen Fällen treten Helligkeitsschwankungen von Pixel zu Pixel auf, die durch Rauschen verursacht sind. Flächen mit der Größe von mindestens einem Pixel, die einen Wert von 1 aufweisen, können somit fälschlicherweise als Partikel in Erscheinung treten. Um Partikel dieser Art auszuschließen, werden alle Flächen, die eine bestimmte Mindestgröße unterschreiten durch einen Größenfilter aus den Daten entfernt. Für die nachfolgenden Berechnungen ergeben sich daraus die Vorteile einer reduzierten Rechenzeit und das verminderte Auftreten von Artefakten.

Strukturbildendes Element

Die digitale Bildverarbeitung beheimatet unter dem Begriff Morphologie eine Reihe Bildbearbeitungsoperationen, die Bilder aufgrund der darin enthaltenen Formen bearbeiten. Bei der morphologischen Bearbeitung wird ein strukturbildendes Element auf das Ursprungsbild angewendet. Das Ergebnis ist ein Bild, das dieselbe Größe wie das Ursprungsbild aufweist. Bei einer morphologischen Operation hängt der Wert eines Pixels des Ergebnisbildes von den Pixelwerten seiner unmittelbaren Nachbarschaft ab, die mit einer vorgegebenen Maske verglichen werden. Diese Maske wird als strukturbildendes Element bezeichnet. Durch die Auswahl von Größe und Aussehen des strukturbildenden Elementes können morphologische Operationen durchgeführt werden, die spezifisch auf Formen aus dem Ursprungsbild wirken. In dieser

Arbeit wurde ein strukturbildendes Element mit der Form einer Scheibe verwendet, dessen Matrix in Abbildung 4.6 mit einem Radius von $r_{im} = 3$ px dargestellt ist. Durch die Wahl einer scheibenförmigen Struktur werden scheibenförmige Flächen, wie sie Partikel darstellen, aus dem Ursprungsbild herausgearbeitet. Die Details der Vorgehensweise der Berechnung sind in [210-212] beschrieben.

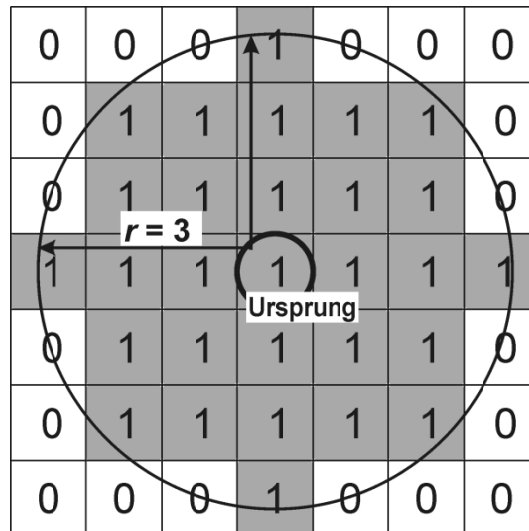


Abbildung 4.6: Matrix eines scheibenförmigen Elements.

Bestimmung von Geschwindigkeiten aus digitalen Bildern

Manuelle Methode

Bei der manuellen Methode werden die Partikelpositionen per Hand aus dem Originalbild bestimmt. Die Methode ist flexibel und erlaubt die Auswertung willkürlicher Trajektorien. So ergibt sich die Möglichkeit, auch ungewöhnliche Bewegungen der Partikel, wie oszillierende oder fluktuierende Partikelbewegungen, zu verfolgen. Vor allem bei der Bestimmung von Trajektorien von Partikeln mit schwer vorherzusagender Bewegung, wie absorbierende Partikel, bietet nur die manuelle Methode die nötige Flexibilität.

Es wurde ein Programm entwickelt, mit dem auf die einzelnen Bilder einer Bildsequenz nacheinander zugegriffen werden kann. Mit einem Fadenkreuz wird der Flächenschwerpunkt eines Partikels nach dem Ermessen des Betrachters bestimmt und markiert. Nach der Markierung wird automatisch das nächste Bild geladen, so dass ein sich bewegendes Partikel direkt verfolgt werden kann. Die Koordinaten des Flächenschwerpunktes, die Helligkeit des Pixels sowie der Zeitstempel des markierten Partikels werden in einer Tabelle gespeichert. Anhand der gewonnenen Daten wird die Geschwindigkeit einzelner Partikel berechnet. Mit der manuellen Methode können sowohl Binär-, Grau- und Farbbilder ausgewertet werden.

Particle-Image-Velocimetry-(PIV)-Methode

Die Berechnung der Geschwindigkeiten in Strömungsfeldern mit Hilfe von Partikeln, die mit einer Lichtquelle angestrahlt werden, wird als partikelbasierte Geschwindigkeitsbestimmung aus Bildern, engl. *Particle Image Velocimetry* (PIV), bezeichnet.

Im Allgemeinen wird PIV angewendet, um Geschwindigkeiten in Strömungsfeldern zu berechnen. In das zu untersuchende Strömungsfeld werden Partikel eingebracht, die vom Strömungsfeld mitbewegt werden. Durch einen zu einer Ebene aufgeweiteten intensiven Lichtstrahl, z.B. eines Lasers, werden die Partikel beleuchtet. Durch die Beleuchtung tritt Lichtstreuung an den Partikeln auf, die durch eine Beobachtungskamera detektiert wird. Das größenabhängige Streuverhalten der Partikel muss bei der Aufnahme von Geschwindigkeitsfeldern berücksichtigt werden [213]. Beleuchtungsquelle und die Kamera sind miteinander synchronisiert, so dass die Aufnahme von Bildsequenzen möglich ist.

Die Vorgehensweise bei der Untersuchung einer Bildersequenz mittels PIV ist schematisch in Abbildung 4.7 dargestellt.

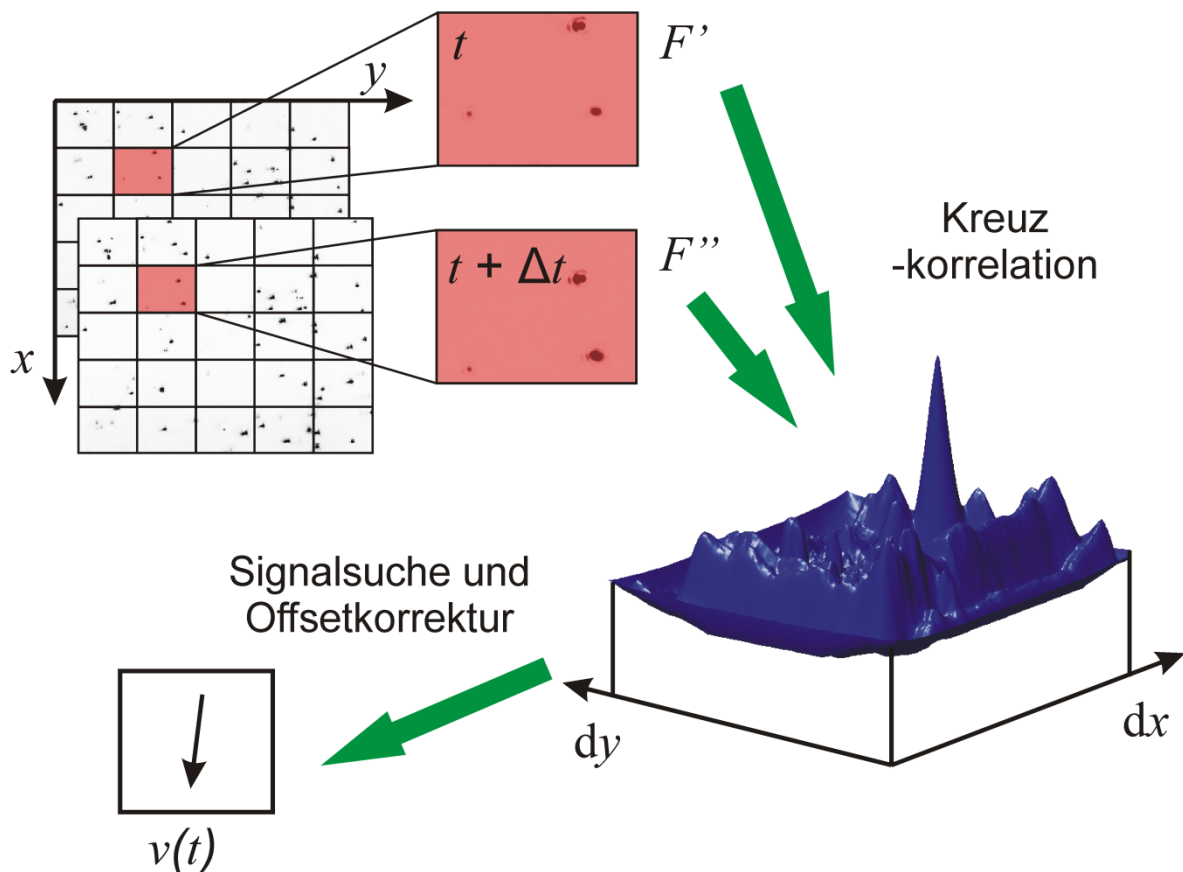


Abbildung 4.7: Veranschaulichung der Kreuzkorrelation zur Bestimmung von Geschwindigkeiten bei *Particle Induced Velocimetry* (PIV).

Das Bild F' und ein um die Zeit Δt später aufgenommenes Bild F'' werden in quadratische Unterbereiche (engl. *subwindows*) eingeteilt. Für die Unterbereiche aus zwei aufeinanderfolgenden Bildern wird eine zweidimensionale Kreuzkorrelation [208] durchgeführt. Der Abstand der beiden Subbereiche zueinander wird in x - und y -Richtung schrittweise verändert, bis

bei einem bestimmten Abstand dx , dy die maximale Korrelation erreicht wird. Anhand des Versatzes dx bzw. dy werden mit dem zeitlichen Abstand Δt , mit dem die Bilder aufgezeichnet sind, die Geschwindigkeiten in x -Richtung u bzw. in y -Richtung v berechnet. Das Geschwindigkeitsfeld ergibt sich dadurch, dass für für jeden Subbereich die Bestimmung der Geschwindigkeiten durchgeführt wird. Für detaillierte Ausführungen sei auf die Literatur verwiesen [208, 214]. PIV hat sich im Maschinenbau für die Untersuchungen von Strömungsfeldern im Windkanal bewährt [215]. Die Technik wird seit einiger Zeit auch für Untersuchungen von Geschwindigkeitsprofilen von mikrofluidischen Systemen verwendet [216, 217]. Von Interesse ist vor allem die Bestimmung der durch elektrisches Felde generierte Partikelgeschwindigkeiten. Mit Hilfe der Bildauswertung kann so die elektrophoretische und elektroosmotische Mobilität von Partikeln bestimmt werden [218-220]. Neben Partikeln werden auch fluoreszierende Farbstoffe zur Markierung der Strömungsverhältnisse eingesetzt [216, 221]. Damit zeigt sich die Möglichkeit, Geschwindigkeitsprofile im Mikrometermaßstab zu bestimmen [217, 222].

Die Automatisierung der Bestimmung von Partikelgeschwindigkeiten durch Merkmalsvergleich aus Unterbereichen von Bildern ist in Abschnitt 5.2.4 beschrieben.

Particle-Tracking-(PT)-Methode

Die Bestimmung der Lage von Partikeln in Abhängigkeit von der Zeit und deren Zusammenfügung zu Bahnen, sog. Trajektorien, wird als Spurverfolgung von Partikeln (engl. *Particle Tracking, PT*) bezeichnet. Die Entwicklung einer automatischen Auswerteroutine, mit der die Geschwindigkeit von Partikeln auf der Grundlage von PT berechnet werden, ist in Abschnitt 5.2.6 beschreiben.

Mit Hilfe der digitalen Bildbearbeitung werden die Originalbilder so aufbereitet, dass die darauf abgebildeten Partikel lokalisiert werden können. Dazu wird zunächst ein Schwellwert auf das Bild angewendet, womit der Rauschuntergrund entfernt werden kann. Die Partikel entsprechen geschlossenen Flächen im Bild, deren Lage durch die Berechnung der Flächenschwerpunktskoordinaten gemäß Gleichung (4.5) und (4.6) berechnet wird. Die Berechnungen werden für eine Bildserie durchgeführt, womit aus den Originalbildern der zeitliche Verlauf der Partikelverteilung bestimmt wird. Um aus den Daten diejenigen Koordinatenpaare zusammenzufügen, die den Trajektorien einzelner Partikel entsprechen, werden die Koordinaten eines jeden Bildes mit den Koordinaten des darauffolgenden Bildes verglichen. Einem Partikel, das sich am Ort $x(t)$, $y(t)$ befindet, wird aus der Partikelverteilung des zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ aufgenommenen Bildes das Partikel $x(t + \Delta t)$, $y(t + t\Delta)$ zugeordnet, das sich in dessen nächster Nachbarschaft (engl: *nearest neighborhood*) befindet.

Im Gegensatz zur Berechnung von Geschwindigkeitsfeldern mittels der PIV-Methode werden bei der PT-Methode Trajektorien einzelner Partikel durch die Analyse von Bildsequenzen bestimmt [223]. Durch die zeitaufgelöste Bestimmung des Ortes von Partikeln wurde die Berechnung von Partikelgeschwindigkeiten und die Nachverfolgung in elektrischen Feldern [224] und in Aufbauten mit optischen Pinzetten [225, 226] bestimmt. Weiterhin ist durch PT die Messung von Diffusionskoeffizienten [227-229] oder Wechselwirkungspotentialen einzelner Partikel zugänglich [209, 230-232].

4.2 Experimentelle Aufbauten zur kontinuierlichen Charakterisierung und Trennung von Partikeln

4.2.1 Photophoretische Geschwindigkeitsmessung

Der experimentelle Aufbau zur Messung der photophoretischen Geschwindigkeiten von Hydrokolloiden ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Die photophoretische Kraft wurde mit einem cw-HeNe-Laser generiert. Die Intensität des Laserstrahls wurde durch Neutralfilter abgeschwächt. Der Strahl wurde durch eine plan-konkave Linse $f' = 40$ mm (Linos Photonics GmbH & Co. KG, Göttingen) in die Mitte der Flusszelle fokussiert. Die Flusszelle wurde auf einem xyz -Positioniertisch montiert, was eine präzise Ausrichtung bezüglich des Laserstrahls und zur Beobachtungskamera ermöglichte. Um unerwünschte Wechselwirkungen zwischen Partikel und Wand zu verhindern, erfolgten alle Messungen der photophoretischen Geschwindigkeit in der Mitte der Flusszelle.

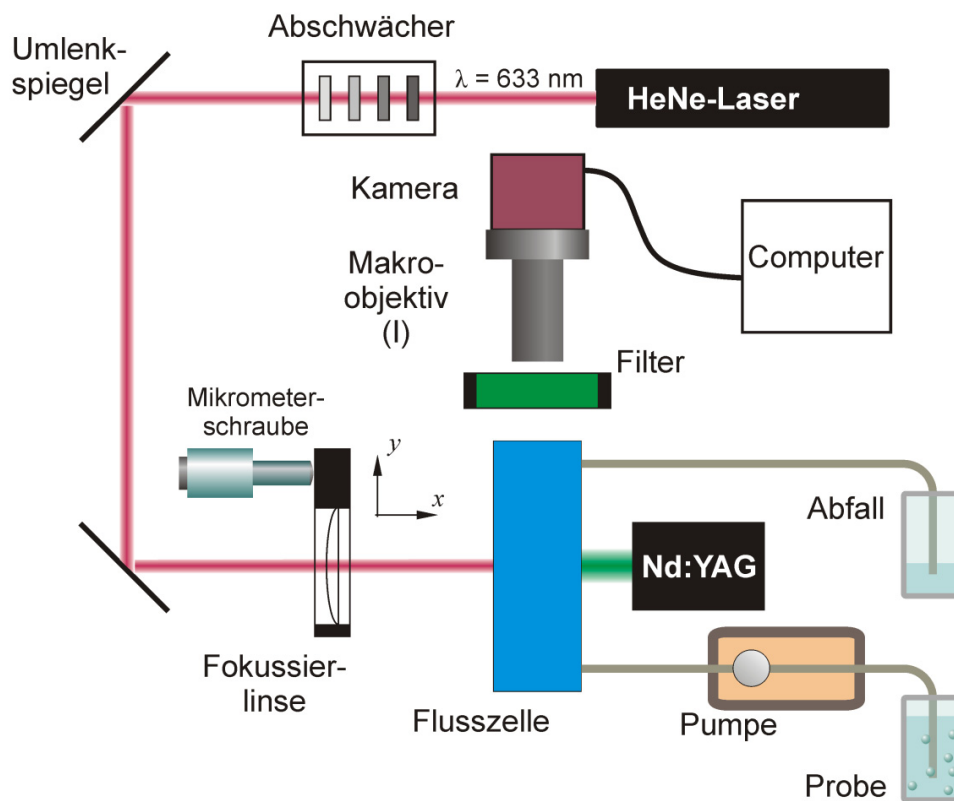


Abbildung 4.8: Experimenteller Aufbau zur Messung der photophoretischen Geschwindigkeit.

Zusätzlich zu dem HeNe-Laser wurde der Nd:YAG-Laser II zur Beleuchtung der Partikel für die Beobachtung mit der Kamera verwendet. Der Laserstrahl wurde dazu mittels einer Zylinderlinse $f' = 63$ mm in ein Linienprofil geformt, um die Beleuchtung der Partikel in einer nur sehr schmalen horizontalen Ebene (~ 20 μm) zu ermöglichen. Das durch den HeNe-Laser generierte intensive Streulicht wurde mittels eines Bandpassfilters (FD1G, $\lambda_{\text{Center}} = 540$ nm, Thorlabs GmbH, München) unterdrückt. Abbildung 4.9 zeigt die Anordnung der Laserstrahlen der Flusszelle im Detail. Über die Beobachtung des mit dem Nd:YAG-Laser erzeugten

90°-Streulichtes wurde die Bewegung der Partikel mit einer Schwarz-Weiß-CCD-Kamera beobachtet. Die bei einer Bildwiederholungsrate von 7.5 s^{-1} erzeugten Bilder wurden auf Festplatte gespeichert. Das beschriebene photophoretische System bildet die Grundlage der Experimente zur Messung der photophoretischen Geschwindigkeit von Partikeln (Abschnitt 6.3).

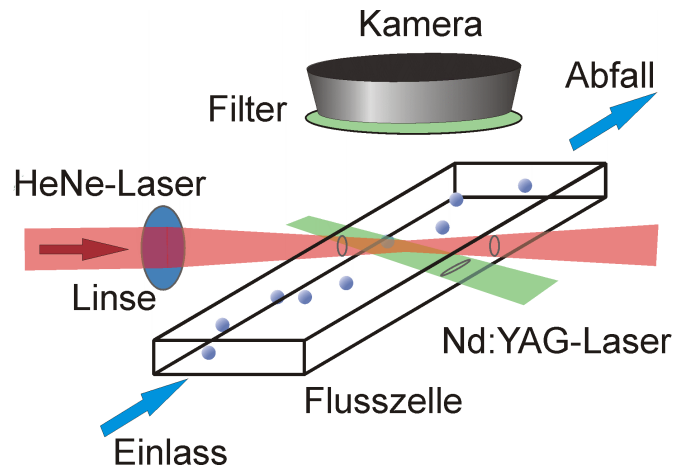


Abbildung 4.9: Detailsicht der Flusszelle.

Evaluierung der Bildauswertung

Für die Evaluierung der Methoden der Bildauswertung wurden Suspensionen von monodispersen Polystyrol-Kolloiden mit einem Durchmesser von $3 \mu\text{m}$ verwendet. Ausgehend von einer Stammsuspension der Konzentration 10.0 g L^{-1} wurden verschiedene Konzentrationen durch Verdünnung mit Wasser aus einer Millipore-Anlage hergestellt:

1.0 mg L^{-1} , 2.0 mg L^{-1} , 5.0 mg L^{-1} , 10.0 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} , 100 mg L^{-1} .

Die Flusszelle wurde vor jeder Messung mehrmals abwechselnd mit 10 mL Wasser und Luft gespült, um Probenübertrag von der vorherigen Messung zu verhindern. Zur Beobachtung wurde die Schwarzweiß-Kamera mit dem Objektiv Makro 6 verwendet. Die Bildwiederholungsrate betrug 7.5 Hz .

Für die Bestimmung der Partikelanzahldichte war der HeNe-Laser ausgeschaltet. Durch die Mikrozahnringspumpe wurde eine Strömungsgeschwindigkeit von $20 \mu\text{m s}^{-1}$ eingestellt. Von jeder Konzentration wurden drei Sequenzen mit 100 Einzelbildern aufgenommen. Zwischen den Aufnahmen wurde für 30 s mit einem Volumenstrom von $100 \mu\text{L min}^{-1}$ gespült. Diese Konfiguration des Aufbaus liegt den Messungen zugrunde, die in den Abschnitten 6.2.4 und 6.2.5 beschrieben werden.

Für jede Konzentration wurde die Bewegung von mehr als hundert Einzelpartikeln im Laserstrahl aufgenommen. Für die Evaluierung wurden nur die Trajektorien ausgewählt, bei denen die Partikel eine Strecke von mehr als $400 \mu\text{m}$ im Strahl zurücklegten.

Kreuzstromanordnung

Durch Anlegen eines hydrodynamischen Flusses quer zum Laserstrahl konnte eine Kreuzstromanordnung realisiert werden (siehe Abbildung 4.8). Querflüsse zwischen 0 und $50 \mu\text{m s}^{-1}$ wurden durch den mikrofluidischen Aufbau mit Mikrozahnringpumpe und dem hydrodynamischen Flussteiler erzeugt. Die Kalibrierung des Querflusses ist in Abschnitt 6.1.4 beschrieben.

In der Kreuzstromanordnung wurde das Verhalten von monodispersen Polystyrolpartikeln der Durchmesser 1,0, 1,9, 2,9 und $4,1 \mu\text{m}$ untersucht. Für jeden Partikeldurchmesser wurden jeweils zwanzig Trajektorien im Laserstrahl bei Pumpeneinstellungen zwischen 100 und 5000 U min^{-1} aufgenommen. Die Messungen im Kreuzstrom sind in Abschnitt 6.4.1 beschrieben.

4.2.2 Photophoretische Trennung von Partikeln

Die photophoretische Trennung von Kolloidsuspensionen wurde mit dem in Abbildung 4.10 gezeigten experimentellen Aufbau durchgeführt. Der Laserstrahl des Nd:YAG-Lasers I wurde mit einer Linse $f^* = 60 \text{ mm}$ in die Mitte der Trennzelle auf eine $300 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ große Öffnung fokussiert. Der Aufbau der Trennzelle ist in Abschnitt 5.5.2 beschrieben.

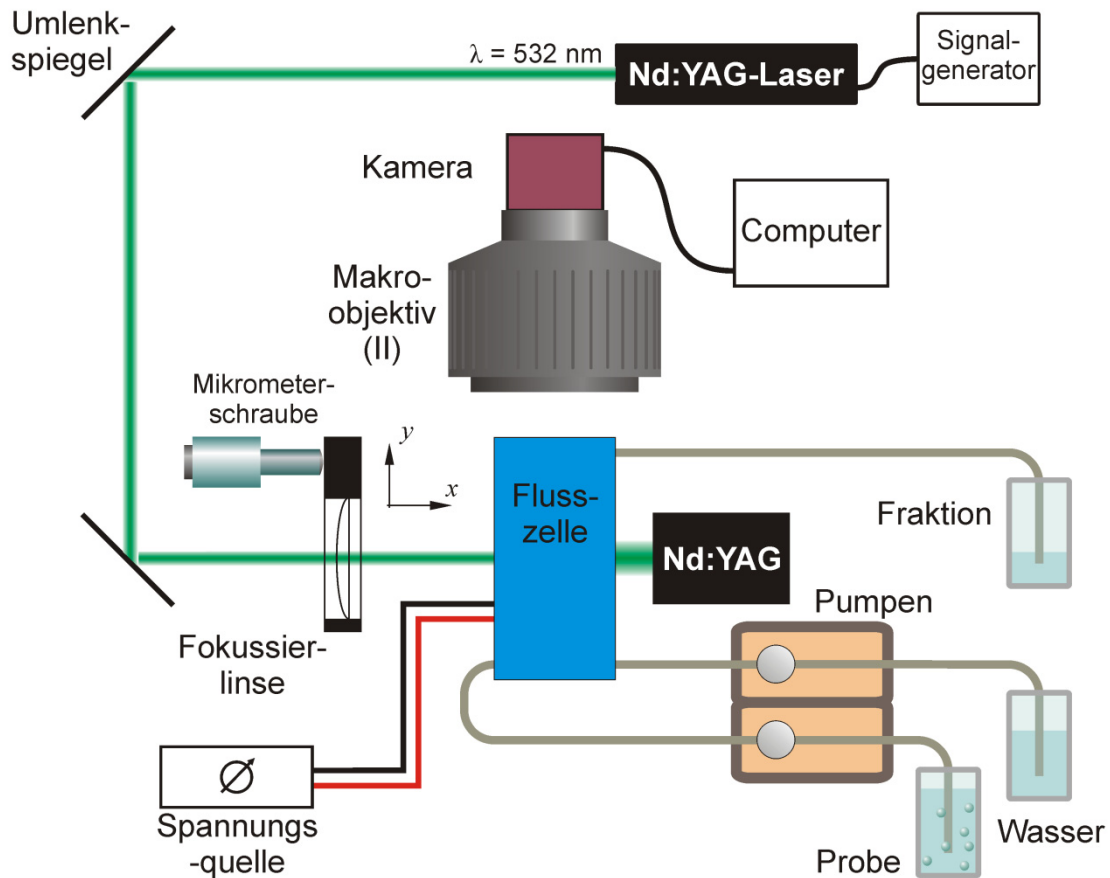


Abbildung 4.10: Experimenteller Aufbau zur photophoretischen Trennung.

Zur Beleuchtung der Partikel wurde analog zu Abschnitt 4.2.1 der Nd:YAG-Laser II eingesetzt. Die photophoretische Trennung wurde über eine Farb-CCD-Kamera mit Makroobjektiv verfolgt. Die Bildwiederholfrequenz, mit der die Bilder aufgezeichnet wurden, betrug 7.5 s^{-1} . Das Befüllen und Entleeren der Trennzelle wurde mit zwei Zahnringpumpen vorgenommen. Für die hydrodynamische und elektrophoretische Bewegung von Partikeln kamen die in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Aufbauten zum Einsatz. Dieser Aufbau war die Grundlage der Experimente zur photophoretischen Trennung von Kolloiden (Abschnitt 6.4).

Probenvorbereitung

Die photophoretische Trennung wurde anhand einer Partikelsuspension untersucht, die monodisperse Partikel der Durchmesser $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ und $4.8 \text{ }\mu\text{m}$ enthielt. Die Partikelanzahldichte wurde durch Verdünnung auf einen Wert von $n_{V1.0\mu\text{m}} \approx n_{V4.8\mu\text{m}} \approx 6.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ eingestellt.

Das Konzentrationsverhältnis der Partikelgrößen der Suspension wurde mithilfe von REM-Aufnahmen überprüft. Dazu wurde die Suspension zunächst über einen Polycarbonatfilter der Porenweite 100 nm filtriert. Nach dem Trocknen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht im Trockenschrank wurde der Filter mit einer dünnen Goldschicht versehen. Von dem beschichteten Filter wurde mittels REM bei einer Vergrößerung von $M = 3000$ die Belegung einer 0.33 mm^2 großen Filterfläche manuell ausgezählt.

Vor dem Befüllen wurde die Trennzelle zunächst dreimal abwechselnd mit Wasser und Luft gespült. Dann wurden beide Kammern der Zelle blasenfrei mithilfe der Mikrozahnringpumpen mit Wasser befüllt. Die Probe wurde mit einem Volumenstrom von $100 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$ in die der Lasereintrittsseite zugewandten Kammer eingefüllt.

Charakterisierung der elektrophoretischen Bewegung

Der durch das elektrische Feld generierte Querfluss wurde in der Trennzelle in Abhängigkeit von der elektrischen Spannung kalibriert. Dazu wurde der in Abbildung 4.10 beschriebene Aufbau verwendet. Zur Kalibrierung war der Nd:YAG-Laser ausgeschaltet. Die Kalibrierung wurde bei den Spannungswerten $0, 5, 10, 15, 20$ und 25 V durchgeführt. Zu jedem Spannungswert wurden 500 Einzelbilder aufgenommen. Die Geschwindigkeiten wurden mit der PT-Methode (Abschnitt 5.2.6) aus den Bildern bestimmt.

Vorbereitung zur Trennung

Für eine Trennung wurde die Zelle blasenfrei mit Wasser und Probe befüllt. Der Fokus des Laserstrahls wurde bezüglich der Geometrie der Flusszelle justiert. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung wurde ein Querfluss generiert, der senkrecht zum Laserstrahl verlief. Die Trennungen wurden an jedem Tag frisch durch Verdünnung hergestellter Mischungen aus $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ und $4.8 \text{ }\mu\text{m}$ PS-Kolloiden durchgeführt. Von jeder Trennung wurden Bildsequenzen auf Festplatte gespeichert, anhand derer die Trennung quantifiziert wurde (Abschnitt 6.4).

4.3 Photoakustische Spektroskopie zur Messung von Absorptionsspektren von Kolloiden

Abbildung 4.11 zeigt das photoakustische Sensorsystem zur Untersuchung von streuenden Proben. Im Rahmen der Arbeit stand ein optisch parametrischer Oszillator (OPO) vom Typ OPO Premiumscan (GWU Lasertechnik, Erfstadt) als Strahlungsquelle zur Verfügung. Der OPO wurde von einem Nd:YAG-Laser mit Frequenzverdreifung (Spitlight 200, Innolas, Krailling) mit einer Wellenlänge von 355 nm gepumpt, der bei einer Repetitionsrate von 13 Hz betrieben wurde.

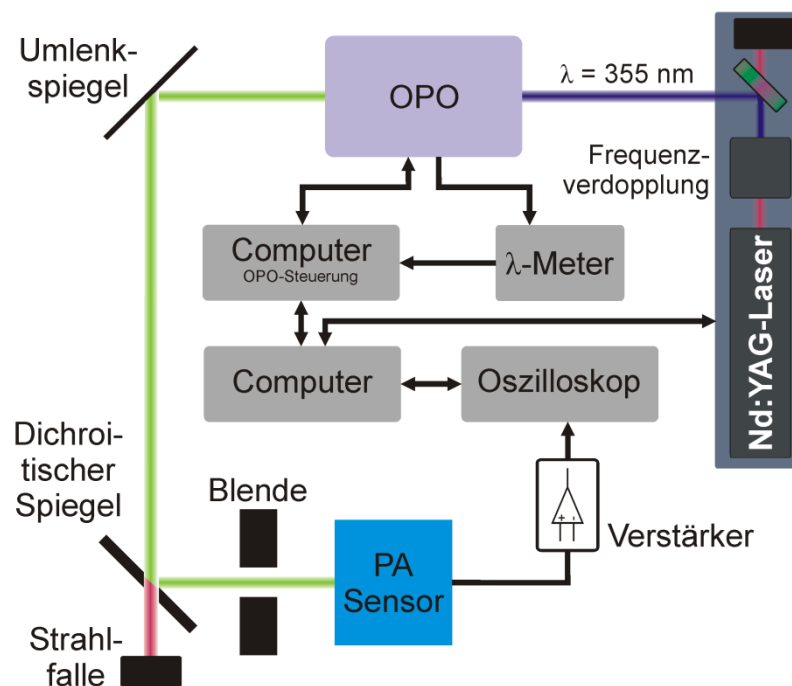


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des photoakustischen Aufbaus mit dem SpitLight 200-System.

Die im OPO durch nichtlineare optische Prozesse generierten Signal- und Idlerstrahlen werden zu einem dichroitischen Spiegel geführt, der den Signalanteil reflektiert und den Idleranteil transmittiert. Der Idleranteil wird im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet und wird in eine Strahlfalle gelenkt. Der Signalstrahl wird über eine Blende (\varnothing 4 mm) auf die photoakustische Messzelle gelenkt.

Das vom photoakustischen Sensor detektierte Signal wurde mit einem Stromverstärker (HCA-100M-50K, Femto Messtechnik, Berlin) verstärkt und mittels eines Oszilloskops (TDS620, Tektronix, Beaverton, USA) aufgezeichnet. Für die Fragestellung wurde eine angepasste Software unter LabVIEW 8.0 (National Instruments, Austin, USA) verwendet. Die Software steuerte die Datenaufzeichnung durch das Oszilloskop und die Einstellung der Wellenlänge über den OPO-Steuerrechner.

In Abbildung 4.12 sind die am Sensor gemessenen Laserpulsenergien im Bereich von 410 nm bis 700 nm in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Die photoakustischen Absorptionsspektren wurden mit einer Auflösung von 4 nm bestimmt.

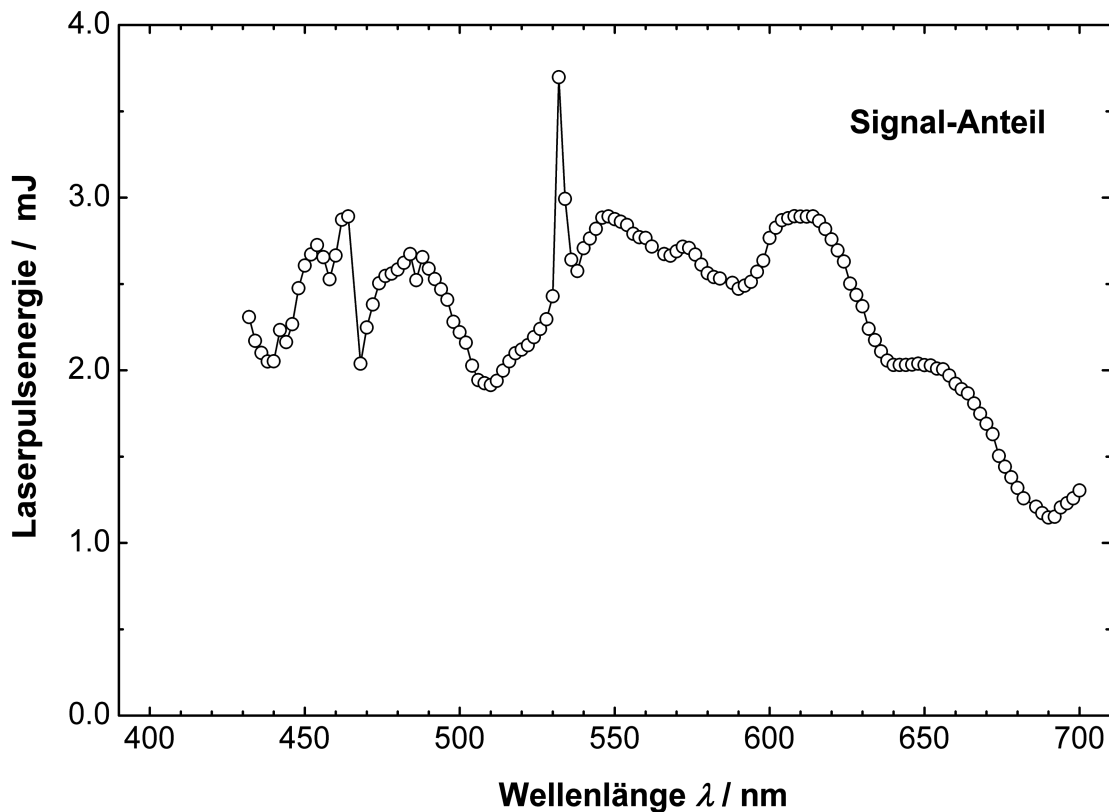


Abbildung 4.12: Laserpulsenergien des Signal-Strahles in Abhängigkeit von der Wellenlänge des OPO-Lasers.

Die zu untersuchende Probe wurde die in Abbildung 4.13 schematisch dargestellten Messzelle eingefüllt. Der Grundkörper besteht aus einer Quarzküvette, deren äußere Abmaße $12.5 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ betragen. Die inneren Abmaße betragen $4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ bei einer Wandstärke von 1.25 mm. An den Außenflächen sind in Transmissionsrichtung und orthogonaler Position zwei photoakustische Schallsensoren angebracht. Die Schallsignale werden von einer piezoelektrischen Folie aus Polyvinylidifluorid (PVDF), die mit einer BNC-Buchse versehen sind, in ein elektrisches Signal umgewandelt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Messzelle findet sich in [199, 206].

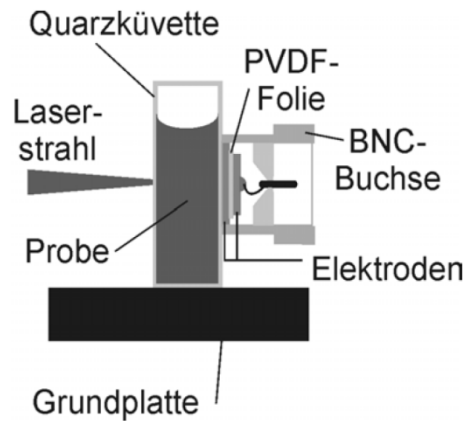


Abbildung 4.13 Schematische Darstellung der photoakustischen Messzelle [199, 206].

Die Messzelle ist so ausgerichtet, dass die Messküvette von ihrer diffusen Seite vom Laserstrahl ausgeleuchtet wird. Mit der damit verbundenen Aufweitung des Laserstrahls wird die Intensität des Laserstrahls verringert und damit unerwünschte photochemische Prozesse minimiert.

Durch Sedimentation der Kolloide kommt es zu einer Verringerung der Kolloidkonzentration am Ort des Laserstrahles und damit zu einer unerwünschten Erniedrigung des photoakustischen Signales. Um dem Einfluss der Sedimentation auf das Messsignal entgegenzuwirken, muss die Probe alle 10 Minuten homogenisiert werden. Dazu wurde die Kolloidprobe mindestens 30 s mit einem kreisförmig vibrierenden Reagenzglasschüttler bei einer Umdrehung von 1000 min^{-1} durchmischt.

4.4 Verwendete Materialien und Probenvorbereitung

4.4.1 Weitere Geräte

In den vorangegangenen Abschnitten wurden alle Geräte aufgeführt, die in den Experimenten zur photophoretischen Geschwindigkeitsmessung und zur Trennung eingesetzt wurden. Darüber hinaus wurde die Charakterisierung von Kolloiden mit einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt (Tabelle 4.3). Zur Herstellung der Kolloidsuspensionen wurde ausschließlich doppelt entsalztes Wasser aus einer Millipore-Anlage verwendet.

Tabelle 4.3: Im Rahmen der Arbeit eingesetztes Rasterelektronenmikroskop und Geräte zur Probenvorbereitung.

| Bezeichnung | Hersteller | Typ |
|---|--------------------------------------|--------------------------|
| Rasterelektronenmikroskop (REM) | Leica, Solms | Cambridge Stereoscan 360 |
| Polycarbonatfilter, 0.1 μm Porenweite, \varnothing 47 mm | Pieper Filter GmbH, Bad Zwischenhahn | PC01CP04700 |
| Sputteranlage (Probenvorbereitung REM) | Bal-Tec, Balzers, Liechtenstein | SCD 004 |
| Millipore-Anlage | Millipore, Bedford, U.K. | Milli-Q 185 Plus |

4.4.2 Materialien zur Konstruktion photophoretischer Flußzellen

In Tabelle 4.4 sind alle Materialien zusammengefasst, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum Aufbau der photophoretischen Zellen eingesetzt wurden (siehe Kapitel 5).

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der zum Aufbau der photophoretischen Zellen verwendeten Materialien.

| Bezeichnung | Bezugsquelle | Typ |
|---|-----------------------|----------------------------|
| <i>Flusszelle zur Charakterisierung</i> | | |
| Epoxid, nichtleitend | UHU, Baden | UHU sofortfest |
| Kunststoff, schwarz | Sahlberg, Feldkirchen | PVC, schwarz |
| Optische Fenster, Lichteintritts-Seite | Hellma, Müllheim | QS 2.5 mm \times 12.5 mm |
| Optische Fenster, Beobachtungsseite | Hellma, Müllheim | OS 2.5 mm \times 12.5 mm |

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der zum Aufbau der photophoretischen Zellen verwendeten Materialien.

| Bezeichnung | Bezugsquelle | Typ |
|------------------------------------|---|------------------------------------|
| <i>Photophoretische Trennzelle</i> | | |
| Epoxid, nichtleitend | UHU, Baden | UHU sofortfest |
| Leitfähiges Epoxid | RS-Components, Mörenfelden-Walldorf | Leitfähiges Epoxid „Circuit Works“ |
| Kupferlackdraht, isoliert | RS-Components, Mörenfelden-Walldorf | Kupferdraht Ø 0.18 mm |
| Lichteintrittsfenster | Linos Photonics GmbH & Co. KG, Göttingen | Quarz, Ø 10 mm |
| Beobachtungsfenster | Marienburg, Lauda-Königshofen | Objektträger, Glas |
| Messingfolie | Hoffmann GmbH Qualitätswerkzeuge, München | Messingfolie 0.15 mm |

4.4.3 Kolloide

Die in Tabelle 4.5 aufgeführten Kolloide wurden als monodisperse bzw. quasi-monodisperse Modellkolloide zur Untersuchung des photophoretischen Effektes auf Mikropartikel eingesetzt. Neben Kolloiden aus Polystyrol (PS) wurden Melaminharz-Partikel (MF) und SiO₂-Partikel untersucht.

Tabelle 4.5: Zusammenstellung der im Rahmen der Arbeit untersuchten Kolloide.

| Bezeichnung | Durchmesser $2 a \pm 1 s$ | Bezugsquelle |
|--|------------------------------|---------------------------------------|
| Polystyrol, 1.0 µm | 1.00 ± 0.01 | Bangs Laboratories, Inc. Fishers, USA |
| Polystyrol Forschungspartikel, 1.8 µm | 1.81 ± 0.04 | Microparticles, Berlin |
| Polystyrol Forschungspartikel, 3.0 µm | 3.00 ± 0.09 | Microparticles, Berlin |
| Polystyrol Forschungspartikel, 4.2 µm | 4.21 ± 0.07 | Microparticles, Berlin |
| Polystyrol Forschungspartikel, 4.8 µm | 4.84 ± 0.08 | Microparticles, Berlin |
| Polystyrol, 2.88 µm | 2.88 ± 0.28 | Bangs Laboratories, Inc. Fishers, USA |
| Polystyrol, 4.13 µm | 4.13 ± 0.44 | Bangs Laboratories, Inc. Fishers, USA |
| Polystyrol, 5.09 µm | 5.09 ± 0.58 | Bangs Laboratories, Inc. Fishers, USA |
| Polystyrol, 3 µm | 3.12 ± 0.16 | Polysciences Europe GmbH, Eppelheim |
| Polystyrol, 3 µm, schwarz | 2.95 ± 0.09 | Polysciences Europe GmbH, Eppelheim |
| Polystyrol, 3 µm, rot | 2.92 ± 0.11 | Polysciences Europe GmbH, Eppelheim |
| Melaminharz, Forschungspartikel, 2 µm | 1.81 ± 0.04 | Microparticles, Berlin |
| Siliziumdioxid, Forschungspartikel, 2 µm | 1.93 ± 0.05 | Microparticles, Berlin |

4.4.4 Mikroorganismen

Die Untersuchung der Photophorese an Mikroorganismen wurde an *Escherichia coli* (*E. coli*) und *Salmonella enteritidis* (*S. enteritidis*)-Bakterien durchgeführt (Abschnitt 6.3.6). Neben den hitzegetöteten Bakterien wurde photophoretische Bewegung an Hefezellen *Saccharomyces cerevisiae* untersucht. Die Bakterien wurden in Form von trockenen Dextrantabletten vom Hersteller geliefert. Die Tabletten wurden in einer Lösung aus 500 μL Glycerin und 500 μL Wasser aufgelöst. Zur Herstellung der Suspension der Hefezellen wurden 50 mg Bäckerhefe zu 50 mL 0.9 %-iger NaCl-Lösung hinzugefügt. Aliquote der Stammlösungen der Mikroorganismen wurden mit Wasser aus einer Millipore-Anlage auf eine Partikelanzahldichte von $n_V \approx 1.2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ eingestellt.

Tabelle 4.6: Zusammenstellung der Mikroorganismen.

| Bezeichnung | Bezugsquelle |
|------------------------|------------------------|
| <i>E. coli</i> O157:H7 | Medac GmbH, Hamburg |
| <i>S. enteritidis</i> | Mecac GmbH, Hamburg |
| <i>S. cerevisiae</i> | Wieninger Hefe, Passau |

4.4.5 Weitere Chemikalien

Die Mikrozahlringpumpe wurde mit einer wässrigen 30 Vol.-% Ethanollösung vor und nach jeder Förderung gereinigt. Natriumchlorid und Glycerin wurden für die Herstellung der Mikroorganismensuspensionen verwendet.

Tabelle 4.7: Weitere eingesetzte Chemikalien.

| Bezeichnung | Bezugsquelle |
|-----------------------|------------------------------------|
| Ethanol, vergällt | Carl Roth KG, Karlsruhe |
| Natriumchlorid, p. a. | Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München |
| Glycerin, p. a. | Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München |

5 Flusszellenentwicklung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden photophoretische Systeme für die Charakterisierung und Trennung von Partikeln konstruiert und eingesetzt. Im Folgenden werden die allgemeinen, an das Messsystem gestellten Anforderungen aufgeführt. Um die Vorgaben zu erfüllen, werden die Auslegungen der Flusszellen optimiert und die digitale Bildauswertung zur Messung der photophoretischen Partikelgeschwindigkeit entwickelt. Zur Beschreibung der Trajektorien wird ein theoretisches Modell hergeleitet, anhand dessen die Geometrie der Flusszellen ausgelegt wird. Es folgt eine detaillierte Beschreibung der Konstruktion sowie der Realisierung der eingesetzten Zellen. Diese sind:

Flusszelle zur Charakterisierung von Partikeln

In der Flusszelle zur Charakterisierung der Zelle wird die photophoretische Bewegung von Kolloiden kontinuierlich und diskontinuierlich untersucht. Senkrecht zum Laserstrahl erfolgt die Beobachtung durch eine CCD-Kamera. Eine automatisierte Bildverarbeitungsroutine übernimmt die Auswertung der Geschwindigkeiten.

Photophoretische Trennzelle

Mit der photophoretischen Trennzelle werden Kolloidgemische in Kreuzstrom-Anordnung getrennt. Die Beobachtungseinheit ist senkrecht zum Laserstrahl ausgerichtet. Die Flusszelle ermöglicht die kontinuierliche Separation von Suspensionen.

5.1 Auslegung des Bilderfassungssystems

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Bilderfassungssystem aufgebaut, das die lichtinduzierte Bewegung von Partikeln quantitativ erfasst. Dieser Abschnitt behandelt die Auslegung der Vergrößerungsoptik und der Kamera als Bestandteile des Bilderfassungssystems. Ein Maß für die Qualität der automatisierten Geschwindigkeitsbestimmung ist der Konzentrationsbereich der Kolloide, in dem der Algorithmus einwandfrei funktioniert. Dabei sind zwei Grenzfälle zu beachten: Für eine zunehmende Partikelkonzentration nimmt der Abstand zwischen den Partikeln soweit ab, bis sich die Partikel schließlich berühren. Im Gegensatz dazu wird sich bei immer geringeren Partikelkonzentrationen der Abstand zwischen den Partikeln schließlich soweit vergrößern, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Partikel in einem Bild anzutreffen, kleiner als eins wird.

Ausgehend von den Beziehungen zwischen Partikelkonzentration und Partikelabstand werden die für die Auslegung eines Bilderfassungssystems zur Beobachtung von kolloidalen Suspensionen wichtigen Parameter abgeleitet. Für zwei Bilderfassungssysteme wird der Arbeitsbereich theoretisch abgeschätzt.

5.1.1 Partikelanzahldichte

In den folgenden Berechnungen wird von Polystyrol-Kolloiden mit einer Dichte $\rho = 1.050 \text{ g cm}^{-3}$ ausgegangen. Aus der Kenntnis der Dichte und des Partikelradius a lässt sich die Masse eines einzelnen Partikels m_p bestimmen:

$$m_p = \rho \frac{4}{3} \pi a^3. \quad (5.1)$$

Ist die Massenkonzentration c der Partikel bekannt, kann die Partikelanzahldichte n_V berechnet werden:

$$n_V [\text{cm}^{-3}] = \frac{c [\text{g L}^{-1}]}{m_p [\text{g}]} \times 1000 [\text{L cm}^{-3}]. \quad (5.2)$$

Für eine vorgegebene Partikelkonzentration lässt sich bei Kenntnis der Dichte und der Partikelgröße somit die Anzahl der Partikel pro cm^{-3} berechnen. In Abbildung 5.1 ist das Ergebnis der Berechnung von n_V in Abhängigkeit von der Konzentration von Polystyrolkolloiden der Durchmesser $0.50 \mu\text{m}$, $1.0 \mu\text{m}$, $2.0 \mu\text{m}$, $5.0 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ dargestellt.

Der Zusammenhang zwischen Partikelanzahldichte und Partikelradius ergibt sich zu $n_V \propto a^{-3}$. Sollen die Partikelanzahldichten der Einzelgrößen gleich sein, liegen die Konzentrationen um bis zu vier Größenordnungen auseinander, wenn ein Größenbereich zwischen $0.5 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ gewählt wird.

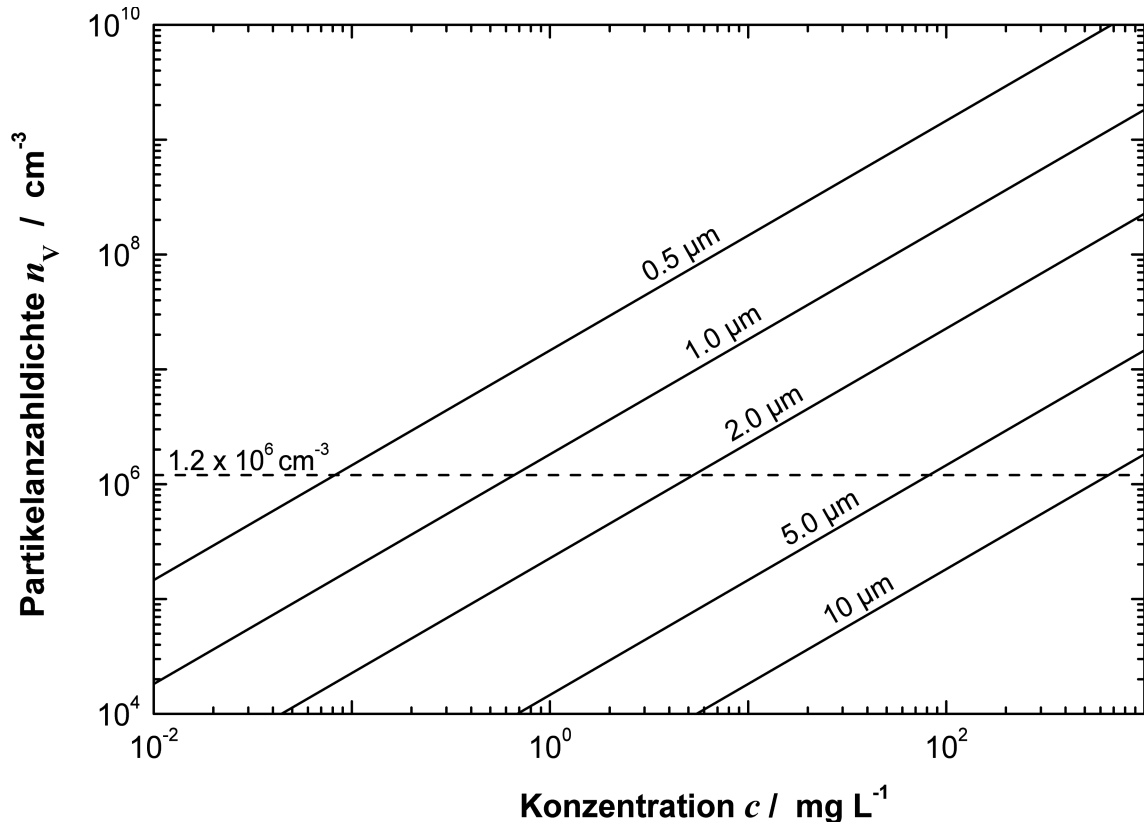


Abbildung 5.1: Abhängigkeit der Partikelanzahldichte von der Kolloidkonzentration.

Unter der Annahme, dass die Partikel in der Weise verteilt sind, dass der Abstand zu allen ein Partikel umgebenden Nachbarpartikel gleich groß ist, kann der mittlere Partikelabstand d_V definiert werden zu:

$$d_V = \frac{1}{\sqrt[3]{n_V}} \quad (5.3)$$

Die Partikelanzahldichte und der mittlere Partikelabstand zeigen demnach ein gegenläufiges Verhalten. Für die Bestimmung der photophoretischen Partikelgeschwindigkeiten wurde die Partikelanzahldichte der Kolloidsuspensionen auf einen Wert von $n_V = 1.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ eingestellt. In Tabelle 5.1 sind die korrespondierenden Konzentrationen für Kolloide im Größenbereich von $0.5 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ zusammengefasst. Für die praktische Einstellung von n_V muss jedoch angemerkt werden, dass aufgrund der statistischen Unsicherheit bei der Abmessung des Volumens und bei den folgenden Verdünnungsschritten die Partikelanzahldichte starken Schwankungen unterliegt.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Konzentrationen in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser bei einer Partikelanzahldichte von $1.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$.

| Durchmesser [μm] | Konzentration [mg L^{-1}] |
|----------------------------------|---|
| 0.50 | 0.082 |
| 1.00 | 0.66 |
| 2.00 | 5.27 |
| 5.00 | 82.2 |
| 10.0 | 660 |

5.1.2 Mittlerer Partikelabstand

Die Anzahl von Partikeln N , die auf eine Fläche A projiziert werden, lässt sich mit der Partikelzahl pro Fläche n_A

$$n_A [\text{cm}^{-2}] = \frac{N}{A} \quad (5.4)$$

angeben. Die Einheit der Partikelanzahl pro Fläche ist cm^{-2} . Die Anzahl der Partikel N wurde in Abhängigkeit von n_A für Bildgrößen zwischen 0.01 mm^2 und 25 mm^2 berechnet (Abbildung 5.2). Unter der Annahme, dass die projizierten Partikel gleichmäßig verteilt sind, kann analog zu Gleichung (5.3) ein mittlerer Partikelabstand definiert werden. Die Distanz zwischen den Partikeln wird als mittlerer Partikelabstand der Fläche d_F bezeichnet. Der mittlere Partikelabstand lässt sich mit

$$d_F = \frac{1}{\sqrt{n_A}} . \quad (5.5)$$

direkt aus n_A berechnen und ist in Abbildung 5.2 als unterbrochene Linie dargestellt. Für eine automatisierte Auswertung der Geschwindigkeit aus Bildsequenzen, in denen ein einziges Partikel sich in einer Umgebung von vielen stillstehenden Partikeln bewegt, ist der minimale Partikelabstand, bis zu dem der Algorithmus die Geschwindigkeiten noch korrekt bestimmt, ein wichtiges Qualitätsmerkmal.

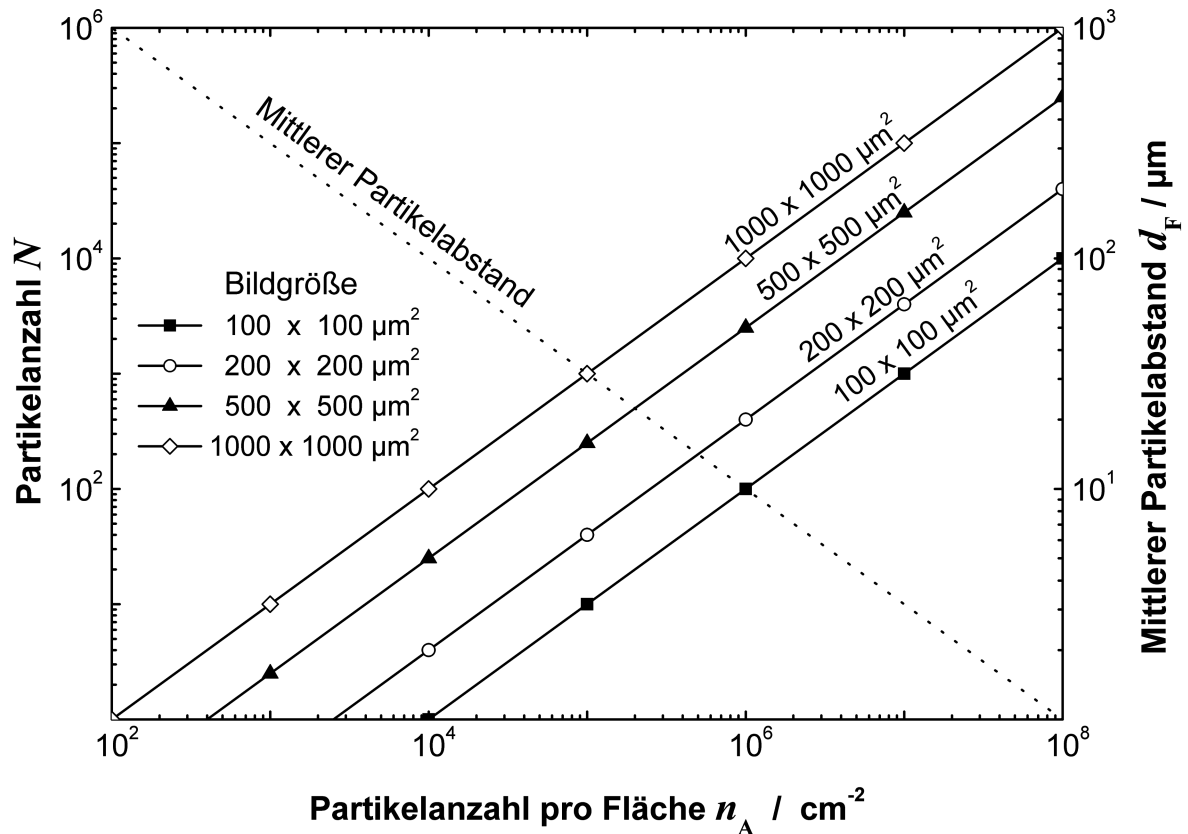


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der Partikelanzahl und des mittleren Partikelabstandes von der Partikelanzahl pro Fläche.

Bei der Bilderfassung werden alle Partikel, die sich im Volumen

$$V = A t_s \quad (5.6)$$

mit der beobachteten Fläche A , im Folgenden Bildfeldgröße genannt, und der Tiefenschärfe t_s befinden, in eine zweidimensionale Abbildung projiziert. Der typische Tiefenschärfenbereich für die verwendeten Makroobjektive liegt etwa zwischen $5 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$. Der resultierende mittlere Partikelabstand d_F für Partikel in einer kolloidalen Suspension errechnet sich zu:

$$d_F = \frac{1}{\sqrt{n_V \cdot t_s}} \quad (5.7)$$

Abbildung 5.3 stellt das Ergebnis der Berechnung von N und d_F in Abhängigkeit von n_V dar. Die Berechnung wurde für Bildgrößen von 1 mm^2 und 25 mm^2 sowie für Tiefenschärfen von $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$ durchgeführt.

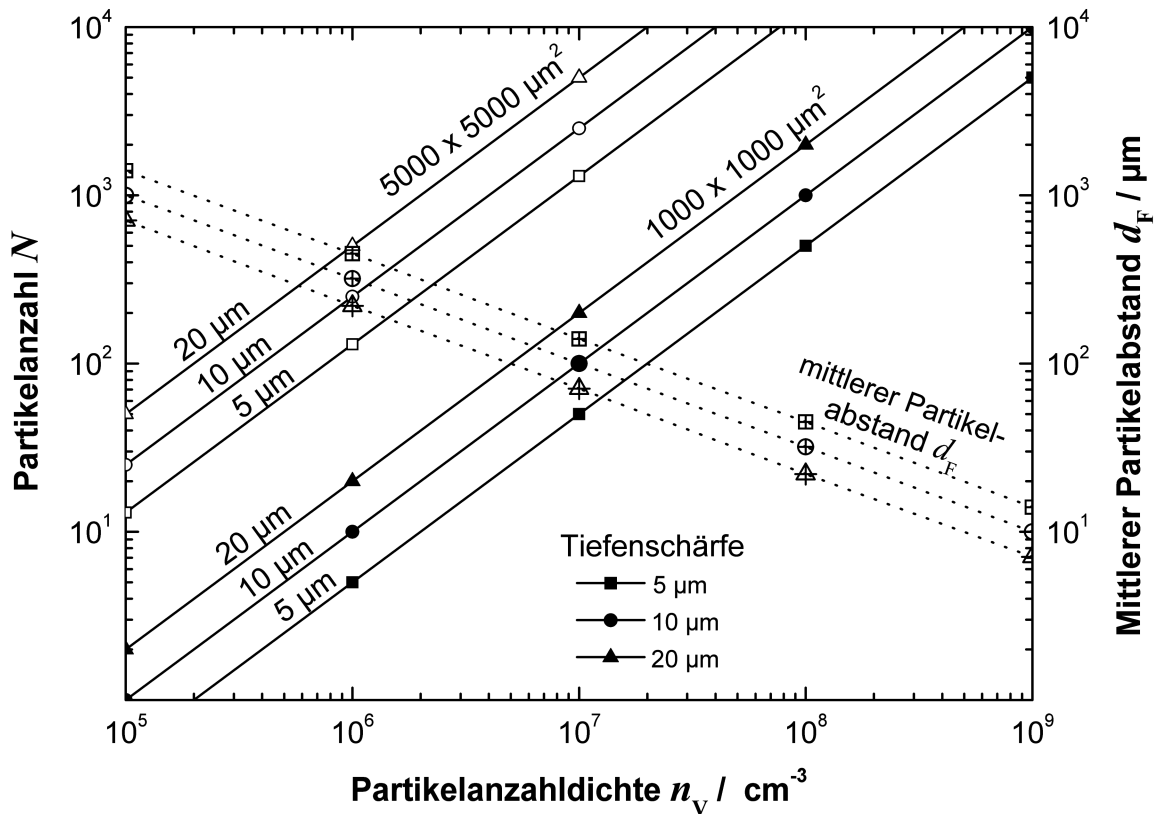


Abbildung 5.3: Partikelanzahlen pro Bild und mittlerer Partikelabstand in Abhängigkeit von Partikelanzahldichte und Tiefenschärfe.

5.1.3 Arbeitsbereich und Zusammenfassung der Parameter

Die Berechnungen des Partikelabstandes bilden die Basis für die Abschätzung des Konzentrationsbereichs der kolloidalen Suspensionen, für den das Messsystem eingesetzt werden kann. Zur Abschätzung wird von Bildfeldgrößen von 1 mm^2 und 25 mm^2 , Vergrößerungen des Makroobjektives von 6:1 bzw. 1:1, und einer Tiefenschärfe von $10 \mu\text{m}$ ausgegangen. Die Berechnungen wurden für eine Chipgröße von $4.8 \text{ mm} \times 3.6 \text{ mm}$ der verwendeten CCD-Kamera durchgeführt, was $1024 \text{ px} \times 768 \text{ px}$ entspricht. Die Größe eines Pixels beträgt $4.65 \mu\text{m} \times 4.65 \mu\text{m}$. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Aufgrund der Lichtstreuung am Partikel entsteht ein Streumuster auf dem Bild, das um ein Vielfaches größer ist, als der Partikel selbst. Dieser Umstand ist von Nachteil, wenn eine hohe Auflösung im Mikrometerbereich erzielt werden soll. Das Streumuster kann durch die Verwendung von optischen Filtern und den Einsatz einer aufwändigeren Optik verkleinert werden. Für einen großen Bildbereich dagegen können durch das Streumuster auch Partikel detektiert werden, deren Abmessungen kleiner als die Auflösung des Systems sind.

Wird die Partikelkonzentration zu klein gewählt, ergeben sich relativ lange Messzeiten, da es statistisch sehr lange dauert, bis ein Partikel mit dem Laserstrahl wechselwirkt. Aus diesem Grund wurde eine minimale Partikelanzahl von $N = 5$ gewählt.

Wie in den Abschnitten 5.2.5 und 5.2.7 noch gezeigt werden wird, lässt sich die Geschwindigkeitsbestimmung von Partikeln in einer Testsequenz bei optimalen Bedingungen bis zu einem minimalen Abstand von weniger als 30 px zuverlässig zu realisieren. Daraus kann mit einer Bildgröße von 1 mm^2 in einem Konzentrationsbereich von 30 mg L^{-1} bis 1000 mg L^{-1} für einen Partikeldurchmesser von $3.0 \text{ }\mu\text{m}$ gearbeitet werden.

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Dimensionierung des photophoretischen Messsystems.

| Parameter | Einheit | Bildgröße 1 mm^2 | Bildgröße 25 mm^2 |
|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Tiefenschärfe | μm | 10 | 10 |
| Vergrößerung | | 6:1 | 1:1 |
| Min. Konzentration | mg L^{-1} | 30 | 0.1 |
| <i>d</i> | μm | 447 | 2200 |
| <i>n_A</i> | cm^{-2} | 500 | 20 |
| <i>n_V</i> | cm^{-3} | 5.0×10^5 | 2.1×10^4 |
| Max. Konzentration | mg L^{-1} | 1000 | 33 |
| <i>d</i> | μm | 24 | 150 |
| <i>n_V</i> | cm^{-3} | 1.1×10^8 | 4.4×10^6 |

5.2 Digitale Bildverarbeitung

Die Rechenoperationen der digitale Bildverarbeitung (vgl. Abschnitt 4.1.4) wurden mit dem Ziel der automatisierten Bestimmung von Geschwindigkeiten einzelner Partikel eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Methoden zur Auswertung von Geschwindigkeiten aus digitalen Bildern unter Matlab (Mathworks, Natick, MA, USA) entwickelt. Die Bilder wurden mit den im Abschnitt 4.2 beschriebenen experimentellen Aufbauten erzeugt. Zur Auswertung wurden drei Ansätze verfolgt und miteinander verglichen:

Manuelle Methode

Bei der manuellen Methode werden die Partikelpositionen per Hand direkt aus dem Originalbild bestimmt. Die Methode ist sehr flexibel und erlaubt die Auswertung willkürlicher Partikelbewegungen, erfordert jedoch einen großen Zeitaufwand im Vergleich mit automatisierten Methoden.

Particle Image Velocimetry (PIV) Methode

Bei dem auf der Basis von Mustererkennung arbeitende Verfahren werden die Geschwindigkeiten aus dem Vergleich von Unterbereichen von zwei aufeinanderfolgenden Bildern bestimmt.

Particle Tracking (PT) Methode

PT basiert auf der Zuordnung von Schwerpunktskoordinaten einzelner Partikeln zu Partikelbahnen. Die Zuordnung erfolgt nach einem Algorithmus, der auf der Grundlage des nächsten Nachbarn arbeitet.

Im Folgenden werden die Arbeitsschritte der Bildvorbereitung und der Mustererkennung der drei eben erwähnten Methoden dargestellt. Die Methoden wurden mittels einer künstlich generierten Bildsequenz getestet und die Ergebnisse aus der Evaluierung miteinander verglichen.

5.2.1 Anforderungen an die automatisierte Auswerteroutine

Die Bildauswertung soll in der Lage sein, Merkmale aus einer über tausend Einzelbildern umfassenden Bildsequenz zu ermitteln. Je nach Partikelkonzentration beinhaltet eine Bildsequenz etwa zwischen fünf und zwanzig Partikelbahnen. Eine automatisierte Verarbeitung einer solchen Datenmenge ist wünschenswert, um den mit der manuellen Methode verbundenen hohen zeitlichen Aufwand zu minimieren. An die automatische Auswertung sind folgende Anforderungen gestellt:

- Ortsauflösung besser als $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$
- Aussagen über die Geschwindigkeiten einzelner Partikel
- Bestimmung von Geschwindigkeiten im Bereich von $1 \mu\text{m s}^{-1}$ bis $500 \mu\text{m s}^{-1}$

- Angemessener Zeitbedarf der Berechnungen

Die sich dabei ergebenden Hauptprobleme sind:

- Stark unterschiedliche Helligkeit von Partikeln aus unterschiedlichem Material
- Helligkeitsschwankungen von Partikeln von Bild zu Bild
- Störeinflüsse von sich nicht bewegenden Partikeln

5.2.2 Bildvorverarbeitungsroutine GR2BIN

Aufgabe der Bildvorverarbeitung ist es, Störeinflüsse auszufiltern. Die Sequenz zur Bildvorverarbeitung wurde „Grey to Binary“, kurz GR2BIN, benannt, und erzeugt aus den Graubildern der Kamera gefilterte und bearbeitete Binärbilder. Die einzelnen Bearbeitungsschritte der Sequenz GR2BIN sind in Abbildung 5.4 wiedergegeben.

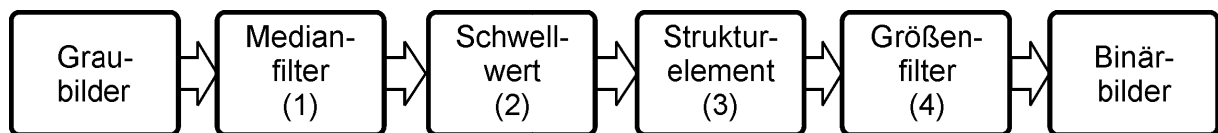


Abbildung 5.4: Einzelne Bearbeitungsschritte der Bildvorverarbeitungsroutine GR2BIN.

Schwellwert

Durch die Anwendung eines Schwellwertes t_{im} gemäß Gleichung (4.3) auf ein Graubild kann ein Binärbild erzeugt werden (Abschnitt 4.1.4). Das Originalbild eines $110 \mu\text{m} \times 110 \mu\text{m}$ großen Ausschnittes, der drei Partikel unterschiedlicher Größe, $4.1 \mu\text{m}$ (1), $2.9 \mu\text{m}$ (2) bzw. $1.9 \mu\text{m}$ (3), enthält, ist in Abbildung 5.5, links oben, dargestellt. Aufgrund ihres Größenunterschiedes erscheinen die Streumuster der Partikel mit unterschiedlicher Helligkeit. Die Einstellung von t_{im} muss in der Art vorgenommen werden, dass einerseits Partikel vollständig erhalten bleiben, die vergleichsweise gering streuen, und andererseits störende Hintergrundstreuung soweit wie möglich eliminiert wird. Die resultierenden Binärbilder verdeutlichen die Anwendung der Schwellwerte von 0.2, 0.5 bzw. 0.8 auf das Original. Während $t_{im} = 0.2$ ein relativ unregelmäßiges Binärbild mit allen drei Partikeln liefert, fehlt in dem mit $t_{im} = 0.8$ erzeugten Bild bereits die kleinste Partikelgröße. Für $t_{im} = 0.5$ dagegen wird ein Kompromiss zwischen Erhaltung der Information und Unterdrückung des Untergrundes erzielt.

Abbildung 5.6 zeigt das Histogramm der Grauwerte des Originalbildes von Abbildung 5.5. Die Häufigkeitsverteilung steigt zunächst beginnend bei einem Grauwert von 0 (schwarz) stark an und flacht nach Erreichen des Maximums, das den Untergrund andeutet, bei einem Grauwert von 10 über einen ausgedehnten Bereich bis Grauwert 255 (weiß) ab.

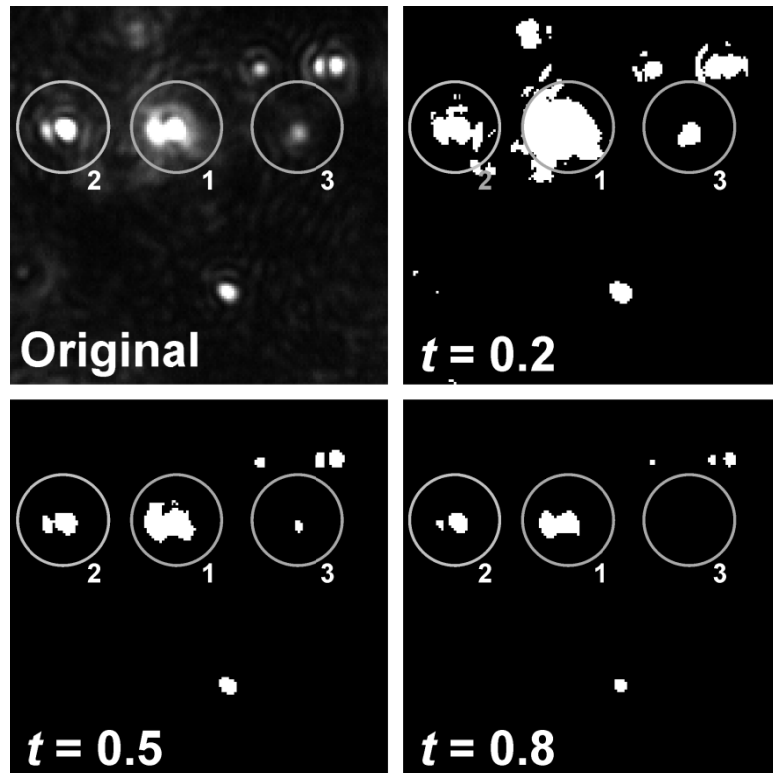


Abbildung 5.5: Die Anwendung der Schwellenwerte $t_{im} = 0.2, 0.5$ bzw. 0.8 auf das Originalbild (links oben) erzeugt Binärbilder mit unterschiedlichen Streumustern.

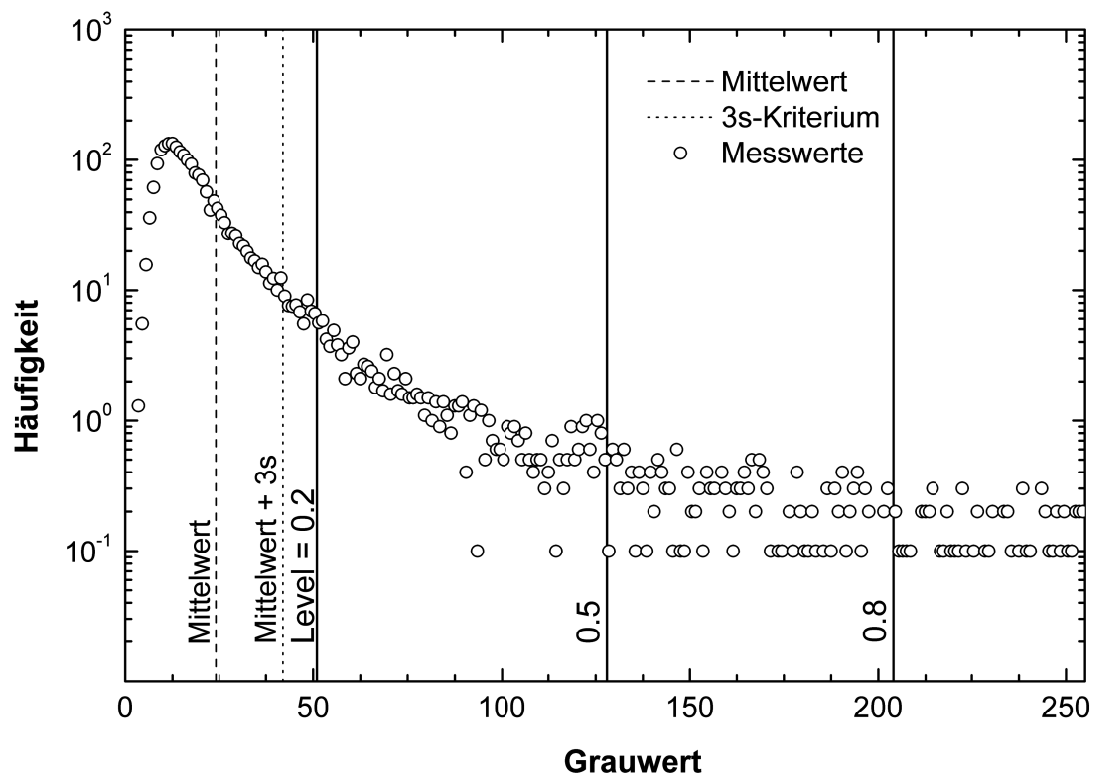


Abbildung 5.6: Histogramm des Original-Bildes aus Abbildung 5.5. Die senkrechten Linien verdeutlichen die verschiedenen Schwellenwerte.

Aufgrund der geringen Bedeckungsfläche der Partikel ist deren Einfluss auf das Histogramm im Vergleich zum Hintergrund nicht offensichtlich. Der Mittelwert über alle Pixel sowie der Mittelwert und die dreifache Standardabweichung sind durch den Grauwert des Hintergrundes dominiert. Eine eindeutige Ableitung eines optimalen Schwellwertes direkt aus dem Diagramm erweist sich somit als schwierig.

Die Wahl des Schwellwertes stellt einen kritischen Schritt in der Bildvorverarbeitung dar, da während der Bewegung von Partikeln im Strahl Helligkeitsschwankungen von Bild zu Bild auftreten. Um sicher zu gehen, dass kein Informationsverlust durch einen zu hoch angesetzten Schwellwert auftritt, wird für die automatische Auswertung ein Schwellwert von $t_{im} = 0.4$ gewählt. Bei Partikelmischungen ist allerdings eine manuelle Anpassung und sorgfältige Überprüfung des Schwellwertes notwendig.

Median-Filter

Durch den Einsatz eines Medianfilters kann eine Verbesserung der Bildqualität erzielt werden. In Abbildung 5.7 ist der Einfluss des Schwellwertes t_{im} und Filtergröße r_{im} des Medianfilters auf das Originalbild von Abbildung 5.5 gezeigt.

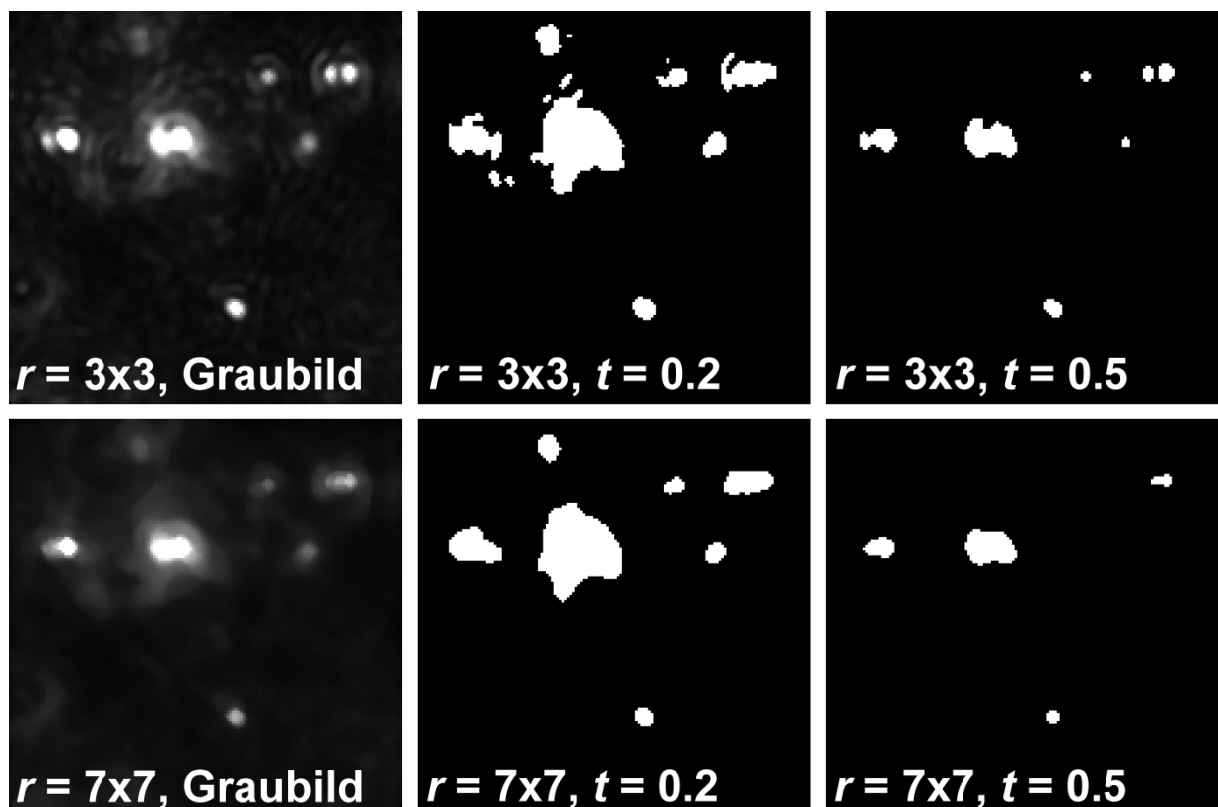


Abbildung 5.7: Einfluss der Größe r_{im} des Median-Filters und des Schwellwertes t_{im} bei der Anwendung auf das Originalbild in Abbildung 5.5.

Dabei wird zuerst der Medianfilter auf das Originalbild angewendet, ehe auf das gefilterte Bild der Schwellwert angewendet wird, um Binärbilder zu erzeugen. Mit zunehmendem r_{im} werden starke Helligkeitsschwankungen des Originalbildes ausgeglichen (vgl. linke Spalte).

Das Bild erscheint dadurch zunehmend unscharf. Der Vorteil des Medianfilters geht aus dem Vergleich der Bilder der mittleren Spalte hervor. Die unregelmäßigen Bereiche werden mit zunehmendem r_{im} in runde Flächen umgewandelt. Somit kann mit einem Schwellwert von 0.2 das Streumuster eines Partikels mit nur schwacher Helligkeit gut erhalten werden, ohne dass Störungen die Bildqualität verschlechtern würden. Wird die Filtergröße zu hoch gewählt ($r_{im} = 7 \times 7$), so verschwindet auch hier wertvolle Information.

Eine Kombination von Median-Filter und Schwellwert verbessert die Bildqualität erheblich. Bei einer optimal angepassten Einstellung von r_{im} und t_{im} kann durch Partikel selbst verursachte störende Streuung effizient eliminiert werden, ohne dass dabei Information verlorengeht.

Strukturbildendes Element

Durch den Einsatz eines scheibenförmigen strukturbildenden Elementes mit Radius s_{im} werden Flächen, deren Form unregelmäßig ist, in gleichmäßige, runde Flächen überführt (vgl. Abschnitt 4.1.4). Das Originalbild aus Abbildung 5.8 (links oben) wurde zunächst mit einem Medianfilter der Größe $r_{im} = 3 \times 3$ gefiltert und mit $t_{im} = 0.2$ in ein Binärbild umgewandelt.

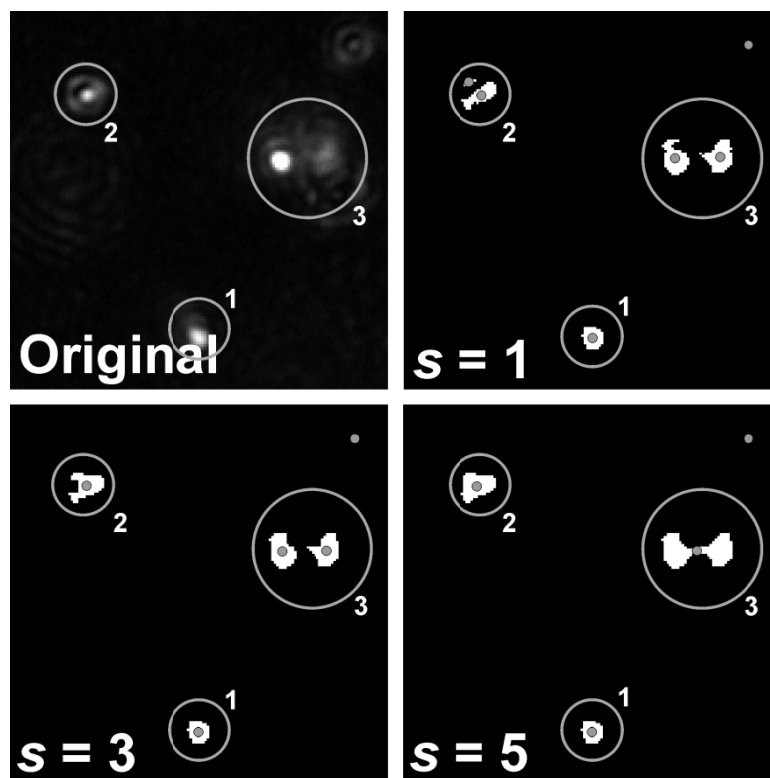


Abbildung 5.8: Anwendung eines scheibenförmigen Strukturelementes der Größe s_{im} auf das aus dem Original (links oben) erzeugte Binärbild. Es ist der Einfluss auf ein ideales (1), ein unregelmässiges (2) und zwei benachbarte Streumuster (3) gezeigt.

Auf dem Bild sind drei häufig anzutreffende Ausgangssituationen wiedergegeben:

- Nahezu ideales Streumuster mit einer radialsymmetrischen Helligkeitsverteilung mit sich im Zentrum befindlichem Maximum (1)

- Streumuster mit einer annähernd radialsymmetrischen Helligkeitsverteilung (2). Die Helligkeitsschwankungen werden durch unvermeidliche Beugungseffekte durch die Apertur des optischen Beobachtungssystems hervorgerufen. Bei diesem am häufigsten anzutreffenden Fall liegen nach dem Anwenden des Schwellwertes unregelmäßige Bereiche vor.
- Zwei sich in unmittelbarer Nähe befindende Partikel (3). Bei einem zu geringen Abstand können die Partikel durch die Bildverarbeitung nicht mehr voneinander getrennt dargestellt werden.

Auf das Originalbild in Abbildung 5.8 (links oben) wird ein scheibenförmiges Strukturelement angewendet. Die Bilder zeigen die Ergebnisse für die Radien $s_{im} = 1$, $s_{im} = 3$ bzw. $s_{im} = 5$. Zur Veranschaulichung wurden die Koordinaten der Flächenschwerpunkte gemäß den Gleichungen (4.5) und (4.6) berechnet und durch graue Punkte gekennzeichnet. Ein nahezu ideales Streumuster bleibt unbeeinflusst durch das Strukturelement (1). Im Falle von unregelmäßigen Flächen können zusammengehörende Bereiche miteinander verbunden werden und somit geschlossen, und runde Formen erzielt werden (2). Wird jedoch ein zu hoher Wert für das Strukturelement gewählt, kann das zu unerwünschter Verbindung von Flächen führen (3).

Größenfilter

Im Vergleich mit den Originalbildern wurde festgestellt, dass sehr kleine Flächen mit einer Pixelanzahl von $p_{im} < 5$ als Artefakte aufzufassen sind, die überwiegend keine wichtige Information enthalten. Aus diesem Grund werden alle Flächen mit $p_{im} < 5$ mithilfe eines Größenfilters aus dem Bild entfernt (vgl. Abschnitt 4.1.4). Dadurch können für die nachfolgenden Operationen Störungen effektiv unterdrückt und Rechenzeit erheblich verkürzt werden.

Zusammenfassung

Mit der Sequenz GR2BIN wurde eine Routine zur Bildvorverarbeitung entwickelt, mit der die Merkmalsextraktion automatisiert vorgenommen werden kann. Die Bildvorverarbeitung bildet die Grundlage die nachfolgenden Rechenoperationen, die die Geschwindigkeitsbestimmung von Partikeln durchführen. Tabelle 5.3 fasst das Ergebnis der Optimierung der Standardeinstellungen der Bildvorverarbeitung zusammen.

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der Parameter der Bildvorverarbeitung.

| Parameter | Symbol | Wert |
|---|----------|--------------|
| Medianfilter | r_{im} | 5×5 |
| Schwellwert | t_{im} | 0.4 |
| Strukturbildendes Element, scheibenförmig | s_{im} | 3 |
| Partikelfilter | p_{im} | < 5 |

5.2.3 Testsequenz

Für die Evaluierung der Methoden zur Geschwindigkeitsmessung wurde eine Testsequenz entwickelt. Die Evaluierung umfasst die Bestimmung der minimal möglichen örtlichen Auflösung der manuellen, PIV- und PT-Methode, die in den folgenden Abschnitten 5.2.4 bzw. 5.2.6 näher beschriebenen sind.

Die Testsequenz besteht aus 30 einzelnen $400 \text{ px} \times 400 \text{ px}$ großen Einzelbildern, die mit einem Grafikprogramm erstellt wurden. Auf jedem Einzelbild befinden sich insgesamt 116 Kreise, die Partikel repräsentieren (Abbildung 5.9). Der Durchmesser aller schwarzen Kreise beträgt 12 px . Die Partikel sind in neun Reihen angeordnet, deren Abstand genau vorgegeben ist. Mittig zwischen den Reihen bewegen sich acht Partikel mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit von 10 px pro Bild. Der Partikelabstand der Reihen 1 bis 8 kann gemäß Gleichung (5.7) einer Partikelanzahldichte zugeordnet werden, wenn die Vergrößerung und die Tiefenschärfe des optischen Systems bekannt sind. Die folgenden Umrechnungen in Konzentrationen beziehen sich auf eine Tiefenschärfe von $10 \mu\text{m}$, eine Vergrößerung von 6:1, sowie einen Partikeldurchmesser von $2 \mu\text{m}$.

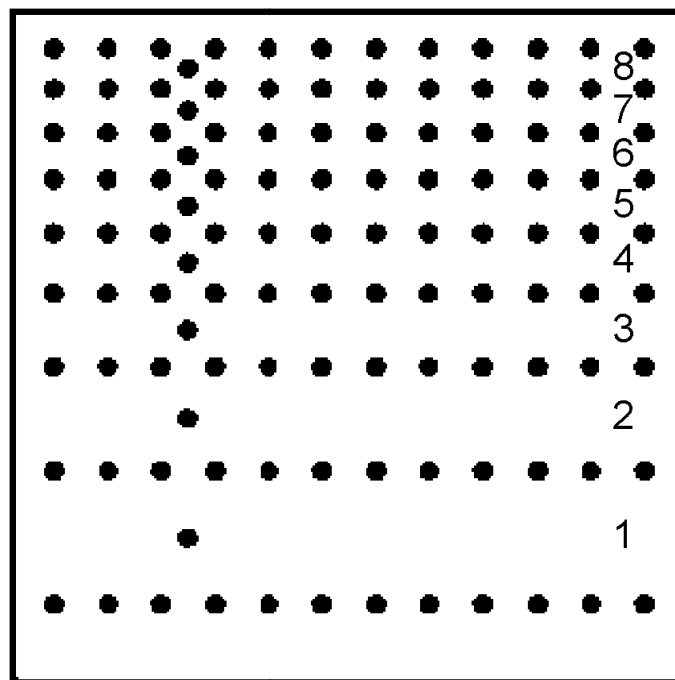


Abbildung 5.9: Einzelbild der aus 30 Einzelbildern bestehenden Testsequenz. Reihen 1 bis 8 weisen definierte Abstände von 24 px bis 80 px auf.

In Tabelle 5.4 ist das Ergebnis der Umrechnung von Partikelabstand in Konzentration zusammengestellt. Der Abstand der Reihen wurde in der Weise angepasst, dass mit der Testsequenz ein Konzentrationsbereich von 1.0 mg L^{-1} bis ca. 300 mg L^{-1} umfasst wird. Anhand dieser Testsequenz wurde die laterale Auflösung sowohl der PIV- als auch der PT-Methode bestimmt.

Tabelle 5.4: Umrechnung der Abstände der Partikelreihen aus Abbildung 5.9 in Konzentrationen für $t_s = 10 \mu\text{m}$, $2a = 2 \mu\text{m}$ und einer Vergrößerung von 6:1.

| Reihe | y-Koordinate / px | Abstand / px | Konzentration / mg L^{-1} |
|-------|-------------------|--------------|------------------------------------|
| 1 | 90 | 80 | 29 |
| 2 | 162 | 62 | 47 |
| 3 | 215 | 44 | 98 |
| 4 | 255 | 36 | 139 |
| 5 | 289 | 32 | 176 |
| 6 | 319 | 27 | 247 |
| 7 | 345 | 26 | 266 |
| 8 | 359 | 24 | 312 |

5.2.4 Entwicklung der PIV-Methode

Abbildung 5.10 zeigt die einzelnen Bearbeitungsschritte der PIV-Methode auf, um ausgehend von mit dem experimentellen Aufbau aus Abschnitt 4.2.1 erzeugten Digitalbildern die photo-phoretischen Geschwindigkeiten zu ermitteln. Die in Abschnitt 5.2.2 beschriebene Bildvorverarbeitung GR2BIN stellt die Grundvoraussetzung für die Bestimmung der Geschwindigkeiten dar. Ohne vorhergehende Bildvorverarbeitung scheiterte der Merkmalsvergleich aufgrund der starken Helligkeitsschwankungen von Bild zu Bild. Erst bei Verwendung der genau abgestimmten Parameter der Bildvorverarbeitung (vgl. Tabelle 5.3) ist die Merkmalerkennung und damit die Ermittlung der Geschwindigkeiten der Partikel der Bildsequenzen erfolgreich.

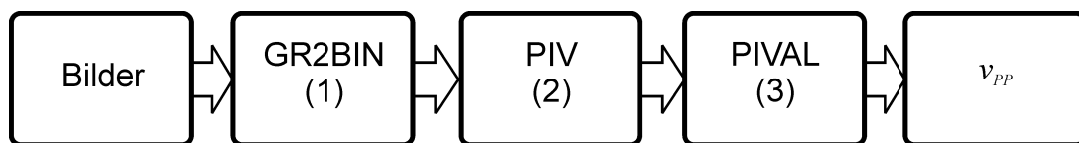


Abbildung 5.10: Abfolge der Bearbeitungsschritte zur Bestimmung der photophoretischen Geschwindigkeit mittels der PIV-Routine.

Die mit der Digitalkamera erzeugten Graubilder werden mit der Routine zur Bildvorverarbeitung GR2BIN (1) in Binärbilder umgewandelt. Dadurch werden Bilder erhalten, die weitgehend von Artefakten befreit sind. Mithilfe des Unterprogramms PIV wurde durch Merkmalsvergleich für jedes Bildpaar ein Geschwindigkeitsfeld berechnet (siehe Abschnitt 4.1.4). Für die Berechnung der Kreuzkorrelation wurde auf einen Programmcode von SVEEN [233] zurückgegriffen. Der Algorithmus wurde in der Art vereinfacht, dass die Nachbearbeitung der orts aufgelösten Geschwindigkeiten unterbunden wurde. Eine Interpolation der Geschwindigkeiten oder die Entfernung von Werten hätte dazu geführt, dass gerade die Werte der unter-

suchten einzelnen Partikeln fälschlicherweise als Ausreißer erkannt und eliminiert worden wären. Das Unterprogramm wurde um eine Stapelverarbeitung für Bildsequenzen erweitert. Dadurch kann die Berechnung von Geschwindigkeitsfeldern für mehrere Hundert Bildpaare automatisch durchgeführt werden (2).

Aus den durch den PIV-Algorithmus berechneten Geschwindigkeitsfeldern wird durch das Unterprogramm PIVAL die photophoretische Geschwindigkeit bestimmt (3). Die Bewegung der Partikel ist durch die Testsequenz vorgegeben. Die Bewegung verläuft in positiver x -Richtung bei definierten y -Werten gemäß Tabelle 5.4. Die mittlere Partikelgeschwindigkeit für ein Partikel berechnet sich aus dem Mittelwert der Zeilenmaxima der entsprechenden y -Koordinate.

5.2.5 Evaluierung der PIV-Methode

Zur Evaluierung der PIV-Methode wurde die oben beschriebene Testsequenz aus 30 Bildern verwendet. Die Berechnung der Geschwindigkeiten erfolgte für die Fenstergrößen 8×8 ; 16×16 , 22×22 , 40×40 und $50 \times 50 \text{ px}^2$. Der sich ergebende Geschwindigkeitsverlauf entlang der x -Koordinate bei Verwendung einer Fenstergröße von $22 \times 22 \text{ px}^2$ ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Pfeile geben die Richtung und den Betrag der bestimmten Partikelgeschwindigkeit durch ihre Länge wieder. Zur besseren Visualisierung sind nur die Werte jeder vierten Spalte eingezeichnet. Deutlich sind Pfeile im Bereich der x -Koordinate von 20 bis 270 px und bei den y -Koordinaten 90, 162 und 215 px zu sehen, die den vorgegebenen Partikeltrajektorien entsprechen.

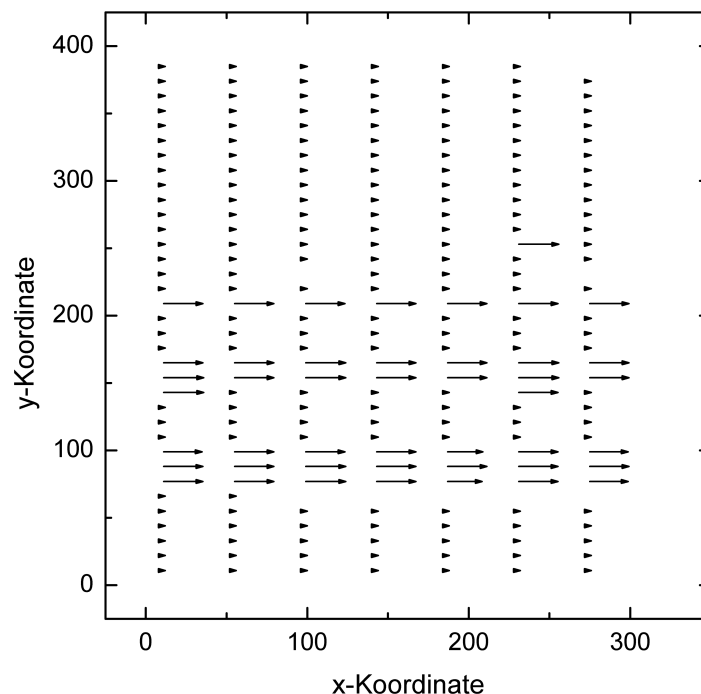


Abbildung 5.11: Mittels der PIV-Methode berechnetes Geschwindigkeitsfeld der Testsequenz für eine Fenstergröße von $22 \times 22 \text{ px}^2$.

An Orten, an denen Partikel keine Bewegung zeigen, oder keine Partikel vorhanden sind, gibt der Algorithmus eine Null zurück. Für y -Koordinaten $y > 215$ px, die einem Partikelabstand $d_F < 36$ px entsprechen, können die tatsächlichen Geschwindigkeiten mit einer Fenstergröße von 22×22 px² mit dem PIV-Algorithmus nicht mehr korrekt berechnet werden.

Die Partikelgeschwindigkeit eines einzelnen Partikels wird aus der Bildung des Mittelwertes über die Werte der Zeilen ermittelt. Abbildung 5.12 zeigt die Zeilenmittelwerte der berechneten Partikelgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der y -Koordinate, die für die Fenstergrößen 40×40 , 22×22 bzw. 8×8 px² erhalten wurden.

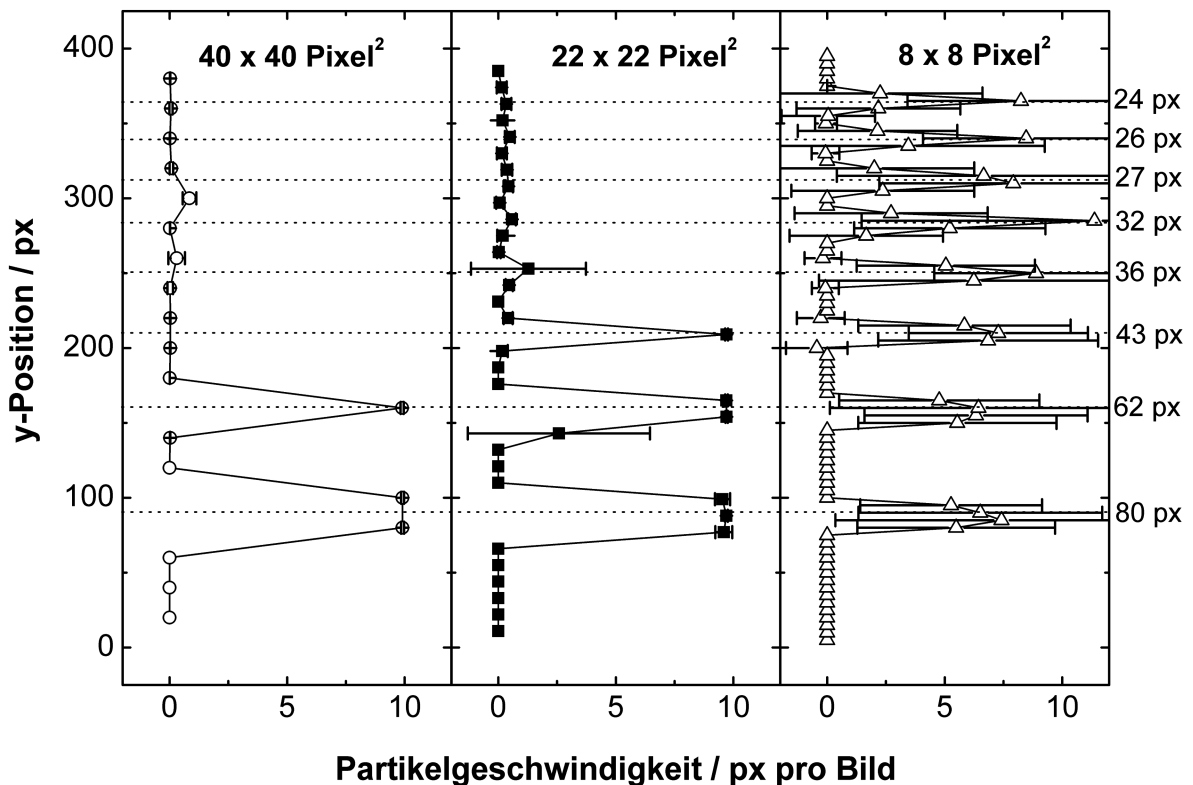


Abbildung 5.12: Mit verschiedenen Fenstergrößen berechnete Geschwindigkeiten als Mittelwerte über die x -Koordinate.

Die unterbrochen dargestellten waagrecht Linien markieren die Positionen der Partikel der Testsequenz und entsprechen gemäß Tabelle 5.4 mittleren Partikelabständen. Bei einer Fenstergröße von 40×40 px² (links) wird die vorgegebene Geschwindigkeit von 10 px pro Bild bis zu einem minimalen Partikelabstand von 62 px berechnet werden. Bei einer Verkleinerung der Fenstergröße auf 22×22 px² (Mitte) ist die Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit bis zu einem minimalen Partikelabstand von 43 px möglich. Wird die Fenstergröße weiter auf 8×8 px² verringert (rechts), ist die durch die PIV-Methode berechnete Geschwindigkeit niedriger als die vorgegebene und die Werte weisen durch die großen Fehlerbalken eine starke Streuung auf.

In Abbildung 5.13 sind die durch die PIV-Methode berechneten Geschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Partikelabstand aufgetragen. Eine Geschwindigkeitsbestimmung konnte mit Fenstergrößen 16×16 , 22×22 , und 40×40 px² erfolgreich durchgeführt werden. Ausgehend

von einem großen Partikelabstand ist die gefundene Geschwindigkeit konstant, bis sie am Punkt der Auflösungsgrenze abrupt absinkt. Der Grund ist, dass sich in einem Unterbereich sowohl stillstehende als auch sich bewegende Partikel befinden. Die Merkmalerkennung wird durch stillstehende Partikeln derart beeinflusst, dass ein zu niedriger Geschwindigkeitswert für sich bewegende Partikel erhalten wird. Eine Fenstergröße von $50 \times 50 \text{ px}^2$ weist für einen Partikelabstand von 80 px zu große Abmessungen auf, womit die durch den PIV-Algorithmus berechneten Geschwindigkeiten der sich bewegenden Partikel durch die stillstehenden Partikel verfälscht wird.

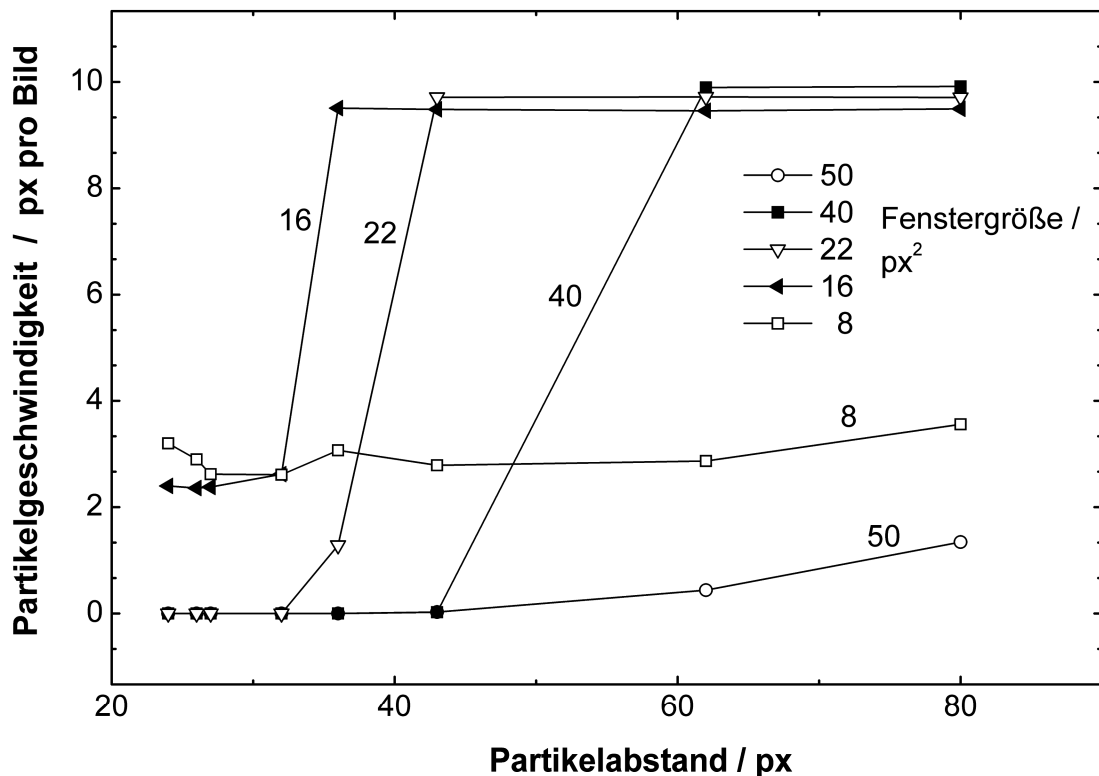


Abbildung 5.13: Partikelgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Partikelabstand.

Auch die Berechnungen, die mit einer Fenstergröße von 8 px durchgeführt werden, zeigen zu geringe Geschwindigkeiten. Der Grund dafür liegt darin, dass die Abmessungen der Fenstergröße kleiner sind, als die Größe der Kreise, deren Durchmesser 12 px beträgt.

Für optimale Bedingungen zur Bestimmung der Geschwindigkeit mittels der PIV-Methode kann einerseits festgehalten werden, dass die Fenstergröße kleiner als die Hälfte des minimal auftretenden Partikelabstandes sein muss. Andererseits dürfen die Dimensionen der Fenstergröße nicht kleiner als die Abmessungen der sich bewegenden Objekte werden. Die Ergebnisse des minimalen Partikelabstandes in Abhängigkeit von der Fenstergröße sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der PIV-Evaluierung.

| Fenstergröße / px ² | Minimaler Partikelabstand / px |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 8 × 8 | - |
| 14 × 14 | 36 |
| 16 × 16 | 36 |
| 18 × 18 | 36 |
| 22 × 22 | 43 |
| 32 × 32 | 62 |
| 40 × 40 | 62 |
| 50 × 50 | - |

5.2.6 Entwicklung der PT-Methode

In Abbildung 5.14 ist die Sequenz der vier Arbeitsschritte der PT-Methode gezeigt, die im Rahmen der Arbeit entwickelt wurde. Aufgrund der Intensitätsschwankung von Bild zu Bild ist analog zur PIV-Methode die Einbindung der weiter oben beschriebenen Bildvorverarbeitungsroutine GR2BIN (1) zwingend erforderlich. Im zweiten Arbeitsschritt werden aus den Binärbildern mit der Routine COM (2) die Positionen der einzelnen Partikel durch die Flächenschwerpunkte bestimmt (siehe Abschnitt 4.1.4). Die COM-Routine versieht die x - und y -Koordinaten der Flächenschwerpunkte mit einem Zeitstempel, der den Aufnahmezeitpunkt des Bildes enthält. Diese Daten werden durch den Algorithmus TRACK (3) neu geordnet.

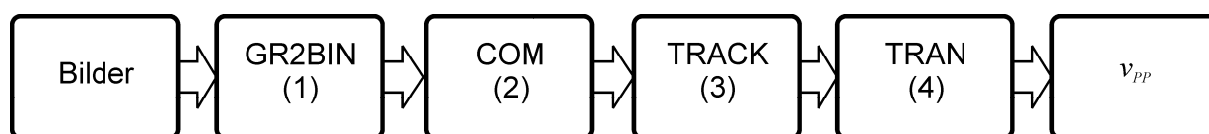


Abbildung 5.14: Bearbeitungsschritte ausgehend von den Digitalbildern zur Bestimmung der photophysikalischen Geschwindigkeit mit dem Particle Tracking.

Der Algorithmus verbindet dabei zeitlich aufeinanderfolgende Flächenschwerpunkte nach dem Prinzip des nächsten Nachbarn zu Partikeltrajektorien. Im letzten Arbeitsschritt werden mit der Routine TRAN (engl. *trajectory analyzer*, TRAN) (4) die Trajektorien ausgewertet. Aus der Gesamtheit der Daten der Trajektorie wird eine charakteristische Partikelgeschwindigkeit berechnet. Die eindeutige Zuordnung von Geschwindigkeiten zu einzelnen Partikeln bildet die Grundlage der Geschwindigkeitsmessung, mit der die Partikel charakterisiert werden. Mit Hilfe der ermittelten Geschwindigkeit lassen sich gemäß Abschnitt 3.1 intrinsische Parameter der einzelnen Partikeln berechnen. Eine Beschreibung der Entwicklung und Evaluierung der Routine TRAN in Bezug auf die untersuchten mathematischen Fitmodelle erfolgt in Abschnitt 6.2.3.

5.2.7 Evaluierung der PT-Methode

Zur Evaluierung der PT-Methode wurde die in Abschnitt 5.2.7 beschriebene Testsequenz verwendet. An den zeitlichen Verlauf der x -Koordinate des Flächenschwerpunktes $x_s(t)$ wurde mithilfe der Routine TRAN eine Regressionsgerade angepasst. Die Partikelgeschwindigkeit wurde aus dem Steigungsfaktor der Gerade bestimmt. In Abbildung 5.15 sind die durch die PT-Methode berechneten Geschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Partikelabstand aufgetragen. Durch die Variation der Größe des Medianfilters wird der Einfluss der Bildvorverarbeitung deutlich.

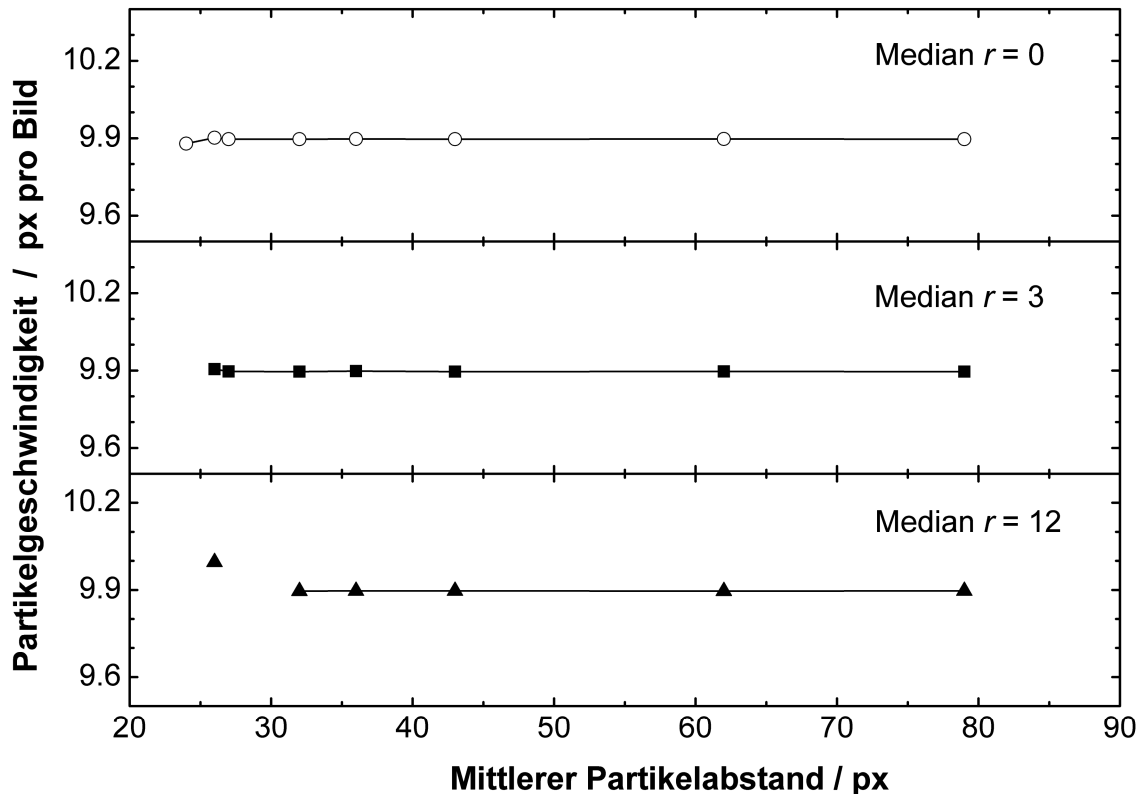


Abbildung 5.15: Durch die PT-Methode bestimmten Partikelgeschwindigkeiten der Testsequenz in Abhängigkeit vom mittleren Partikelabstand.

Wird kein Medianfilter auf die Testsequenz angewendet, ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der mit Hilfe der PT-Methode bestimmten Geschwindigkeit von 9.9 px pro Bild und der vorgegebenen Geschwindigkeit von 10 px pro Bild bis zu einem minimalen Partikelabstand von $d = 24$ px. Die Medianfilterung der Testsequenz führt in Abhängigkeit von der Größe des Medianfilters dazu, dass sich der minimale Partikelabstand, bis zu dem sich Geschwindigkeiten noch zuverlässig ermitteln lassen, vergrößert. Bei einer Größe des Medianfilters von $r_{im} = 12$ ist eine Bestimmung der Geschwindigkeit bis zu einem minimalen Partikelabstand von $d = 32$ px möglich.

Durch die Anwendung des Medianfilters auf das Binärbild vergrößern sich die in einem Bild enthaltenen Flächen (vgl. Abschnitt 4.1.4). Das kann mitunter dazu führen, dass der Partikelabstand kleiner als die Partikelabmessung wird. Eine korrekte Zuordnung des Flächenschwerpunktes eines sich bewegenden Objektes zu seiner Trajektorie kann nicht mehr erfolgen, so-

bald der Abstand eines stillstehenden Partikels kürzer ist als der des sich bewegenden Objektes. Neben einer falschen Zuordnung von Flächenschwerpunkten tritt auch der Fall des vorzeitigen Abbruchs der durch die PT-Methode bestimmten Trajektorien gegenüber den tatsächlichen Trajektorien auf, sobald mehrere Objekte den gleichen Abstand zueinander aufweisen. Abbildung 5.16 zeigt die normierte Länge der Trajektorien in Abhängigkeit vom Partikelabstand.

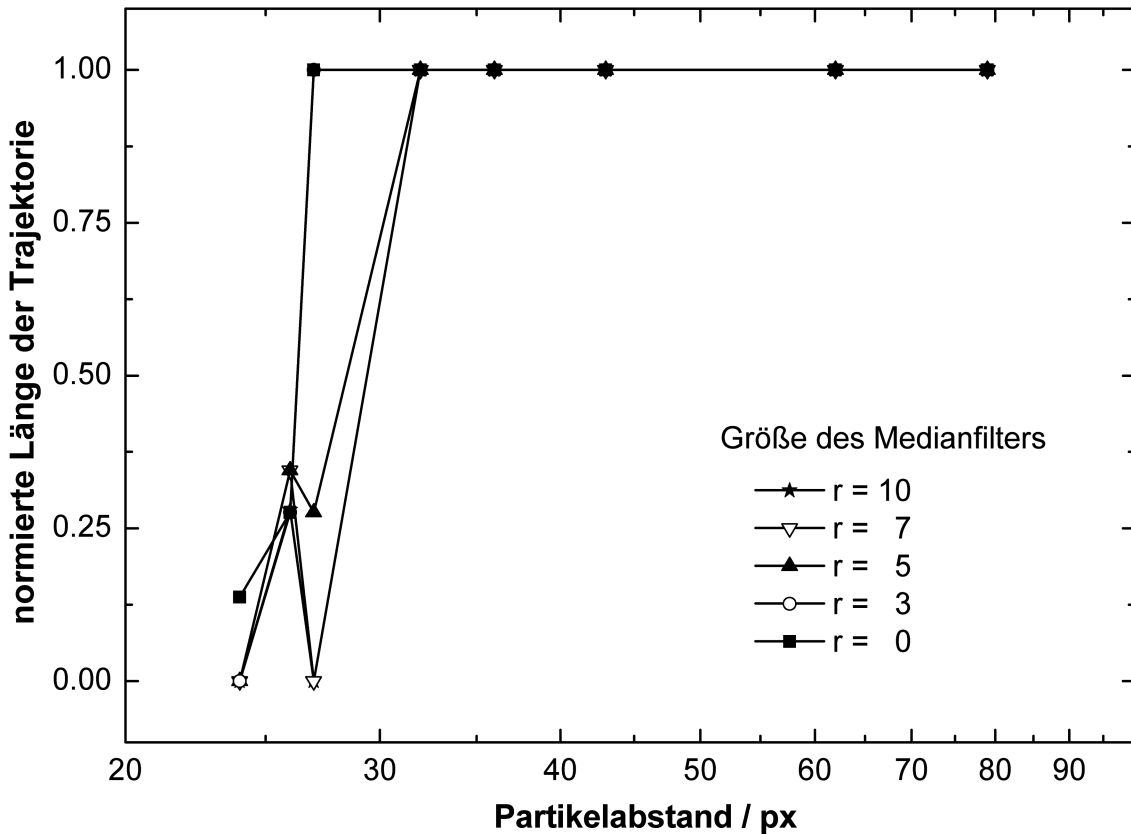


Abbildung 5.16: Darstellung der Trajektorienlänge in Abhängigkeit vom Partikelabstand bei verschiedenen Größen des Medianfilters.

Wird keine Medianfilterung vorgenommen, lässt sich bis zu einem minimalen Partikelabstand von 26 px die Trajektorienlänge von 30 Datenpunkten ermitteln. Sobald eine Medianfilterung vorgenommen wird, wächst die Größe der Flächen an und die vollständige Trajektorie wird bis zu einem minimalen Abstand von 32 px durch die PT-Methode bestimmt. Durch eine optimierte Anpassung der Parameter durch die Bildvorverarbeitung und der Einstellungen des Tracking-Algorithmus kann die falsche Zuordnung von Schwerpunktskoordinaten bzw. der vorzeitige Abbruch der Trajektorien weitgehend unterbunden werden.

5.2.8 Vergleich der Methoden

Der große Vorteil der manuellen gegenüber der PIV- bzw. der PT-Methode ist, dass auch bei einem geringen Partikelabstand die Partikellage gut durch die Einschätzung des Betrachters bestimmt werden kann. Damit sind auch ungewöhnliche Partikelbewegungen quantifizierbar. Die Bestimmung des Partikelschwerpunktes ist jedoch vom Ermessen des Betrachters abhängig, und somit einer großen Unsicherheit unterworfen. Zudem ist der Zeitaufwand wesentlich höher als bei den automatisierten Methoden.

Der PIV-Algorithmus ist dazu konzipiert, Geschwindigkeitsfelder aus Bildern zu bestimmen. Die Partikelkonzentration ist dabei im Allgemeinen so hoch zu wählen, dass sich mehrere Partikel in einem Fenster befinden, welche sich mit annähernd derselben Geschwindigkeit bewegen. Im vorliegenden Fall unterscheiden sich die Geschwindigkeiten der Partikel miteinander erheblich voneinander. Um die Geschwindigkeit optimal zu bestimmen, muss vorausgesetzt werden, dass sich nur ein Partikel in einem Fenster befindet, was entweder in großen Partikelabständen (entspricht einer geringeren Partikelkonzentration) oder in einer kleineren Fenstergröße resultiert. Die Evaluierung mithilfe der Testsequenz ergibt einen minimalen Partikelabstand von 36 px bei einer Fenstergröße von $16 \times 16 \text{ px}^2$, was einer realen Partikelkonzentration von 139 mg L^{-1} für 2- μm -Polystyrol-Partikel entspricht. Aufgrund der kleinen Fenstergröße ist der Zeitaufwand für die Berechnung allerdings erheblich größer gegenüber der PT-Methode. Die Eigenschaften der manuellen Methode, der PIV- und PT-Methode sind in Tabelle 5.6 gegenübergestellt.

Tabelle 5.6: Zusammenfassender Vergleich von PIV und PT.

| Eigenschaft | PIV | PT | Manuell |
|-----------------------------------|-----|----|---------|
| Einzelpartikelinformation | - | ++ | ++ |
| Reproduzierbarkeit | ++ | ++ | - |
| Zeitbedarf zur Überwachung | + | + | -- |
| Rechenzeit | -- | - | ++ |
| Minimaler Partikelabstand | - | + | ++ |

Im Gegensatz dazu bietet die PT-Methode einen direkten Zugang zu den Trajektorien der Einzelpartikel. Ein weiterer Pluspunkt ist die gegenüber der PIV-Methode bessere örtliche Auflösung. Mit der PT-Methode kann die Geschwindigkeit von Partikeln bis zu einem minimalen Abstand von etwa 26 px angegeben werden, wenn es sich um gut voneinander getrennte Objekte handelt und kein Medianfilter eingesetzt wird. Die Geschwindigkeiten, die mittels der PT-Methode bestimmt werden, zeigen die beste Übereinstimmung mit der vorgegebenen Partikelgeschwindigkeit der Testsequenz. Somit kann festgehalten werden, dass sich für den vorliegenden Fall die PT-Methode am besten zur automatischen Bestimmung von Partikelgeschwindigkeiten aus Digitalbildern eignet.

5.3 Auslegung des Lasersystems

Dieser Abschnitt beschreibt die Auslegung des Lasersystems bezüglich der Parameter Laserleistung, Strahltaile und Linsenbrennweite. Um Photophorese von Mikropartikeln in Flüssigkeit mit dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Aufbau beobachten zu können, sind bestimmte Anforderungen an den Laserstrahl des verwendeten Lasersystems gestellt, mit dem die photophoretische Kraft erzeugt wird. Um die Bewegung der Partikel mit einer ausreichenden Genauigkeit charakterisieren zu können, wurde eine Mindestlänge von $400 \mu\text{m}$ festgelegt, die ein Partikel im Laserstrahl mit konstanter Geschwindigkeit zurücklegen soll, ohne den Strahl zu verlassen. Diese Bedingung wird im Folgenden als „stabile Trajektorie“ bezeichnet.

Ein Polystyrolpartikel ($n_1 = 1.59$) mit einem Radius von $a = 1 \mu\text{m}$ erfährt bei einer Geschwindigkeit von $10 \mu\text{m s}^{-1}$ eine Reibungskraft von $F_{\text{Stokes}} = 0.1 \text{ pN}$. Das für eine konstante Geschwindigkeit notwendige Kräftegleichgewicht zwischen photophoretischer Kraft und Reibungskraft wird bei einer effektiven Leistung von etwa $P_{\text{eff}} = 0.3 \text{ mW}$ erreicht.

Gemäß Gleichung (3.10) wurde I_{Max} im Zentrum des Laserstrahles in Abhängigkeit von der Strahltaile ω_0 für Laserleistungen P im Bereich zwischen 1 mW und 1000 mW berechnet. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Die waagrechten unterbrochenen Linien kennzeichnen den relevanten Intensitätsbereich von etwa 10^3 W cm^{-2} bis 10^5 W cm^{-2} , wobei diese Grenzen fließend sind.

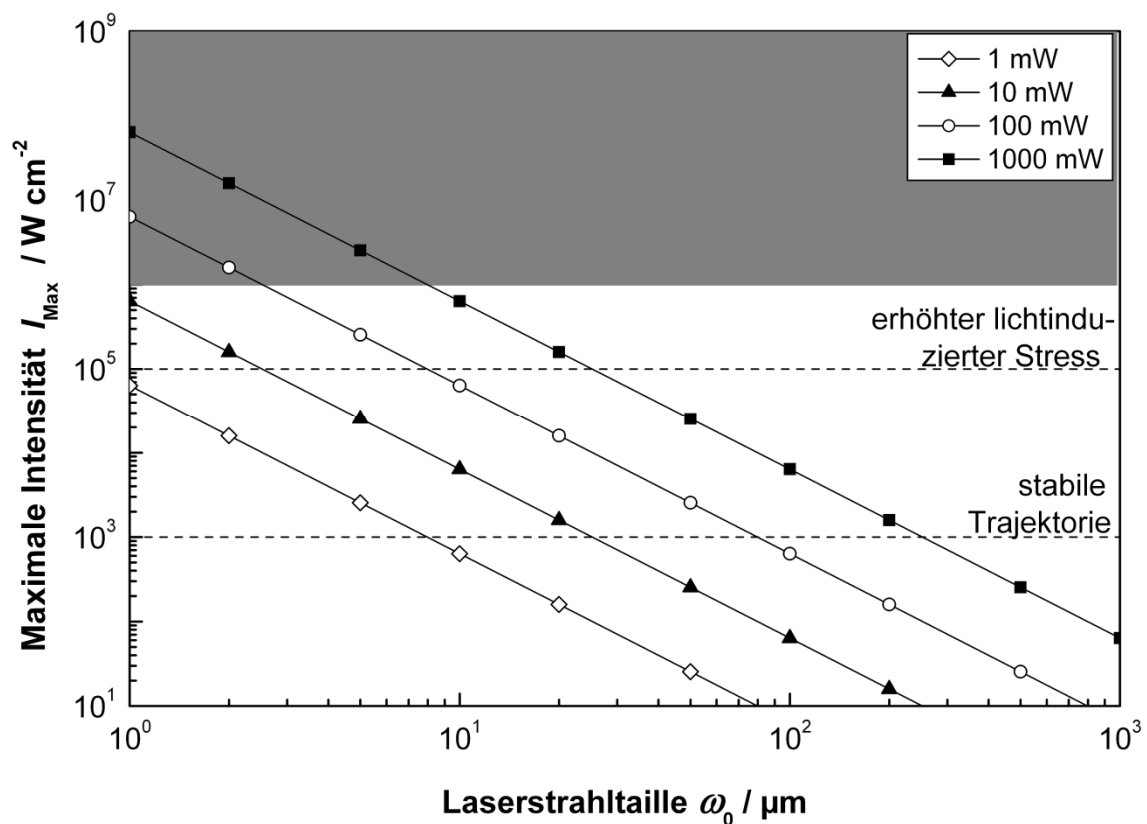


Abbildung 5.17: Berechnung der maximalen Intensität in Abhängigkeit von der Laserstrahltaile und Laserenergie.

In der Literatur ist beschrieben, dass transparente Partikel in einem Laserstrahl mit Gaußförmigem Strahlprofil transversal bewegt werden können [93, 115]. Die Intensität der Laserstrahlung muss dabei mindestens so hoch gewählt werden, damit der durch die Brown'sche Molekularbewegung verursachte Einfluss auf die Partikel vernachlässigt werden kann [124]. Unterschreitet die Intensität bei einem 1- μm -Partikel einen Wert von etwa 10^3 W cm^{-2} , so werden Kräfte, die das Partikel im Strahl stabilisieren, geringer gegenüber der Brown'schen Molekularbewegung und das Partikel wandert aus dem Strahl. Durch die Optiken, die in optischen Pinzetten Verwendung finden, ist es möglich, den Laserstrahl bis an die Beugungsgrenze zu fokussieren. Der Intensitätsbereich für optische Pinzetten ist als grauer Bereich ange deutet und ist für jeden experimentellen Aufbau individuell. Bei Verwendung eines Lasers mit einer vergleichsweise niedrigen Leistung von 10 mW sind damit Intensitäten erreichbar, die mehr als 10^5 W cm^{-2} betragen [128].

Abbildung 5.18 zeigt den Einfluss der Fokussierung eines Laserstrahls mit einem Durchmesser von 2 mm auf die Strahltaile im Fokus. Die Strahltaile vergrößert sich mit der Brennweite der zur Fokussierung verwendeten Linse. Aus der Strahltaile und der Laserleistung wird die maximale Intensität im Zentrum des Laserstrahls berechnet. Für eine Laserleistung von $P = 500 \text{ mW}$ ergibt sich somit, dass bei einer Fokussierung mit einer Linse, deren Brennweite $f' < 60 \text{ mm}$ ist, bereits Intensitäten über 100 kW cm^{-2} resultieren können.

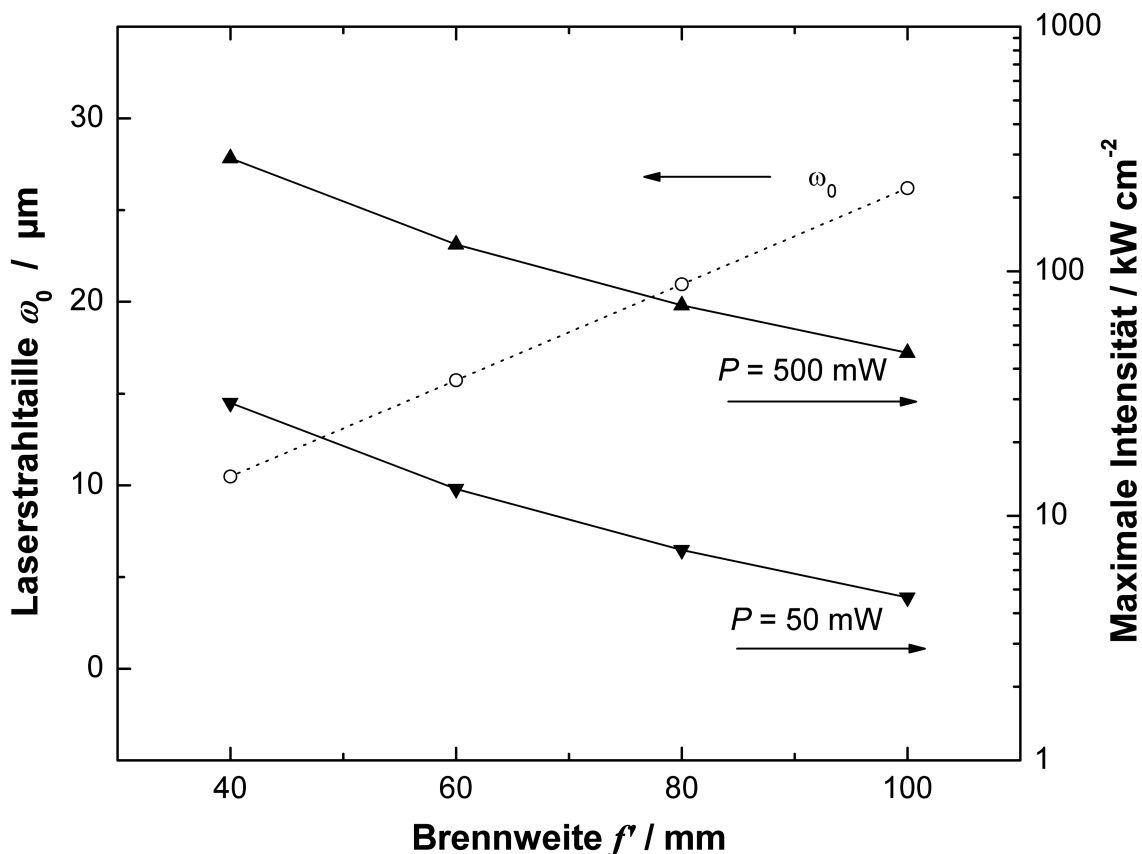


Abbildung 5.18: Zusammenhang zwischen der sich ergebenden Strahltaile eines Laserstrahls mit einem Durchmesser von 2 mm, der mit einer Linse der Brennweite f' fokussiert wird. Auf der rechten Achse sind die sich ergebenden maximalen Intensitäten aufgetragen.

Die durch elektromagnetische Strahlung hervorgerufene Schädigung an Mikroorganismen ist von der Wellenlänge und von der Strahlendosis abhängig [126, 234, 235]. Um Schädigungen zu vermeiden, muss die Intensität der Strahlung in einem Bereich liegen, in dem gewährleistet ist, dass keine irreversible Veränderungen von empfindlichen Proben während der Wechselwirkungsdauer mit dem Laserstrahl auftreten [189, 236, 237]. Wird der Laserstrahl so dimensioniert, dass die maximale Intensität unterhalb von 10^5 kW cm^{-2} liegt, kann mit Intensitäten gearbeitet werden, die um einige Größenordnungen geringer als von optischen Pinzetten sind. Somit kann der durch Licht induzierte Stress durch die Dosis gerade für empfindliche Proben deutlich verringert werden.

5.4 Theoretisches Modell der Partikeltrennung

In dem folgenden Abschnitt werden die Grundlagen für ein theoretisches Modell der Trennung erarbeitet. Ziel ist sowohl die Dimensionierung des Laserstrahls als auch die Ermittlung der für eine optische Trennung relevanten Abmessungen der Trennzelle.

Ein Schema des Modells der Trennung ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Über die Breite des mikrofluidischen Kanals wirkt in positiver x -Richtung ein gleichmäßiger Fluss mit der Fließgeschwindigkeit v_{Fl} . Der Fluss wird entweder hydrodynamisch oder elektrophoretisch erzeugt (siehe Abschnitt 4.1.3). Hervorgerufen durch einen Laserstrahl der Leistung P wirkt auf ein Partikel senkrecht zum Fluss eine photophoretische Kraft in positiver y -Richtung. Der Laserstrahl weist ein Gaußförmiges Intensitätsprofil $I(y)$ der Breite $2\omega_0$ auf. Die photophoretische Kraft bewirkt eine Verschiebung des Partikels aus der Ausgangslage ($t = 0$ s) in positiver y -Richtung, was als photophoretischer Versatz definiert wird.

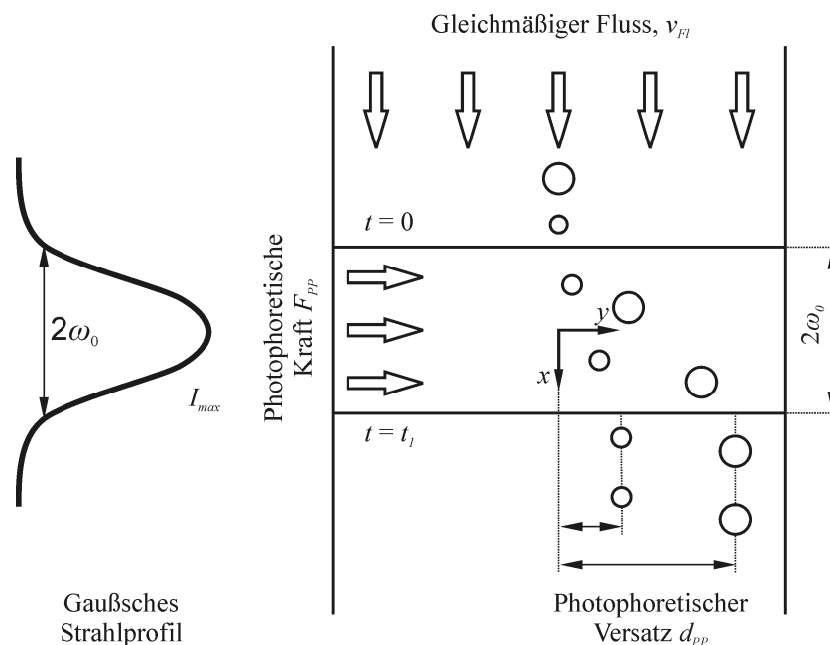


Abbildung 5.19: Geometrie eines Systems zur Ableitung des photophoretischen Versatzes.

Das System soll so dimensioniert werden, dass Partikeldurchmesser im Bereich von $1 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ voneinander unterschieden werden können. Die Bestimmung des Brechungsindex soll im Bereich von 1.35 bis 1.7 möglich sein. Die physikalischen Eigenschaften der Materialien, deren Trajektorien theoretisch berechnet wurden, sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

Unter der Voraussetzung, dass der Partikeldurchmesser größer als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes ist, können die Berechnungen der photophoretischen Effizienz mithilfe der Theorie der geometrischen Optik durchgeführt werden. Da ein Partikeldurchmesser angenommen wurde, der größer als die Lichtwellenlänge ist, wurden die photophoretischen Effizienzen für SiO_2 - und MF-Partikel mithilfe der Näherung der geometrischen Optik berechnet (vgl. Abschnitt 3.1.5).

Tabelle 5.7: Zusammenstellung der Eigenschaften der Modellpartikel nach Durchmesser, Brechungsindex und photophoretischer Effizienz.

| Material | $\varnothing / \mu\text{m}$ | n_1 | Q | Quelle |
|------------------|-----------------------------|-------|-------|-----------------|
| Polystyrol | 1.0 | 1.59 | 0.08 | [134] |
| Polystyrol | 2.0 | 1.59 | 0.12 | [134] |
| Polystyrol | 4.0 | 1.59 | 0.15 | [134] |
| Polystyrol | 5.0 | 1.59 | 0.16 | [134] |
| Hefe-Zellen | 5.0 | 1.37 | 0.01 | [238] |
| SiO ₂ | 4.0 | 1.42 | 0.045 | Abschnitt 3.1.5 |
| Melaminharz | 4.0 | 1.68 | 0.239 | Abschnitt 3.1.5 |

Für die Berechnungen wurde eine Laserstrahlintensität von $I_{\text{Max}} = 50 \text{ kW cm}^{-2}$ angenommen. Bei einer angenommenen Laserleistung von 500 mW, die durch handelsübliche diodengepumpte Festkörperlaser erreicht werden kann, ergibt sich daraus für die Strahltaile $\omega_0 = 25 \mu\text{m}$. Alle weiteren Bedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle 5.8 zusammengefasst. Sofern nicht anders angegeben, wurden diese Standardbedingungen für die folgenden Berechnungen herangezogen.

Tabelle 5.8: Standardbedingungen zur Berechnung des photophoretischen Versatzes.

| Parameter | Formelbuchstabe | Einheit | Wert |
|----------------------------|------------------|----------------------|------|
| Laserstrahlradius | ω | μm | 25 |
| Leistung | P | mW | 500 |
| Maximale Intensität | I_{Max} | kW cm^{-2} | 50 |
| Querfluss | v_{FL} | $\mu\text{m s}^{-1}$ | 20 |
| Partikeldurchmesser | a | μm | 2.0 |
| Photophoretische Effizienz | Q | - | 0.12 |

Die photophoretische Geschwindigkeit ist direkt proportional zur Intensität des Laserstrahls (vgl. Abschnitt 3.1.6). Bewegt sich ein Partikel mit der Geschwindigkeit v_{FL} in positiver x -Richtung durch den Laserstrahl, wird das Partikel entsprechend der durch das Strahlprofil des Lasers vorgegebenen Intensität eine photophoretische Geschwindigkeit in y -Richtung aufweisen:

$$v_{PP}(y) \propto I(y). \quad (5.8)$$

Der photophoretische Versatz d_{PP} kann somit bei Kenntnis des Strahlprofils direkt berechnet werden. Dadurch, dass die x -Position durch die Flussgeschwindigkeit v_{FL} vorgegeben ist,

$$x(t) = v_{FL} t \quad (5.9)$$

ergibt sich der photophoretische Versatz d_{PP} in Abhängigkeit von der Zeit:

$$d_{PP} = \int_{-\infty}^{+\infty} v_{PP}(t) dt . \quad (5.10)$$

Zur Berechnung wurde der Ursprung des Koordinatensystems in die Mitte der Flusszelle und mittig zum Laserstrahl gelegt. Die Berechnung der Trajektorien wurde durch numerische Integration über einen Bereich von $-100 \mu\text{m} < x < 100 \mu\text{m}$ durchgeführt.

Das mathematische Modell zur Berechnung des photophoretischen Versatzes beinhaltet nur die Streukraft, die in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahles wirkt. Die Gradientenkraft, die radial zum Laserstrahl wirkt, wurde in diesem Modell nicht berücksichtigt.

5.4.1 Laserstrahlparameter

Für das Design des Trennsystems spielt vor allem die Zeit eine Rolle, in der das Partikel mit dem Laserstrahl wechselwirkt. Diese Zeit ist als Wechselwirkungszeit $t(v_{FI})$ bezeichnet und wird durch die Breite des Laserstrahls und durch den Querfluss beeinflusst. Wie im nachfolgenden Abschnitt gezeigt werden wird, ist die Auflösung des Systems über die Laserleistung und den Querfluss einstellbar.

Die Berechnungen wurden mit dem radialsymmetrischen Strahlprofil einer Gaußschen Intensitätsverteilung untersucht, deren zweidimensionale Intensitätsverteilung Abbildung 5.20 darstellt.

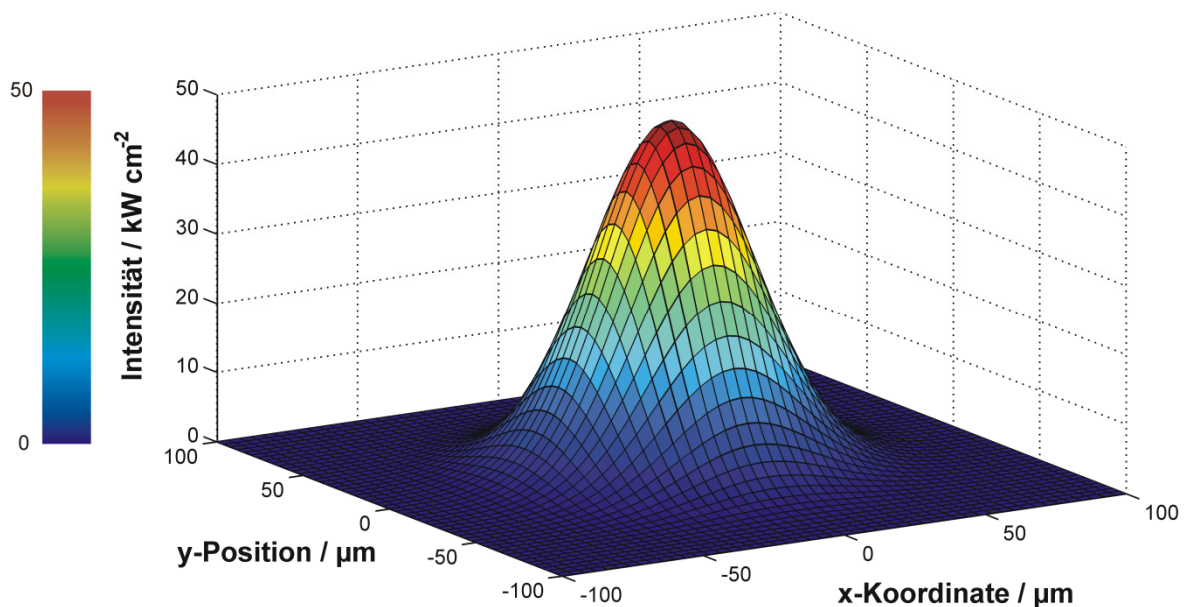


Abbildung 5.20: 3D-Darstellung der Intensitätsverteilung eines Laserstrahles mit $\omega_0 = 25 \mu\text{m}$ und $I_{\text{Max}} = 50 \text{ kW cm}^{-2}$.

Die im Zentrum der Intensitätsverteilung auftretende maximale Intensität wird als I_{Max} bezeichnet. Der Laserstrahlradius ω_0 bezeichnet den Ort, an dem I_{Max} auf den $1/e^2$ -ten Teil ihres ursprünglichen Wertes abgesunken ist. Für die Berechnungen wird angenommen, dass der Laserstrahlradius in Ausbreitungsrichtung über die untersuchten Distanzen konstant bleibt.

5.4.2 Querfluss und Laserleistung

Für ein 2- μm -Polystyrolpartikel wurde zunächst der zeitliche Geschwindigkeitsverlauf berechnet. Zugrunde liegt dabei ein Laserstrahl mit gaußförmiger Intensitätsverteilung mit den Parametern aus Tabelle 5.8. Gemäß den Gleichungen (5.9) und (5.10) wurden die Trajektorien der Partikel berechnet. Das Ergebnis der Berechnung für Fließgeschwindigkeiten im Bereich $5 \mu\text{m s}^{-1}$ bis $50 \mu\text{m s}^{-1}$ ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Sobald sich das Partikel aufgrund des Querflusses in den Bereich des Laserstrahles gelangt, erfährt es eine Ablenkung in positiver y -Richtung. Das Partikel hat den photophoretischen Versatz d_{PP} zurückgelegt, sobald es durch den Querfluss aus dem Bereich des Laserstrahls bewegt wird.

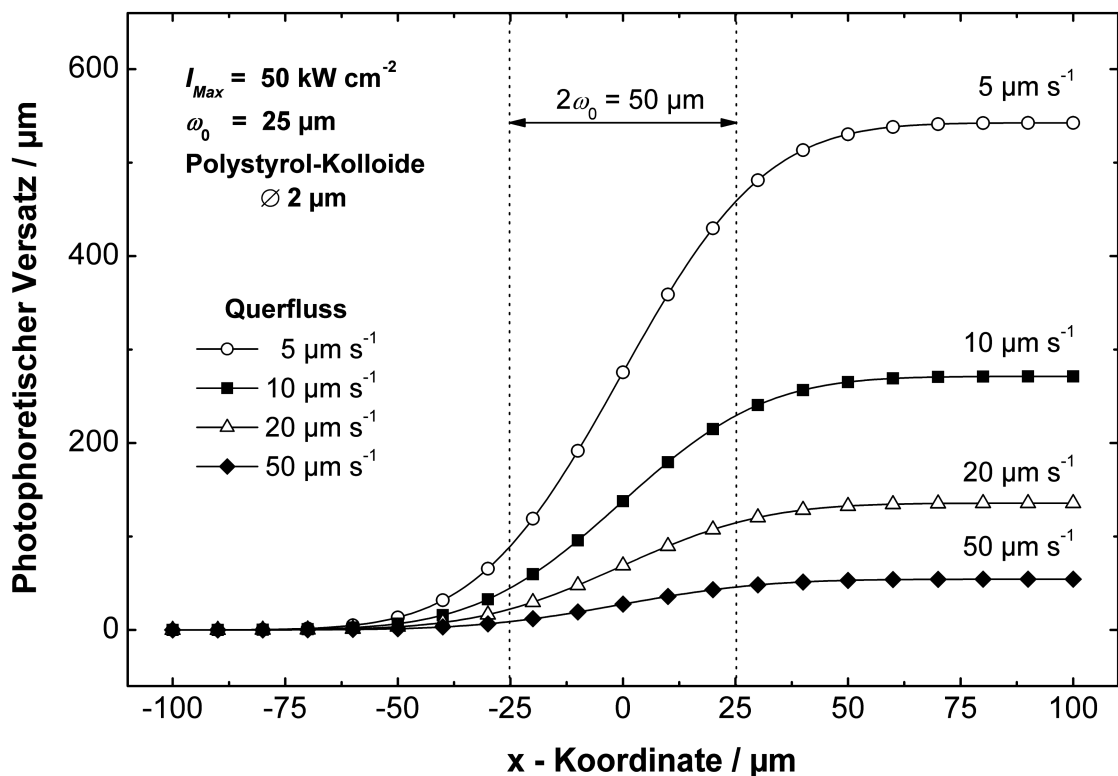


Abbildung 5.21: Berechnete Trajektorien in Abhängigkeit vom Querfluss für ein 2- μm -Polystyrolpartikel in einem Laserstrahl mit $50 \mu\text{m}$ Durchmesser.

Je höher der Querfluss, umso kleiner ist der resultierende photophoretische Versatz. Aus der Berechnung folgt, dass bei einem Querfluss von $10 \mu\text{m s}^{-1}$ für 2- μm -Polystyrolpartikel der photophoretische Versatz $270 \mu\text{m}$ beträgt. Die Strukturen einer Trennzelle sollten somit in diesem Bereich liegen. Strukturen dieser Größe lassen sich mittels verschiedener Techniken der Mikrostrukturierung erzeugen [239-241]. Weiterhin ist zu erkennen, dass mit der Einstel-

lung des Querflusses eine Möglichkeit geschaffen ist, um die Auflösung des Systems zu beeinflussen.

Ein weiterer Parameter, mit dem die Auflösung verändert werden kann, ist die Leistung des verwendeten Lasers. Der photophoretische Versatz wurde für die Laserleistungen 100 mW, 200 mW, 500 mW sowie 1000 mW berechnet, wobei die Strahltaile zu $\omega_0 = 25 \mu\text{m}$ angenommen wurde. Die berechneten Trajektorien sind in Abbildung 5.22 dargestellt.

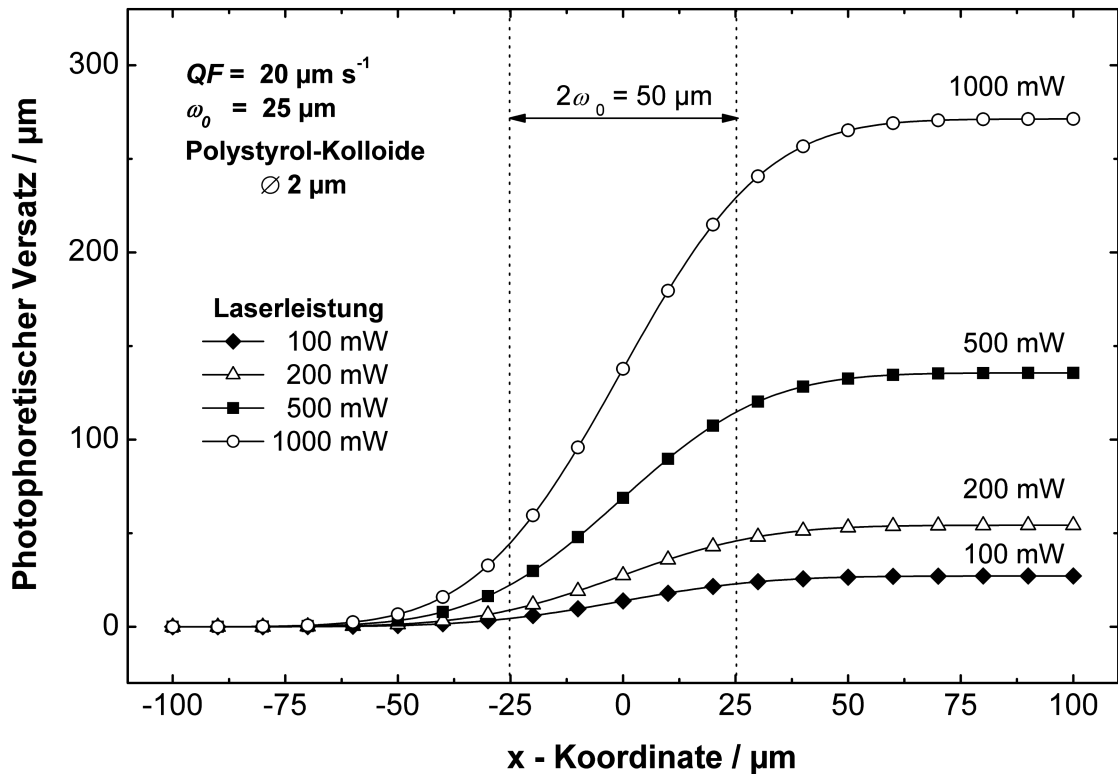


Abbildung 5.22: Berechnete Partikeltrajektorien bei verschiedenen Laserleistungen.

Erwartungsgemäß ist die photophoretische Distanz direkt proportional zur Laserleistung. Während bei einer Laserleistung von 100 mW eine photophoretische Distanz von $27 \mu\text{m}$ erreicht wird, resultiert für $P = 1000 \text{ mW}$ für den photophoretischen Versatz $d_{PP} = 270 \mu\text{m}$. Die Erhöhung der Laserleistung auf 1000 mW hat jedoch eine Erhöhung der Intensität auf $I_{Max} = 100 \text{ kW cm}^{-2}$ zur Folge. Wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, kann eine solch hohe Intensität bereits zur Schädigung von empfindlichen Proben führen.

5.4.3 Partikeleigenschaften

Im Folgenden werden die Trajektorien in Abhängigkeit vom Partikelradius und vom Brechungsindex des Partikels berechnet. Dabei wurde der Einfluss der Partikelgröße und des Brechungsindex von Partikeln aus Tabelle 5.7 quantifiziert. Die Berechnungen wurden mit Ausnahme der Partikeleigenschaften mit den Standardbedingungen entsprechend Tabelle 5.8 durchgeführt.

Bei der Berechnung der photophoretischen Geschwindigkeit ist darauf zu achten, dass die Näherung $a \ll \omega_0$ erfüllt ist. Bei einer Gaußschen Intensitätsverteilung mit $\omega_0 = 25 \mu\text{m}$ ist die Intensität bei einem Abstand von $2.5 \mu\text{m}$ vom Zentrum nur um 0.7% gegenüber dem Maximum in der Strahlmitte abgesunken. Diese Abweichungen wurden als vernachlässigbar angesehen. Gemäß der Beziehung aus Gleichung (3.26) wurde die Intensität als konstant über die Fläche des $5\text{-}\mu\text{m}$ -Partikels angenommen.

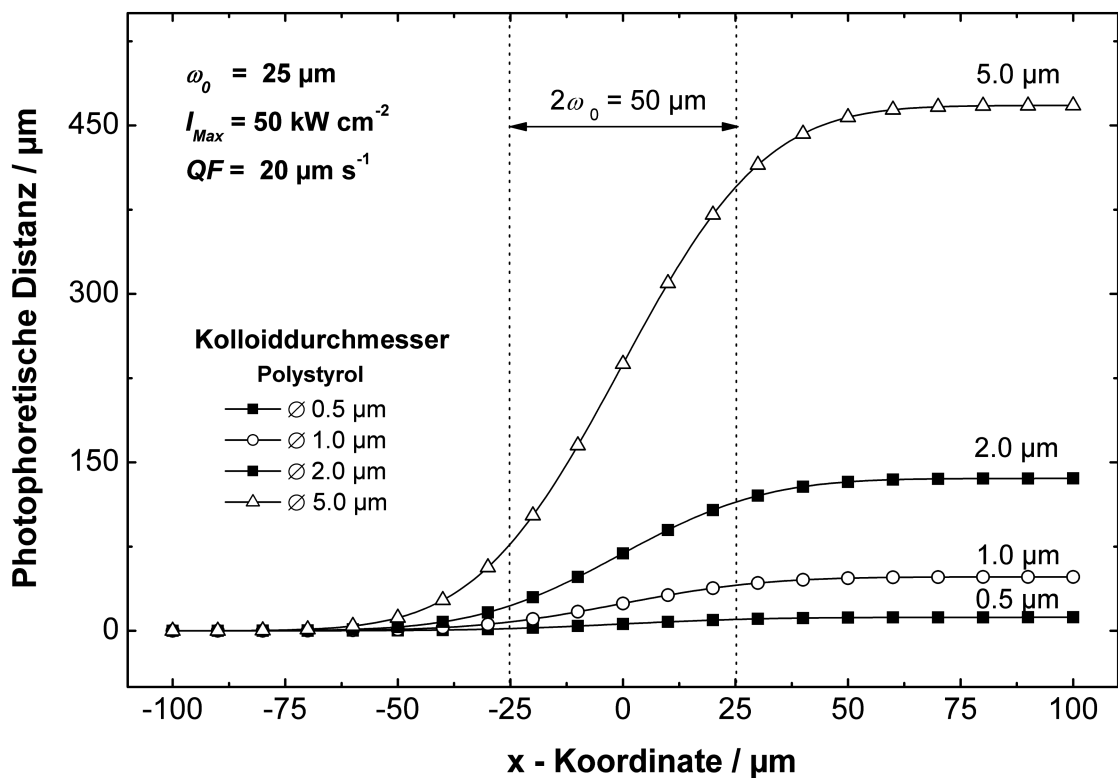


Abbildung 5.23: Berechnung des Retentionsabstandes bei einem Gaußförmigen Strahlprofil in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

Die Berechnung zeigt, dass der photophoretische Versatz mit dem Partikeldurchmesser und damit der photophoretischen Effizienz steigt. Der photophoretische Versatz eines Partikels mit dem Durchmesser von $0.5 \mu\text{m}$ beträgt nur $12 \mu\text{m}$, während ein $5.0\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel unter identischen Bedingungen eine Strecke von $470 \mu\text{m}$ zurücklegt.

Neben dem Partikeldurchmesser wurde der Einfluss des Brechungsindex auf die Trajektorien untersucht. Wie aus Gleichung (3.33) hervorgeht, ist die photophoretische Geschwindigkeit

eine Funktion der photophoretischen Effizienz Q . Der Zusammenhang zwischen Q und n_1 ist in Abschnitt 3.1.5 hergeleitet.

In Abbildung 5.24 sind für die Brechungsindizes $n_1 = 1.37, 1.42, 1.59$ und 1.68 die entsprechenden Trajektorien dargestellt. Wie in Tabelle 5.7 angegeben, wurden diese Brechungsindizes ausgewählt, um das Verhalten von Zellen und Bakterien ($n_1 = 1.37$) und tonartigen Substanzen ($n_1 = 1.42$) zu ermitteln. Da Wasser als Flüssigkeit eingesetzt wird, sind die Berechnungen auf der Grundlage der Brechzahl von Wasser $n_{H_2O} = 1.334$ [188] durchgeführt. Es ergeben sich Verläufe, die qualitativ denen der Berechnungen zur Partikelgröße entsprechen. Der photophoretische Versatz steigt mit dem Brechungsindex des Partikels an. Zusammenfassend wurde der berechnete photophoretische Versatz in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser a und vom Brechungsindex n_1 in Abbildung 5.25 dargestellt.

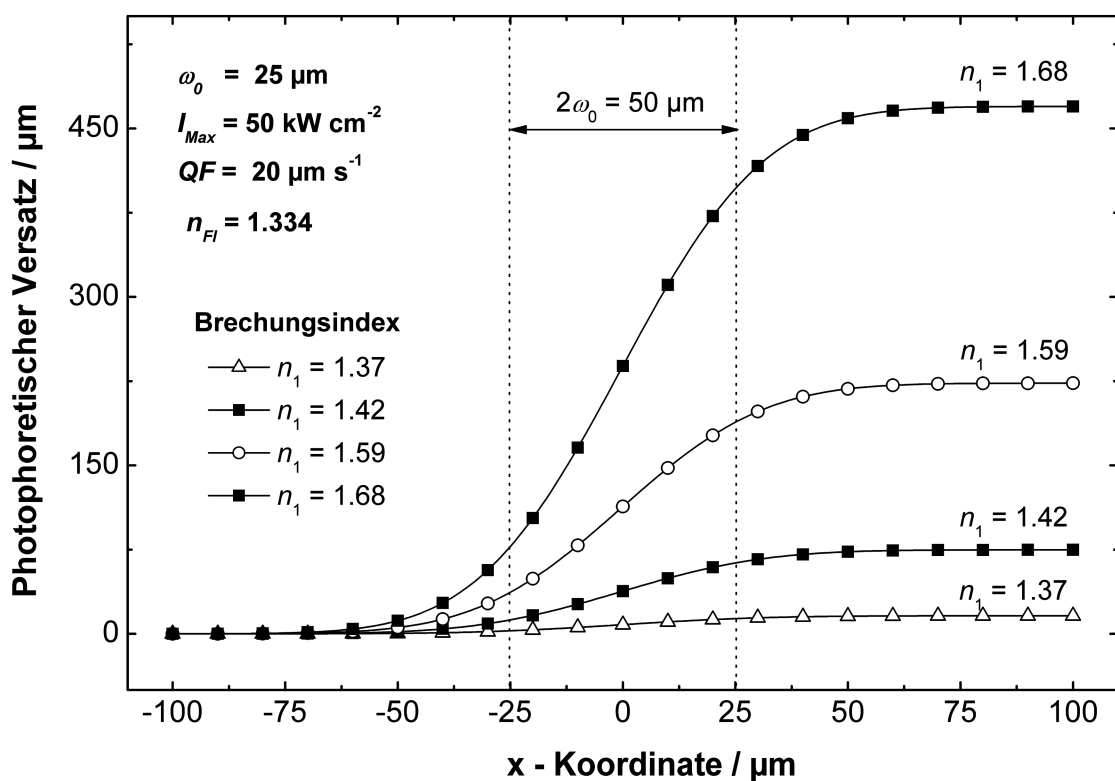


Abbildung 5.24: Trajektorien in Abhängigkeit vom Brechungsindex des Partikels.

Aus den Steigungen der Zusammenhänge zwischen photophoretischem Versatzes und Partikelgröße bzw. Brechungsindex kann die Auflösung für den photophoretischen Versatz abgeschätzt werden. Für die Partikeldurchmesser ergibt sich eine Auflösung von $d(d_{PP})/d(a) = 103 \mu\text{m}/\mu\text{m}$, für die Brechungsindizes $d(d_{PP})/d(n) = 1450 \mu\text{m}/\text{RIU}$. Das bedeutet, wenn sich die Partikelgröße um $0.2 \mu\text{m}$ ändert, vergrößert oder verkleinert sich d_{PP} entsprechend um $20 \mu\text{m}$. Für einen Anstieg des Brechungsindexinkrementes um $\Delta n_1 = 0.01$ ist eine Veränderung des Versatzes um etwa $15 \mu\text{m}$ zu erwarten.

Durch das Modell gelingt es, Trajektorien in einem Kreuzstromfeld zu berechnen. Ausgehend von der Ablenkung der Partikel durch einen Laserstrahl sind **Aussagen über intrinsische Partikeleigenschaften wie Brechungsindex und Partikelgröße** möglich.

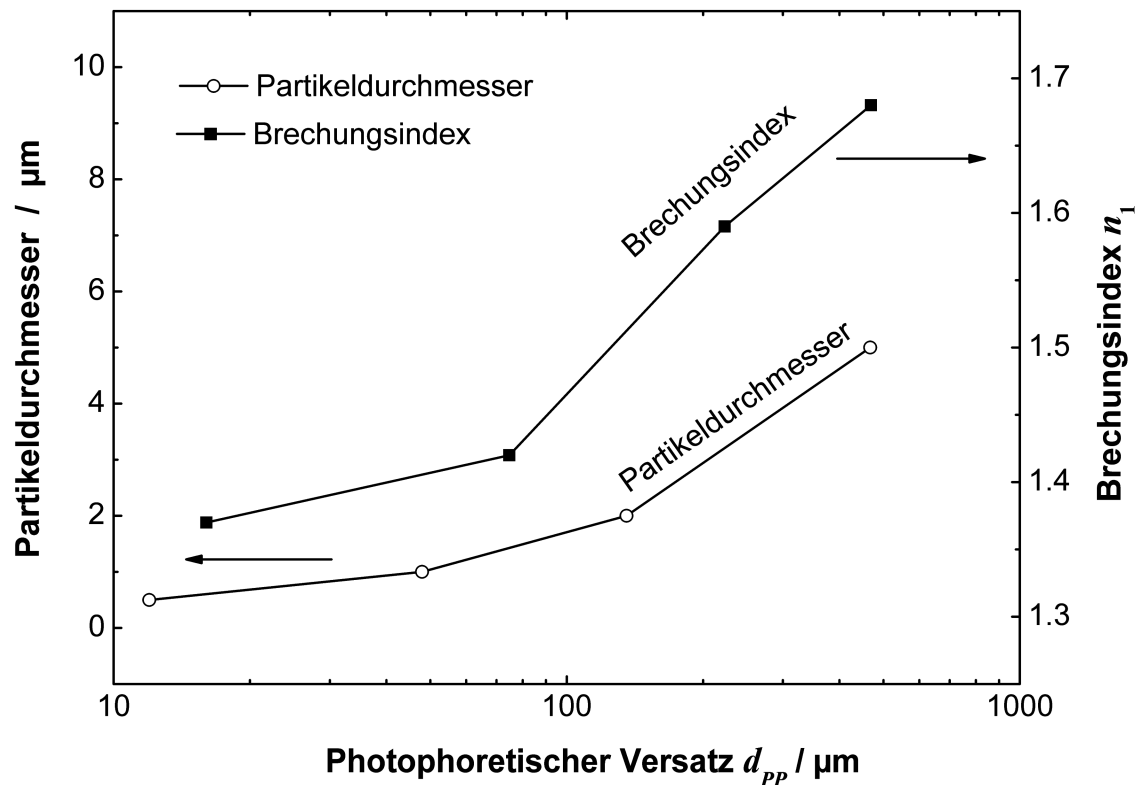


Abbildung 5.25: Abhängigkeit der photophoretischen Distanz von Durchmesser und Brechungsindex des Partikels.

5.4.4 Dimensionierung der Trennzelle

Aus den Berechnungen der Trajektorien und des photophoretischen Versatzes werden die Dimensionen zur Auslegung der Geometrie der Trennzelle abgeleitet. Das schematische Funktionsprinzip einer Flusszelle, die zur kontinuierlichen Separation von Kolloidmischungen eingesetzt werden soll, ist in Abbildung 5.26 dargestellt. In Kammer 1 befindet sich die Partikelmischung, die sich mit einem Fluss der Geschwindigkeit v_{F1} bewegt. Sobald sich Partikel in der Nähe des Strahls befinden, werden sie im Strahl zentriert und in Ausbreitungsrichtung (positive x -Richtung) bewegt. Der Versatz, den die Partikel in x -Richtung während ihrer Wechselwirkung mit dem Strahl erfahren, ist, wie oben gezeigt, sowohl von ω_0 , P und v_{F1} , als auch von den Partikeleigenschaften a und n_1 bestimmt. Partikel, die eine große Distanz zurücklegen können, gelangen schließlich durch eine Öffnung der Breite f und Länge e in der Trennwand in Kammer 2, die nur sauberes Wasser enthält. Über die Breite f der Öffnung wirkt nahezu kein Querfluss auf die Partikel, wenn angenommen wird, dass $v_{F11} = v_{F12}$.

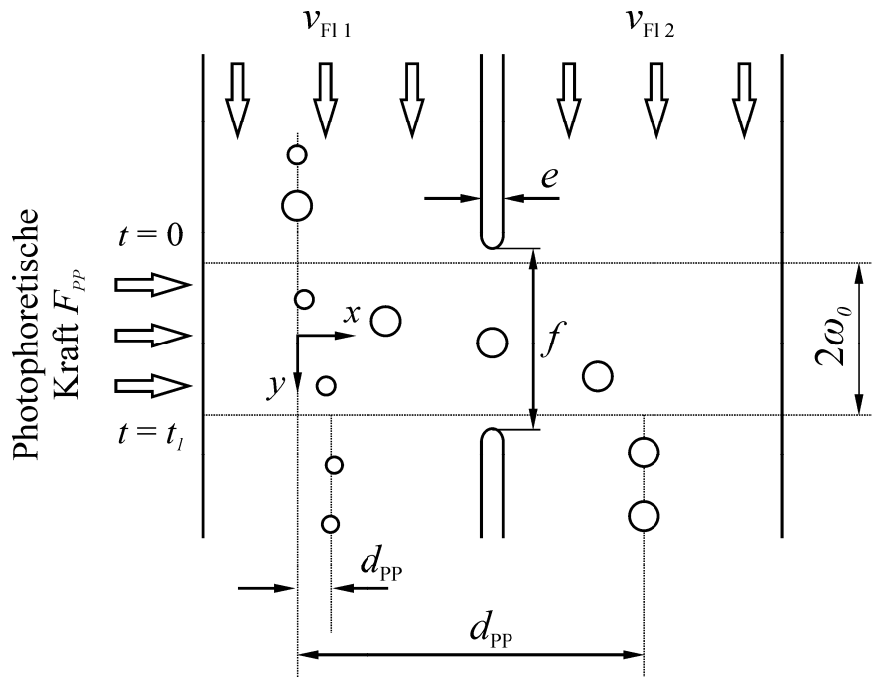


Abbildung 5.26: Grundlegendes Design der Partikelabtrennung, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde.

Der Querfluss soll ausgehend von den obig durchgeführten Berechnungen im Bereich zwischen $1 \mu\text{m s}^{-1}$ und $50 \mu\text{m s}^{-1}$ pulsationsfrei einstellbar sein. Gemäß der experimentellen Bedingungen wird der Querfluss entweder hydrodynamisch oder elektrophoretisch erzeugt (siehe Abschnitt 4.1.3). Für die elektrophoretische Erzeugung des Querflusses werden an den Stirnseiten des Fließkanals Elektroden eingebaut.

Die Dimensionierung der Breite der Öffnung stellt eine Kompromisslösung dar. Einerseits sollte die Öffnung mindestens so groß wie die Abmessungen des Laserstrahls sein, damit die Absorption von Laserstrahlung durch das Material der Trennwand nicht zu unerwünschter Konvektion führt. Andererseits darf die Abmessung nicht zu groß gewählt werden, um die unkontrollierte Migration von Partikeln von der Probenseite auf die Trennseite zu verhindern. Als Material für die Trennwand ist transparenter Kunststoff vorteilhaft. Die Verwendung von Glas hätte eine geringere Wärmeentwicklung durch Absorption der Laserstrahlung zur Folge, scheidet jedoch wegen der zu schlechten Bearbeitbarkeit aus. Alternativ zu CNC-Fräsen könnten für die Glasbearbeitung Mikrostrukturiertechniken wie z.B. Nass-Ätzen zum Einsatz kommen; beide Techniken standen im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

Bei der Dimensionierung der Öffnungslänge e muss die Laserstrahlgeometrie berücksichtigt werden. In Gleichung (3.12) ist der transversale Verlauf der Intensität beschrieben. Die Öffnungslänge muss in der Art angepasst werden, dass die photophoretische Geschwindigkeit eines abgetrennten Partikels groß genug ist, die Strecke e zu überwinden und genügend weit in die Kammer 2 gelangen kann.

Für die Abtrennung von $5\text{-}\mu\text{m}$ -Partikeln von $2\text{-}\mu\text{m}$ -Partikeln aus Polystyrol bei einem Fluss von $20 \mu\text{m s}^{-1}$ ergibt sich Folgendes: Der photophoretische Versatz von $2\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel beträgt $130 \mu\text{m}$. Sofern ein $2\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel weiter als $130 \mu\text{m}$ von der Trennwand entfernt ist, kann es nicht in die Öffnung gelangen, da es vorher den Strahl wieder verlässt. Ein $5\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel legt

im Strahl eine Distanz von mehr als 450 μm trotz Querstrom zurück. Um 5- μm -Partikel von 2- μm -Partikel zu trennen, muss demnach gewährleistet sein, dass sich alle Partikel in Kammer 1 mindestens 130 μm von der Trennwand entfernt befinden. Auf diese Weise können die 5- μm -Partikel die Distanz bis zur Trennöffnung zurücklegen, während Partikel mit dem Durchmesser von 2 μm in Kammer 1 zurückbleiben.

5.5 Konstruktion der Flusszellen

Auf dem Grundprinzip der photophoretischen Bewegung in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahles wurden verschiedene Flusszellen für die Charakterisierung bzw. Trennung von Partikeln mithilfe der Photophorese konstruiert. Alle Flusszellen erlauben kontinuierliche Messungen. Die im vorigen Abschnitt gewonnenen theoretischen Daten bildeten die Basis für die Auslegung der Flusszellen. In diesem Abschnitt wird der praktische Aufbau der Flusszellen sowohl für die Charakterisierung als auch für die Trennung der Partikel beschrieben.

5.5.1 Aufbau der Flusszelle zur Qualifizierung

Im Experiment war es notwendig, von drei Seiten optischen Zugang zur Flusszelle zu gewährleisten. Die Beobachtungsrichtung sollte dabei senkrecht zur Beleuchtung und zur Anregungsstrahlung sein. Die Flusszelle mit einer Länge von 26 mm in Flussrichtung und einem rechteckigen Querschnitt von 2.5 mm × 12.5 mm wurde komplett aus Quarzglasfenstern (Hellma GmbH & Co. KG, Müllheim) zusammengesetzt. Als Material wurde Quarzglas gewählt, was eine vernachlässigbare Absorption der transmittierten Laserstrahlung sowohl des Anregungs- wie auch des Beleuchtungslasers sicherstellt. Um eine Beeinträchtigung des Laserstrahles durch Streuung und Beugung so gering wie möglich zu halten, war eine hohe Güte der Glasfläche notwendig. Die verwendeten Gläser weisen eine Oberflächenrauigkeit von weniger als $\lambda/10$ auf. Für die Beobachtungsseite und Unterseite genügt ein ebenfalls 12.5 mm × 26 mm großes Glasplättchen aus BK7 mit nicht spezifizierter Oberflächengüte. Beide Enden der Flusszelle wurden mit einem Block verschlossen, der mit Anschlüssen für Kapillaren versehen war. Sowohl Aluminium als auch PVC eignen sich als Materialien für den Block. Die Eckstücke waren in der Weise gefertigt, dass die Zelle fixiert und problemlos im experimentellen Aufbau justiert werden kann. Die einzelnen Bauteile der Flusszelle sind in Abbildung 5.27 gezeigt.

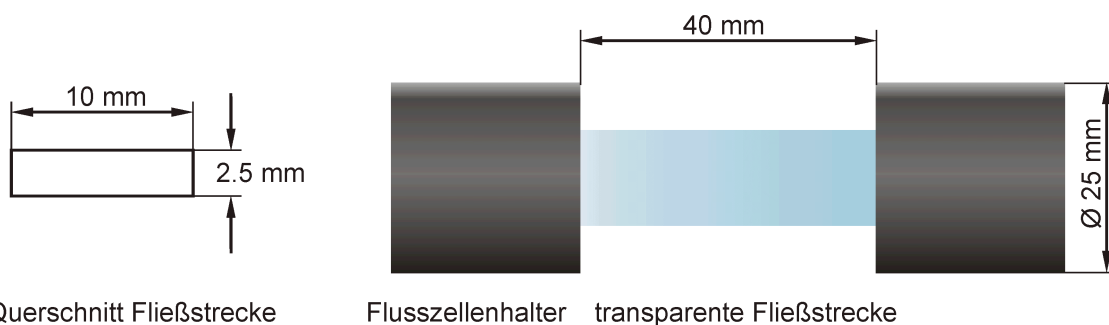


Abbildung 5.27: Schematische Darstellung der photophoretischen Zelle zur Partikelcharakterisierung.

Für die Ausbildung eines laminaren Flussprofils erwies sich eine flache Kanalstruktur als vorteilhaft. In Vorversuchen konnte mit Innenabmessungen von 10 mm × 10 mm kein stabiler, laminarer Fluss erzeugt werden. Durch sukzessive Verringerung der Kanalhöhe stellte sich eine Kanalhöhe von 2.5 mm als geeignet heraus. Eine weitere Verringerung der Kanalhöhe war aufgrund des Laserstrahldurchmessers nicht möglich.

Der Durchfluss erfolgt durch die Fließstrecke senkrecht zum Laserstrahl. Die Strömung in der Zelle lässt sich mit der Reynolds-Zahl charakterisieren:

$$Re = \frac{v_{Fl} l \rho}{\eta} \quad (5.11)$$

Hier ist v_{Fl} die Strömungsgeschwindigkeit und l die charakteristische Abmessung der durchströmten Zelle. In die Berechnung gehen darüber hinaus die Dichte ρ und die Viskosität η der Flüssigkeit mit ein. Gemäß der Ähnlichkeitstheorie erfolgt in Röhren der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung bei einer Reynolds-Zahl von etwa 2500. Die charakteristische Abmessung ist die Breite der Fließstrecke und beträgt 10 mm. Demzufolge liegt die Reynolds-Zahl bei Geschwindigkeiten $< 250 \text{ mm s}^{-1}$ unter 2500. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die photophoretische Durchflusszelle bei Volumenströmen unter 250 mm s^{-1} laminar durchströmt wird.

Die Flusszelle ist in Abbildung 5.28 zu sehen. Die transparente Fließstrecke wird von zwei Endstücken aus schwarzem PVC gehalten (A). Die 0.5 mm große Bohrung des Zulaufs bzw. des Ablaufs ist im Detail (B) zu erkennen. Die Kapillaren werden mit Verschraubungen dicht mit der Zelle verbunden (C).

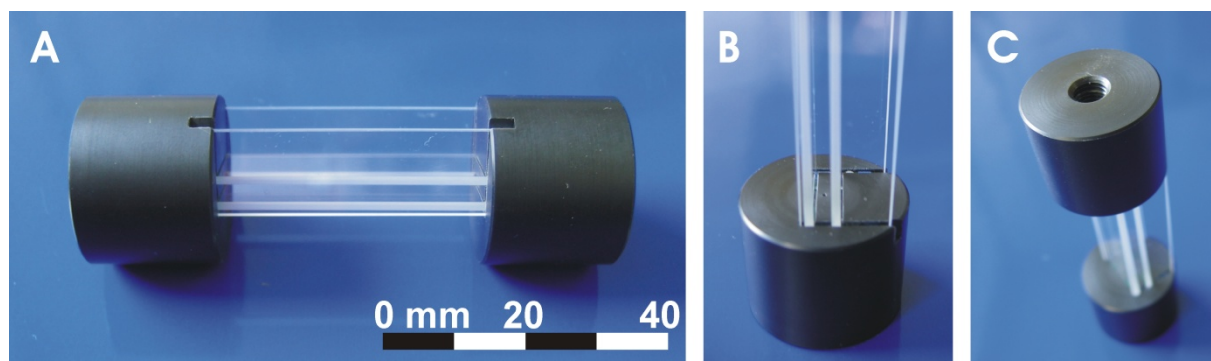


Abbildung 5.28: Foto der Flusszelle zur Charakterisierung (A) sowie Details zur Einlassöffnung (B) und zum Anschluss der Kapillaren (C).

5.5.2 Aufbau der Flusszelle zur Trennung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzte photophoretische Flusszelle zur Partikel-trennung ist schematisch in Abbildung 5.29 dargestellt. In die Flusszelle eingearbeitet sind zwei Kammern, die über eine kleine Öffnung miteinander verbunden sind.

Bei der Kammerform wurde darauf geachtet, dass sich ein laminarer Fluss einstellen kann. Die Kammerecken wurden daher mit Radien versehen. Die Abmessungen der Kammern beträgt jeweils $20 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ bei einer Kammerhöhe von 2 mm. Daraus resultieren Kammer-volumina von jeweils rund $240 \text{ }\mu\text{L}$. Für die photophoretische Trennung muss sowohl im Be-reich des Zu- und Ablaufs, wie auch im Fließbereich laminare Strömung sichergestellt wer-den.

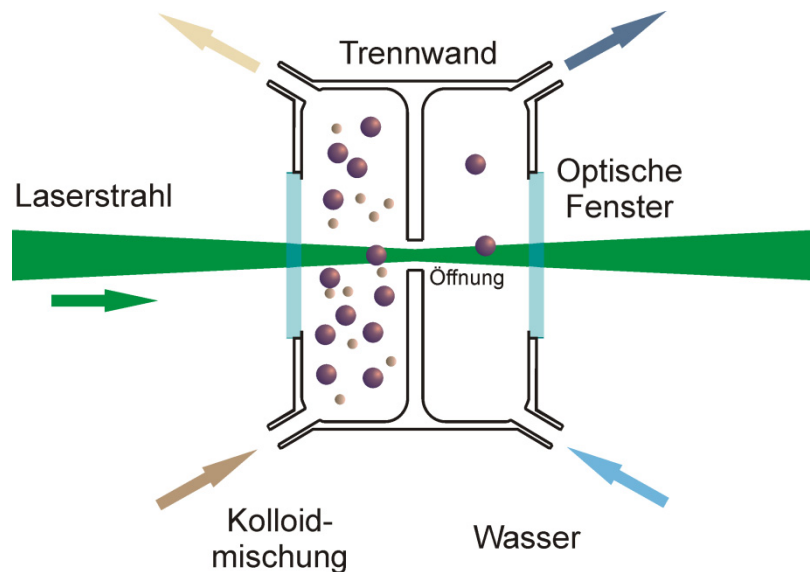


Abbildung 5.29: Schematische Darstellung der photophoretischen Trennzelle.

Analog zur Überprüfung der laminaren Bedingungen gemäß Abschnitt 5.5.1 erfolgt die Berechnung der maximalen Fließgeschwindigkeit für laminare Fließbedingungen ausgehend von einer Reynoldszahl $Re < 2500$. Die charakteristische Abmessung war die Breite des Fließkanals und beträgt 6 mm. Daher kann bei Fließgeschwindigkeiten von $< 417 \text{ mm s}^{-1}$ von einer laminaren Strömung ausgegangen werden. Im praktischen Betrieb jedoch wurden weit niedrigere Geschwindigkeiten gewählt, da der Strahl aus den Kapillaren mit einem Durchmesser von $200 \mu\text{m}$ erhebliche Verwirbelungen im Strömungsfeld verursachte. Dies stellt aber keine Einschränkung dar, denn für die photophoretische Trennung liegt die Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich von etwa $20 \mu\text{m s}^{-1}$.

Auswahl der Materialien

Der Grundkörper der photophoretischen Flusszelle wurde aus transparentem Acrylglas gefertigt. Der Vorteil liegt in der visuellen Überprüfung auf Blasen in den Kammern. Acrylglas weist zudem eine gute Benetzbarkeit mit Wasser auf, was die blasenfreie Befüllung gegenüber anderen Materialien erleichtert. Durch CNC-Fräsen können die gewünschten Strukturen mit Abmessungen von mehreren Hundert Mikrometern problemlos gefertigt werden.

Der optische Zugang für den Anregungslaser wird durch zwei gegenüberliegende runde Quarzglasfenster mit einem Durchmesser von $\varnothing 10 \text{ mm}$ ermöglicht. Für das Glasfenster auf der Beobachtungsseite wird eine $12.2 \times 20 \text{ mm}^2$ große Platte aus BK7 verwendet.

Das Fließverhalten des Klebers soll das Kleben von engen Spalten ermöglichen. Er soll eine gute Benetzbarkeit von Glas und Acrylglas aufweisen, um diese Materialien blasenfrei miteinander zu verkleben. Um eine lange Lebensdauer der Zelle zu gewährleisten, soll der Kleber eine sehr gute Wasserbeständigkeit aufweisen.

Fertigungsschritte der Flusszelle

1. Fertigen des Grundkörpers der Flusszelle

Aus einem Acrylglasblock wird nach Plan die 40 mm × 40 mm große Flusszelle aus einem Stück gefertigt. Nach der Einstellung der Außenmaße folgen die Ausfräsungen der Kammern, die Klebeflächen für die optischen Fenster. Anschließend erfolgt das Bohren der Kapillarleitungen. Der wichtigste Schritt ist das Anbringen des Trennspaltes. Durch ein Sägeblatt oder einen dünnen Bohrer wird eine genau definierte Öffnung erzeugt, welche später die beiden Kammern miteinander verbindet. Mit einem Mikroskop werden abschließend die Form und die Breite der Öffnung vermessen. Abbildung 5.30 zeigt den gefertigten Grundkörper und im Detail die mit einem Sägeblatt ($d = 0.10$ mm) gefertigte Öffnung.

2. Polieren und Reinigen

Die Bearbeitung mit einem Fräser alleine erzeugt raue Oberflächen, die milchig-transparent erscheinen. Durch Polieren erhalten die Flusszellen ihr hochtransparentes Aussehen. Die Zellen wurden mit einer Politursuspension per Hand poliert.

Aufgrund des verwendeten Schmiermittels beim CNC-Fräsen und der Politursuspension ist die Zelle nach dem Fertigungsprozess stark verunreinigt. Die Zelle wurde mit Spülmittellösung gereinigt, gefolgt von einem Bad in klarem Wasser. Die Reinigungsabfolge wurden mehrmals wiederholt. Nach dem Reinigen wurde die Zelle getrocknet.

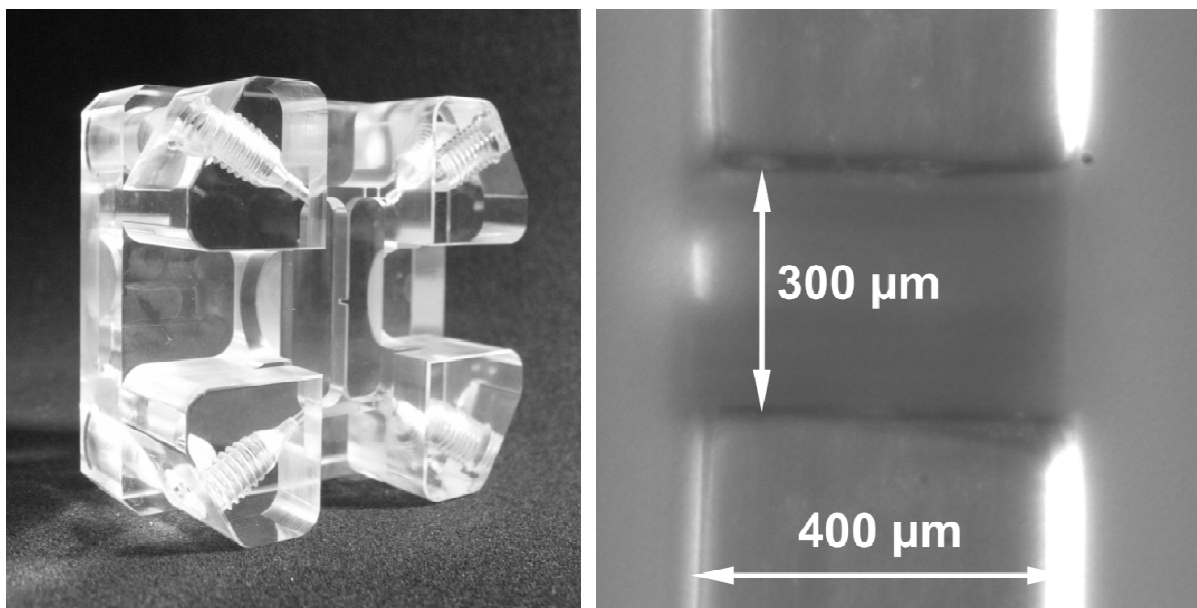


Abbildung 5.30: Polierter Grundkörper der Flusszelle aus transparentem Acrylglas (links). Detailansicht der die beiden Kammern verbindenden Öffnung (rechts).

4. Einsetzen der optischen Gläser

Für eine optimale Klebung muss die Zelle vollständig trocken und staubfrei sein. Die runden Quarzfenster werden plan zur dafür vorgesehenen Klebefläche eingeklebt.

5. Einbau der Elektroden

Zunächst wurden in die dafür vorgesehenen Bohrungen mit $\varnothing 0.25$ mm abisolierter Kupferdraht $\varnothing 0.18$ mm eingezogen und anschließend verklebt (Abbildung 5.31a). Als Elektrodenmaterial wurde vergoldetes Messing verwendet. Dazu wurden Messingplättchen mit einem Lochessen $\varnothing 2$ mm aus einer Messingfolie ($d = 0.15$ mm) ausgestanzt. Die Messingplättchen wurden anschließend zwischen zwei ebenen Edelstahlplatten flachgedrückt (Abbildung 5.31b), dann im Acetonbad entfettet und schließlich getrocknet. In einer Sputteranlage wurden die Messingplättchen einseitig mit einer $10\ \mu\text{m}$ dicken Goldschicht versehen. Die vergoldeten Messingplättchen wurden mit einem leitfähigen Zweikomponentenkleber auf Epoxidharzbasis auf die bereits eingeklebten abisolierten Drähte fixiert (Abbildung 5.31c). Nach Aushärten des Klebers (5 h, Raumtemperatur) wurde die Leitfähigkeit der Elektroden überprüft.

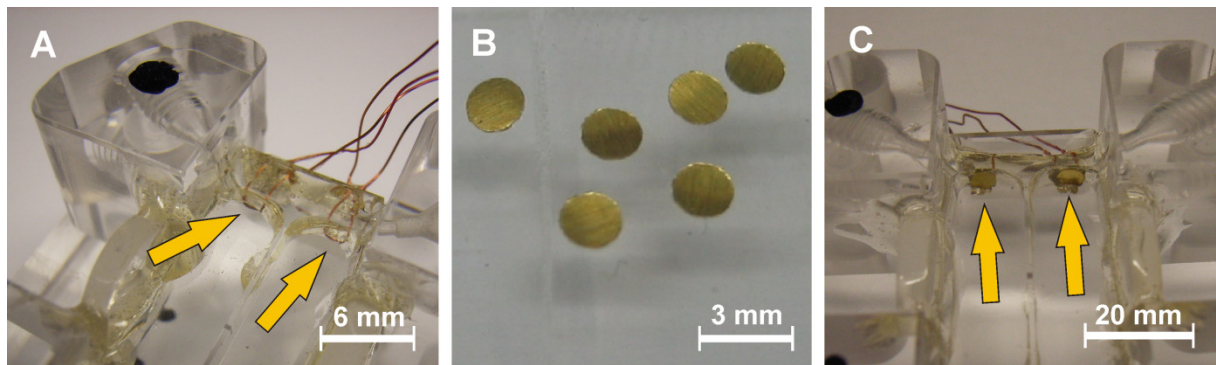


Abbildung 5.31: Details der Elektrodenfertigung. Auf die blanken Drähte (A) werden vergoldete Messingplättchen (B) mittels eines leitfähigen Epoxidklebers geklebt (C).

6. Einkleben des Deckels

Die Beobachtungsseite der Flusszelle wurde mit einem $12 \times 20\ \text{mm}^2$ großen Plättchen aus BK7 verschlossen. Das Plättchen wurde mit dem schnell aushärtenden Epoxidkleber dicht verklebt.

7. Dichtigkeitstest

Nach dem vollständigen Aushärten des Epoxidklebers (12 h, Raumtemperatur) wurde die Zelle auf Dichtigkeit geprüft. Dazu wurde die Zelle manuell mittels einer Spritze mit Wasser befüllt. Durch Erzeugen eines leichten Überdruckes von Hand wurde die Zelle auf undichte Stellen überprüft und gegebenenfalls nachgebessert.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Komponenten photophoretischer Systeme

6.1.1 HeNe-Laser

Nach einer Aufwärmphase von 2 h beträgt die Ausgangsleistung des HeNe-Lasers ($\lambda = 633 \text{ nm}$) $46.5 \pm 0.6 \text{ mW}$. Mithilfe eines Strahlprofilometers wurden Intensitätsverteilungen des Laserstrahls gemessen, aus denen der mittlere Strahlradius und die maximale Intensität im Zentrum des Strahls ermittelt wurden. Der Aufbau, mit dem das Strahlprofil des Lasers charakterisiert wurde, ist in Abschnitt 4.1.1 beschrieben. Der mittlere Strahlradius des unkollierten Strahles beträgt 1.13 mm , die maximale Intensität hat einen Wert von 2.34 W cm^{-2} . Der Strahl des HeNe-Lasers wurde mit einer Linse der Brennweite $f' = 40 \text{ mm}$ fokussiert. In Abbildung 6.1 ist ein 20-fach vergrößertes Strahlprofil im Fokus dargestellt, das aus der Mittelung von fünf Einzelmessungen berechnet wurde. Das Zentrum der TEM_{00} -Mode ist mit einem weißen Kreis gekennzeichnet.

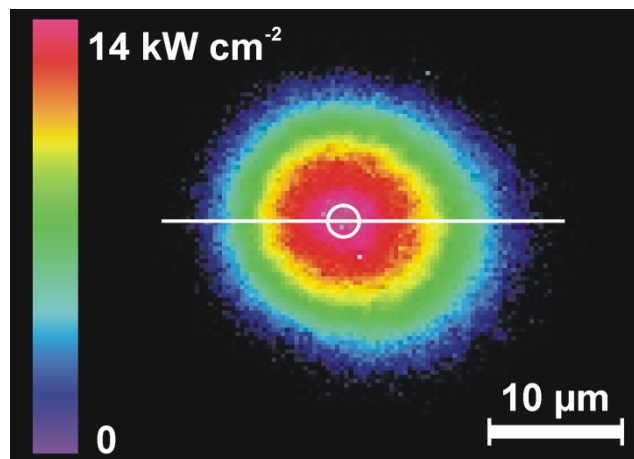


Abbildung 6.1: Strahlprofil im Fokus des mit einer Linse ($f' = 40 \text{ mm}$) fokussierten Strahls des HeNe-Lasers.

Der Querschnitt der Intensitätsverteilung aus Abbildung 6.1 durch den Fokus entlang der weißen Linie ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Aus der radialen Intensitätsverteilung im Fokus wurde die maximale Intensität im Zentrum $I_{Max} = 14.0 \text{ kW cm}^{-2}$ und die Strahltaile $\omega_0 = 11.05 \text{ μm}$ bestimmt.

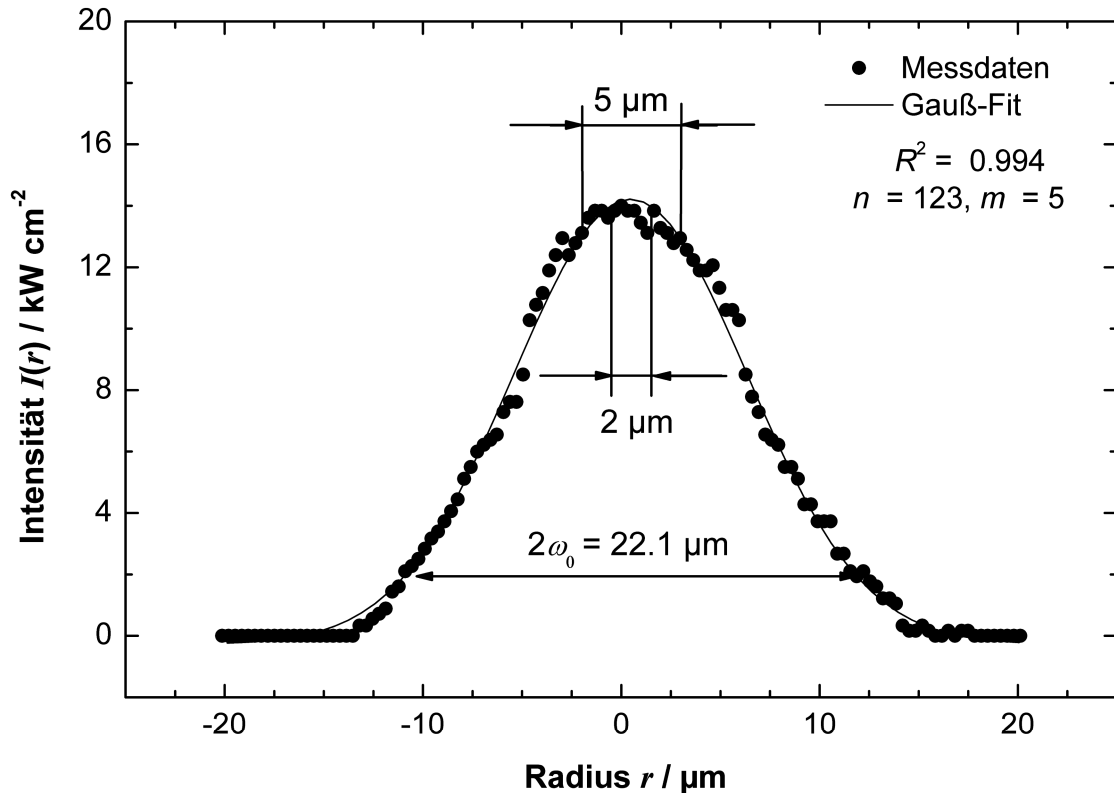


Abbildung 6.2: Intensitätsverlauf des mit einer Linse ($f = 40$ mm) fokussierten Strahles des HeNe-Lasers im Fokus.

Durch nichtlineare Regression wurde eine Gaußfunktion der Form

$$I(r) = I_{\text{Max}} \exp\left[-\frac{r - r_0}{2\omega_0}\right]^2 \quad (6.1)$$

an die Messdaten angenähert. Das Bestimmtheitsmaß beträgt $R^2 = 0.993$ ($n = 123$, $m = 5$). Wie die Anpassung der Gaußfunktion an die Messwerte der Intensitätsverteilung zeigt, emittiert der HeNe-Laser einen Strahl mit nahezu idealer TEM₀₀-Mode. Zum Vergleich sind die Größen von Partikeln der Durchmesser von 2 μm und 5 μm eingezeichnet. Die Intensität am Ort $r = 1$ μm ist nur um 2.4 % gegenüber I_{Max} abgefallen, während bei $r = 2.5$ μm die Intensität $I(r)$ bereits 9.6 % geringer als I_{Max} ist. Die Intensität über eine Fläche eines Partikels mit einem Radius von $r = 2.5$ μm kann demnach nicht als konstant angesehen werden. Die auf einem Partikel deponierte Leistung P_{eff} wird daher durch numerische Integration der Intensitätsverteilung gemäß Gleichung (3.24) bestimmt. Abbildung 6.3 zeigt das Ergebnis der Berechnung der effektiven Leistung auf eine kreisförmige Fläche mit dem Radius r , die konzentrisch zum Strahlprofil aus Abbildung 6.1 ausgerichtet ist. Wenn der Radius der Fläche größer als der Strahlradius wird, erreicht die effektive Leistung die Laserleistung von 27 mW. Für kleine Radien $r \ll \omega_0$ kann die effektive Leistung durch die Annäherung $I(r) \approx I_{\text{Max}}$ mit Gleichung (3.26) berechnet werden. Für die Berechnung von P_{eff} unter Verwendung der Näherung ergibt sich für Partikelradien $r < 1$ μm ein Fehler von weniger als 9.6 %.

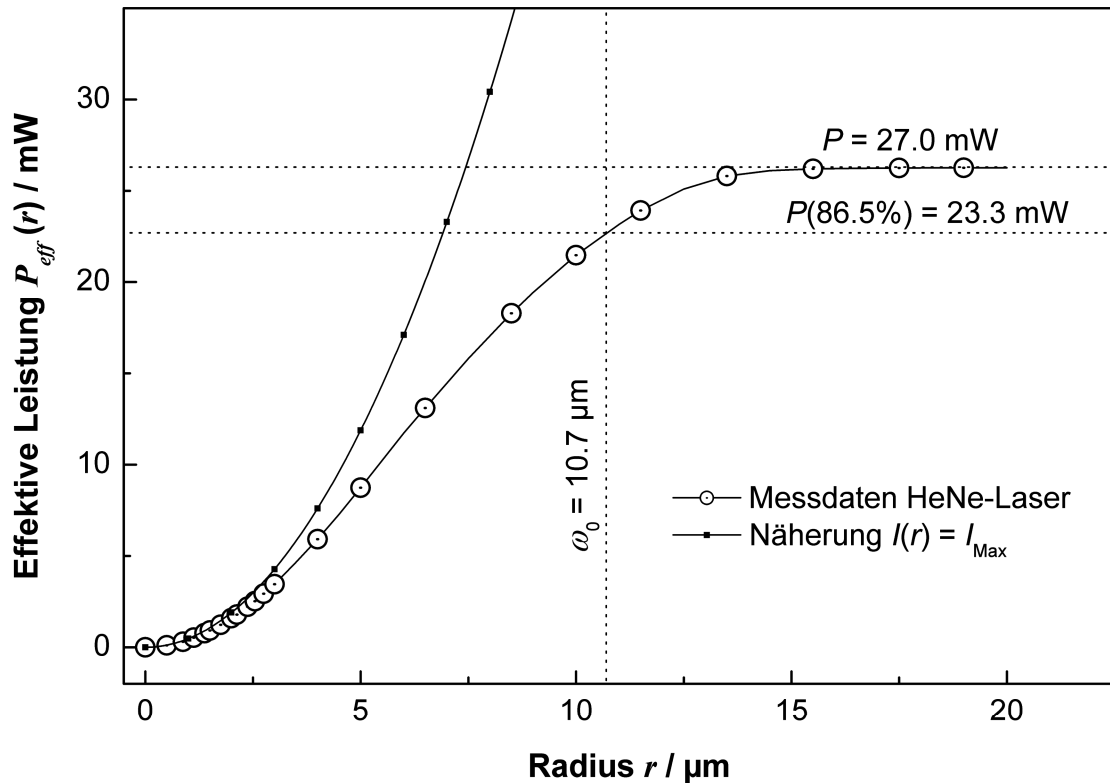


Abbildung 6.3: Effektive Leistung, die auf eine kreisförmige Fläche mit dem Radius r wirkt, berechnet aus dem Strahlprofil aus Abbildung 6.1 (Kreise) bzw. durch Näherung die $I(r) = I_{\text{Max}}$ (kleine Quadrate).

Die Kenntnis der deponierten Leistung ermöglicht die Berechnung der photophoretischen Effizienz Q aus den experimentell bestimmten photophoretischen Geschwindigkeiten gemäß Gleichung (3.33). Zur Bestimmung von Partikeleigenschaften ist für eine exakte Bestimmung der Partikelparameter die genaue Kenntnis der deponierten effektiven Leistung notwendig. Wenn die Größe eines Partikels etwa den Abmessungen des Laserstrahls entspricht, d.h. $a \approx \omega_0$, sollte die Bestimmung der effektiven Leistung anhand des Strahlprofils erfolgen, um zu große Abweichungen bei der Bestimmung der photophoretischen Effizienz zu vermeiden. Abbildung 6.4 zeigt den Verlauf des Strahlradius $\omega(x)$ entlang der Strahlachse. In einem Bereich von $x = \pm 800 \mu\text{m}$ um den Fokus wurden im Abstand von $50 \mu\text{m}$ jeweils drei Strahlprofile gemessen. Aus den Strahlprofilen wurde $\omega(x)$ als Mittelwert aus drei Messungen berechnet. Im Fokus beträgt der Strahldurchmesser $2\omega_0 = 22.1 \mu\text{m}$ und vergrößert sich bei einem Abstand von $x = \pm 350 \mu\text{m}$ auf $24 \mu\text{m}$. Anhand Gleichung (3.10) wurde der theoretische Verlauf des Laserstrahlradius mit den Werten $P = 45 \text{ mW}$, $\omega_0 = 11.05 \mu\text{m}$ und $\lambda = 633 \text{ nm}$ berechnet. In Abbildung 6.4 sind die Ergebnisse der Berechnung für $M^2 = 1$ (ideal Gaußförmige Intensitätsverteilung) und $M^2 = 1.1$ eingezeichnet. Die Ergebnisse der Berechnung zeigen sich konsistent mit den experimentellen Daten, wenn für die Beugungsmaßzahl $M^2 = 1.1$ angenommen wird. Die Beugungsmaßzahl realer Systeme ist immer $M^2 > 1$.

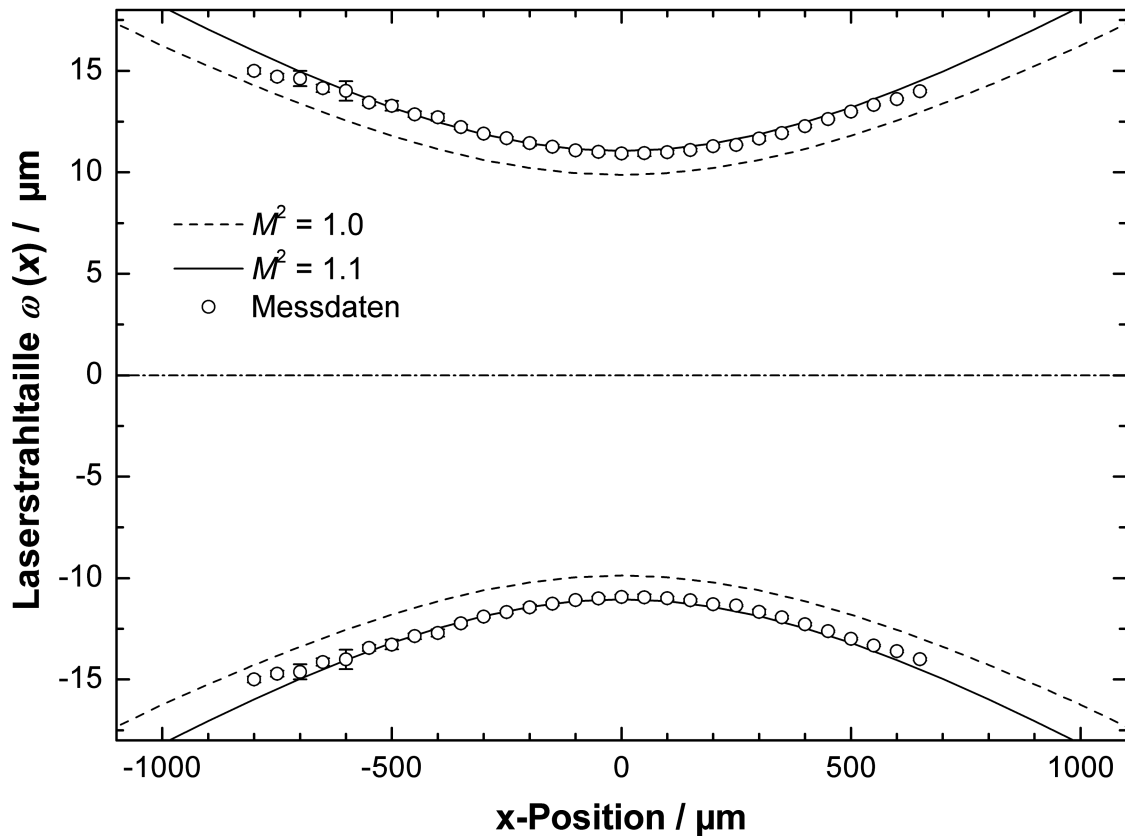


Abbildung 6.4: Verlauf der Strahltaile $\omega(x)$ in einem Bereich $\pm 800 \mu\text{m}$ um den Fokus.

Der transversale Verlauf der maximalen Intensität wurde über einen Bereich von $\pm 800 \mu\text{m}$ um den Fokus aus den Strahlprofilen bestimmt und ist in Abbildung 6.5 dargestellt. In einer Entfernung von $x = 350 \mu\text{m}$ vom Fokus ergibt sich ein Abfall der Intensität um 25 % gegenüber I_{Max} . Der theoretische Intensitätsverlauf $I_{\text{Max}}(x)$ für eine Strahltaile $\omega_0 = 11.05 \mu\text{m}$ und eine Laserleistung von $P = 27 \text{ mW}$ wurde gemäß Gleichung (3.12) berechnet. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abbildung 6.5 eingezeichnet. Die berechneten Werte zeigen sich konsistent mit den Messwerten. Die Asymmetrie der Messwerte ist auf die Meßgenauigkeit des experimentellen Aufbaus zurückzuführen.

In Abschnitt 3.1.5 wurde die photophoretische Effizienz in Abhängigkeit vom Brechungsindex mit Hilfe der Näherung der geometrischen Optik berechnet. Dabei ist die Polarisation des Lichts zu berücksichtigen. Durch zwei Polarisatoren, deren Winkel zueinander verstellt werden kann, wurde die Polarisation des Laserstrahles des HeNe-Lasers bestimmt. In Abbildung 6.6 sind die sich ergebenden Werte der Transmission für Winkel $0^\circ < \alpha < 360^\circ$ aufgetragen. Wenn beide Polarisatoren parallel zueinander stehen, ist die Transmission maximal. Aus dem Verlauf der Transmission

$$T(\alpha) \propto \cos^2 \alpha \quad (6.2)$$

in Abhängigkeit vom Winkel α , mit dem die Polarisatoren zueinander stehen, folgt eine lineare Polarisation des HeNe-Lasers [178].

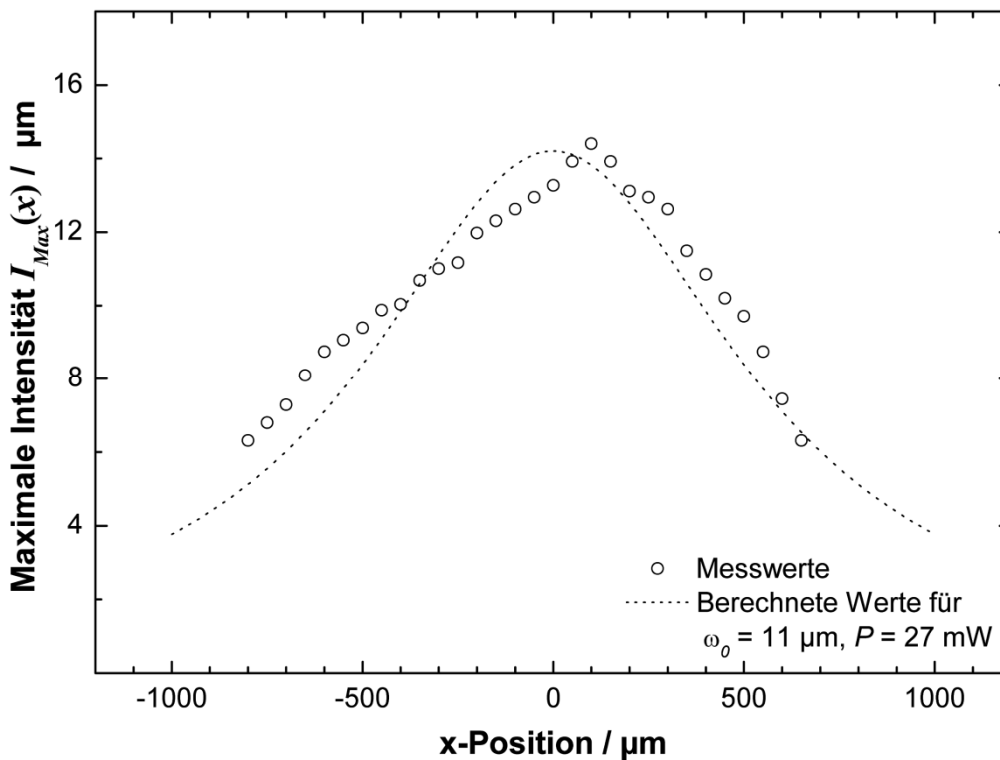


Abbildung 6.5: Verlauf der maximalen Intensität in Abhängigkeit von der x-Position um den Fokus.

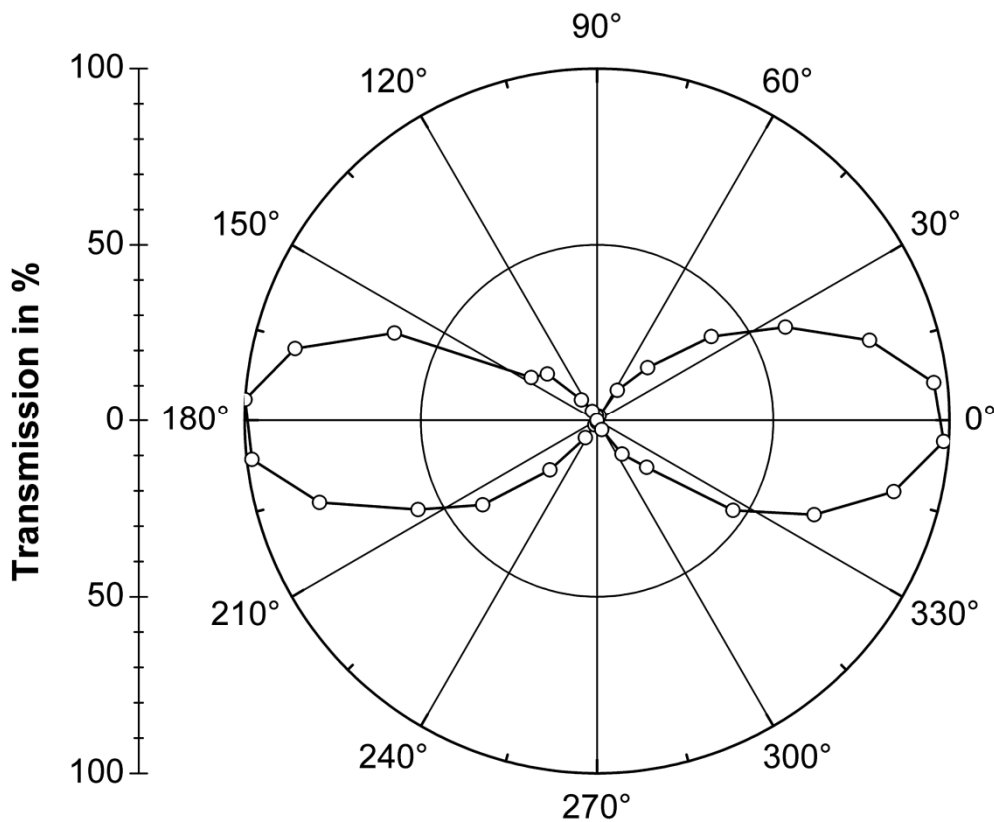


Abbildung 6.6: Transmission in Abhängigkeit der Winkelstellung zweier Polarisatoren zueinander zur Bestimmung der Polarisation des HeNe-Lasers.

6.1.2 Nd:YAG-Laser

Neben dem HeNe-Laser wurde ein diodengepumpter, frequenzverdoppelter cw-Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) mit einer Ausgangsleistung von 1.2 W eingesetzt. Mithilfe von zwei 90° -Umlenkspiegeln wird der Laserstrahl parallel zur optischen Platte und senkrecht zur Flusszelle ausgerichtet. Der Laserstrahl wurde mit einer Linse ($f' = 60 \text{ mm}$) fokussiert. Bei der Messung des Strahlprofils und den Berechnungen der Strahlparameter des Nd:YAG-Lasers wurde analog der in Abschnitt 6.1.1 beschriebenen Verfahren für den HeNe-Laser vorgegangen. In Abbildung 6.7 ist das Strahlprofil des Nd:YAG-Lasers dargestellt, das annähernd TEM₀₀-Mode aufweist.

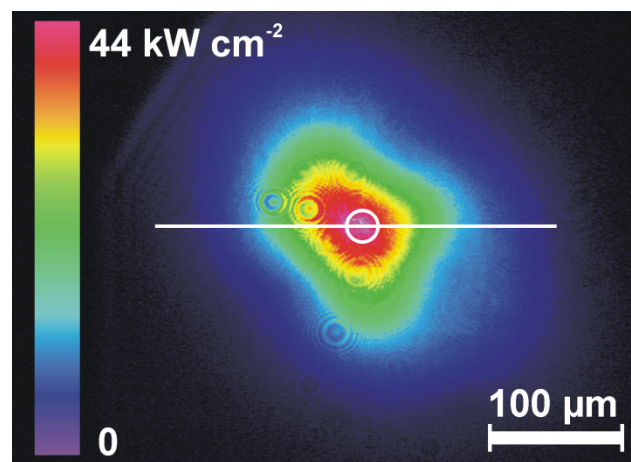


Abbildung 6.7: Strahlprofil des mit einer Linse $f' = 60 \text{ mm}$ fokussierten Strahles des Nd:YAG-Lasers im Fokus.

Der weiße Kreis kennzeichnet den Flächenschwerpunkt des Strahlprofils. In Abbildung 6.8 ist der Querschnitt der Laserstrahlintensität des Nd:YAG-Lasers wiedergegeben, das aus dem Strahlprofil von Abbildung 6.7 entlang der horizontalen weißen Linie entnommen wurde. Die maximale Intensität beträgt 44.0 kW cm^{-2} , und ist damit um das Dreifache höher als diejenige des HeNe-Lasers.

An die Messdaten der Intensitätsverteilung wurde durch nichtlineare Regression eine Gaußfunktion gemäß Gleichung (6.1) angenähert. Im Vergleich mit der angenäherten Gaußfunktion weist die gemessene Intensitätsverteilung mit 44.0 kW cm^{-2} eine deutlich höhere Intensität im Strahlmittelpunkt auf. Die durch die Regressionsfunktion bestimmte Laserstrahltaile ist mit $64 \mu\text{m}$ schmaler als die durch die Messdaten erhaltene Breite von $75 \mu\text{m}$.

Abbildung 6.9 zeigt das Ergebnis der Berechnung der auf eine Fläche $A(r)$ wirkenden effektiven Leistung. Die Berechnung der effektiven Leistung erfolgte dabei durch numerische Integration gemäß Gleichung (3.24).

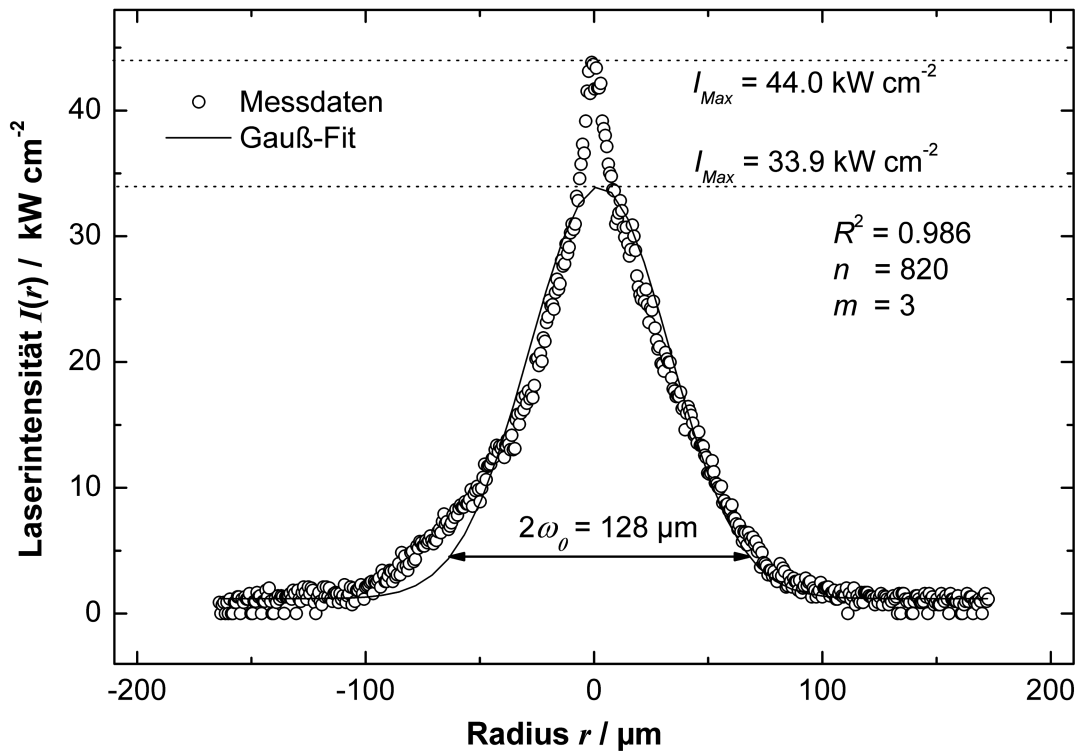


Abbildung 6.8: Horizontaler Verlauf der Intensität des Nd:YAG-Lasers im Fokus ($f^* = 60$ mm).

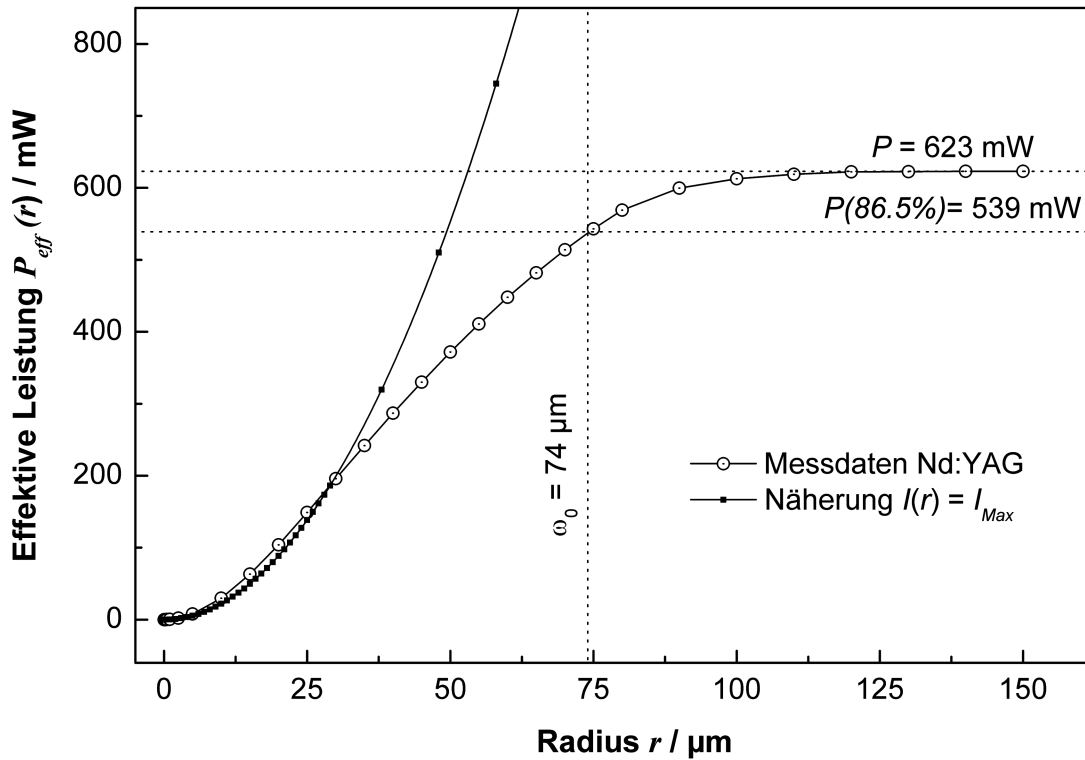


Abbildung 6.9: Effektiv wirkende Leistung P_{eff} auf eine Fläche A mit dem Radius r bei Verwendung des Nd:YAG-Lasers.

Für Radien $r \ll \omega_0$ zeigt sich Konsistenz der Näherung mit den Messdaten. Der Radius, bei dem auf die Fläche 86.5 % der Laserleistung deponiert werden, entspricht der Strahltaille. Für den Nd:YAG-Laser beträgt die durch Integration des Strahlprofils bestimmte Strahltaille $74 \mu\text{m}$ und stimmt gut mit der aus dem horizontalen Verlauf bestimmten Strahltaille von $75 \mu\text{m}$ überein. Für Radien $r < 25 \mu\text{m}$ treten Abweichungen zwischen der Näherung und den Messdaten auf. Die Abweichungen sind zum einen darauf zurückzuführen, dass das Strahlprofil des Nd:YAG-Lasers gegenüber einer idealen Gaußschen Verteilung so stark abweicht, dass die maximale Intensität $I_{Max} = 33.9 \text{ kW cm}^{-2}$ nicht optimal angepasst ist.

Der eingesetzte Laser ist mit der Möglichkeit der Modulation durch einen externen elektrischen Signalgeber ausgestattet. Im Frequenzbereich zwischen 1 Hz und 10 kHz kann sowohl die Wiederholfrequenz als auch die Pulsweite des Lasers verändert werden. In Abbildung 6.10 ist der Verlauf der Laserleistung des Strahles in Abhängigkeit vom Puls-Pause-Verhältnis bei Taktfrequenzen von 100 Hz und 1000 Hz gezeigt. Es ergibt sich ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der Laserleistung und dem Puls-Pause-Verhältnis. Der Verlauf ist für beide Taktfrequenzen ähnlich. Lediglich für die höhere Taktfrequenz bei langen Pulsdauern ergeben sich geringfügig höhere Laserleistungen.

Damit kann durch die geeignete Wahl des Puls-Pause-Verhältnisses die Laserleistung mithilfe eines elektrischen Signalgebers eingestellt werden. Im cw-Betrieb wird die maximale Laserleistung von 1.2 W erreicht.

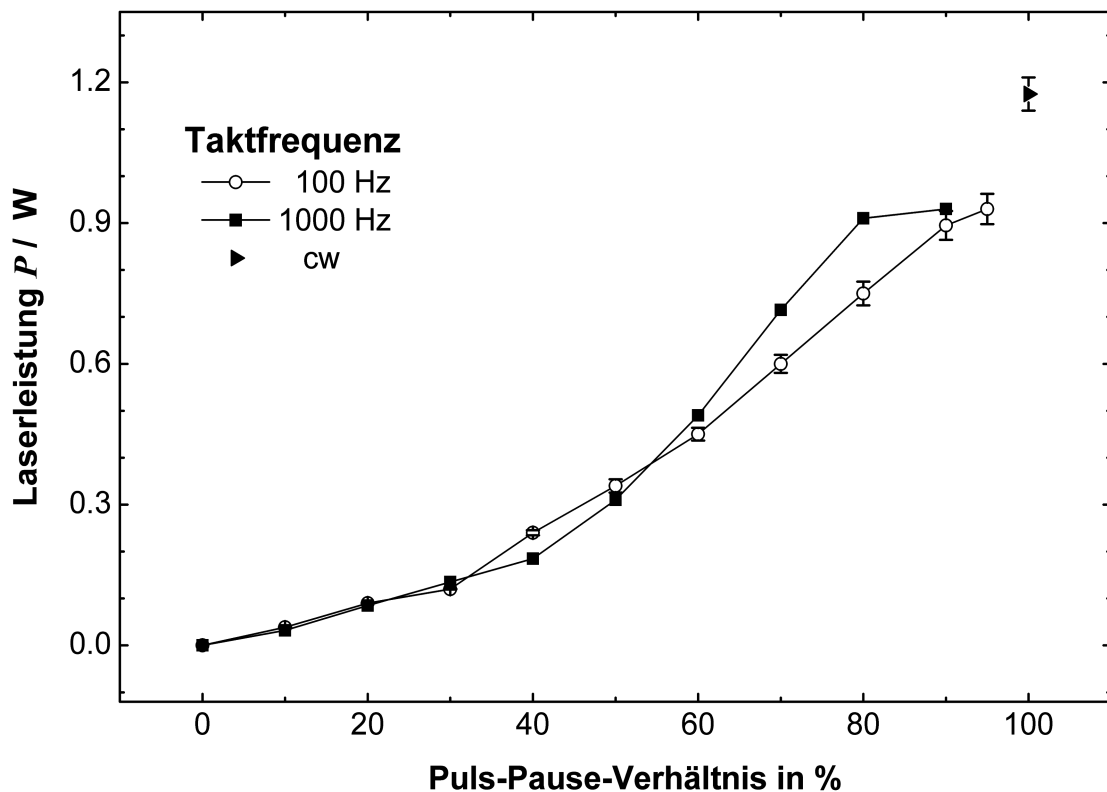


Abbildung 6.10: Nichtlinearer Verlauf der Laserleistung in Abhängigkeit vom Puls-Pause-Verhältnis für 100 Hz und 1000 Hz.

6.1.3 Vergleich der Lasersysteme

Die Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Laser wurde in den obigen Abschnitten eingehend beschrieben. Aufgrund ihrer Eigenschaften weisen die Laser unterschiedliche Vor- und Nachteile auf, anhand derer sie für den bestimmten Anwendungsfall ausgewählt werden können. Die Laserstrahlparameter sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. In Abbildung 6.11 ist die normierte effektive Leistung P_{eff}/P beider Laser, die aus dem jeweiligen Strahlprofil berechnet wurde, gegen den normierten Partikelradius a/ω aufgetragen. Die Näherung, die sich für eine konstante Intensität $I = I_{Max}$ ergibt, ist als schwarze durchgezogene Linie eingezeichnet. Die Werte für Partikeldurchmesser 2, 5 und 10 μm sind sowohl für den Nd:YAG- als auch für den HeNe-Laser hervorgehoben.

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der Parameter der Laserstrahlung des HeNe-Lasers und des Nd:YAG-Lasers.

| Parameter | Bez. | Einheit | HeNe-Laser | Nd:AG-Laser |
|---------------------|------------|---------------------|-------------------------|---------------------------------|
| Leistung | P | mW | 46.5 | 1200 |
| Linse | f' | mm | 40 | 60 |
| Laserstrahltaille | ω_0 | μm | 11.05 | 75.0 |
| Maximale Intensität | I_{Max} | kW cm^{-2} | 14.0 | 44.0 |
| Mode | | | TEM₀₀ | TEM₀₀-ähnlich |

Aufgrund der Qualität des Strahlprofils eignet sich der HeNe-Lasers besonders für die Charakterisierung von Partikeleigenschaften. Um die für Photophorese relevanten Intensitäten zu erzielen, wurde der Laserstrahl mit einer Linse $f' = 40$ mm fokussiert (vgl. Abschnitt 5.3). Für Radien von 0.5 μm bis 5 μm befinden sich die Dimensionen der Partikel bereits im Bereich des Strahldurchmessers. Die Intensität ist somit nicht mehr als konstant über die Partikelfläche anzusehen. Die Näherung $a \ll \omega_0$ ist nicht mehr erfüllt und der Einfluss des Strahlprofils muss bei der Messung der photophoretischen Geschwindigkeit berücksichtigt werden.

Bei Verwendung des Nd:YAG-Lasers ist die Bedingung, dass die Partikelgröße viel kleiner als die Strahltaille sein muss, für Partikeldurchmesser im Bereich von 1 μm bis 10 μm gut erfüllt, da die Strahltaille 75 μm beträgt. Aufgrund der Abweichungen des Strahlprofils des Nd:YAG-Lasers von einer idealen TEM₀₀-Mode ist die Verwendung des HeNe-Lasers bei Partikelcharakterisierungen vorzuziehen. Wegen der hohen Leistung eignet sich der Nd:YAG-Laser gut für die photophoretische Trennung, bei der die Qualität des Strahlprofils nicht im Vordergrund steht.

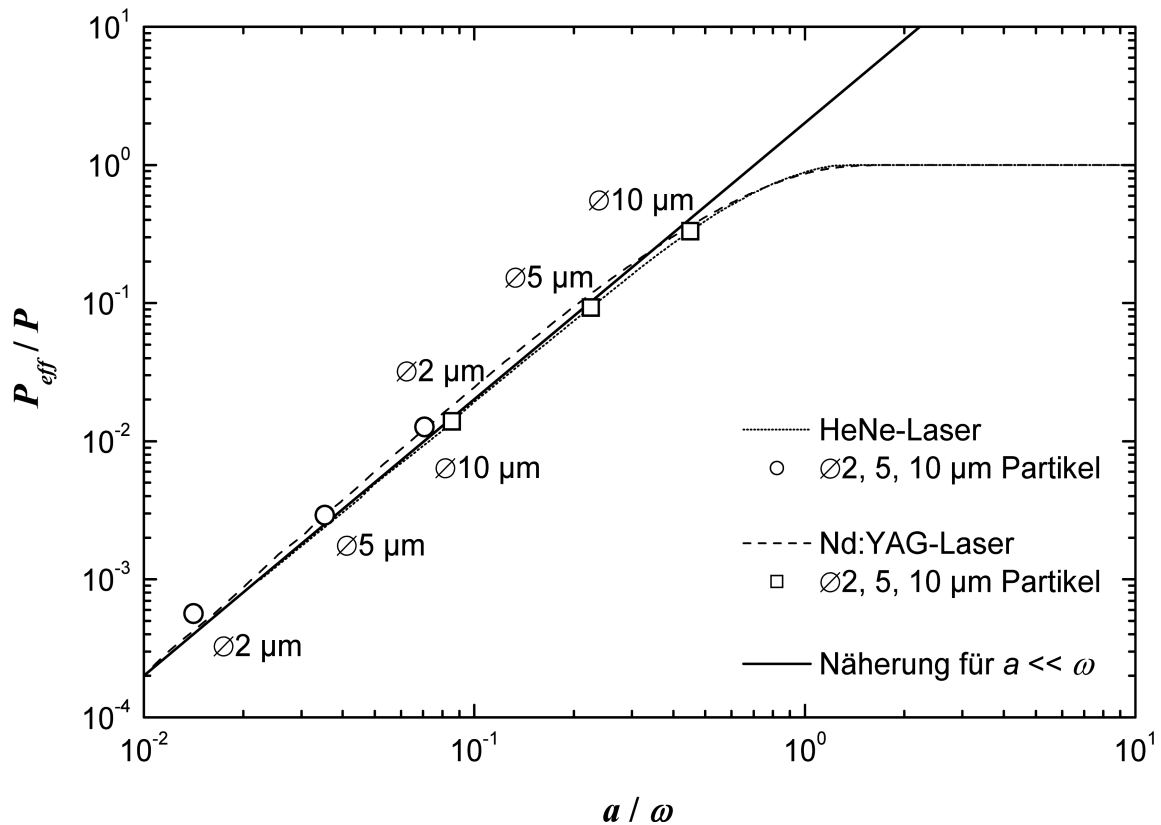


Abbildung 6.11: Normierte effektive Leistung, die auf ein Partikel wirkt, das sich im Mittelpunkt des Strahles des HeNe- bzw. des Nd:YAG-Lasers befindet.

6.1.4 Hydrodynamischer Querfluss

Die Einstellung des hydrodynamischen Querflusses erfolgte mithilfe einer Mikrozahnringpumpe. Durch den Einsatz eines hydrodynamischen Flussteilers wurde der Volumenstrom der Pumpe um etwa das 300-fache reduziert. Weitere Details des mikrofluidischen Aufbaus sind in Abschnitt 4.1.3 beschrieben. Für fünf Pumpeneinstellungen wurde jeweils eine Bildsequenz von mindestens 500 Bildern aufgenommen. Die Partikelgeschwindigkeiten wurden mithilfe der PIV-Methode aus den Bildern berechnet (siehe Abschnitt 5.2.4). Abbildung 6.12 zeigt die Kalibrierung der Fließgeschwindigkeit gegen die Pumpeneinstellung. Die Auftragung des Querflusses gegen die Pumpendrehzahl ergibt einen linearen Zusammenhang. An die Messdaten wurde durch lineare Regression eine Gerade angepasst.

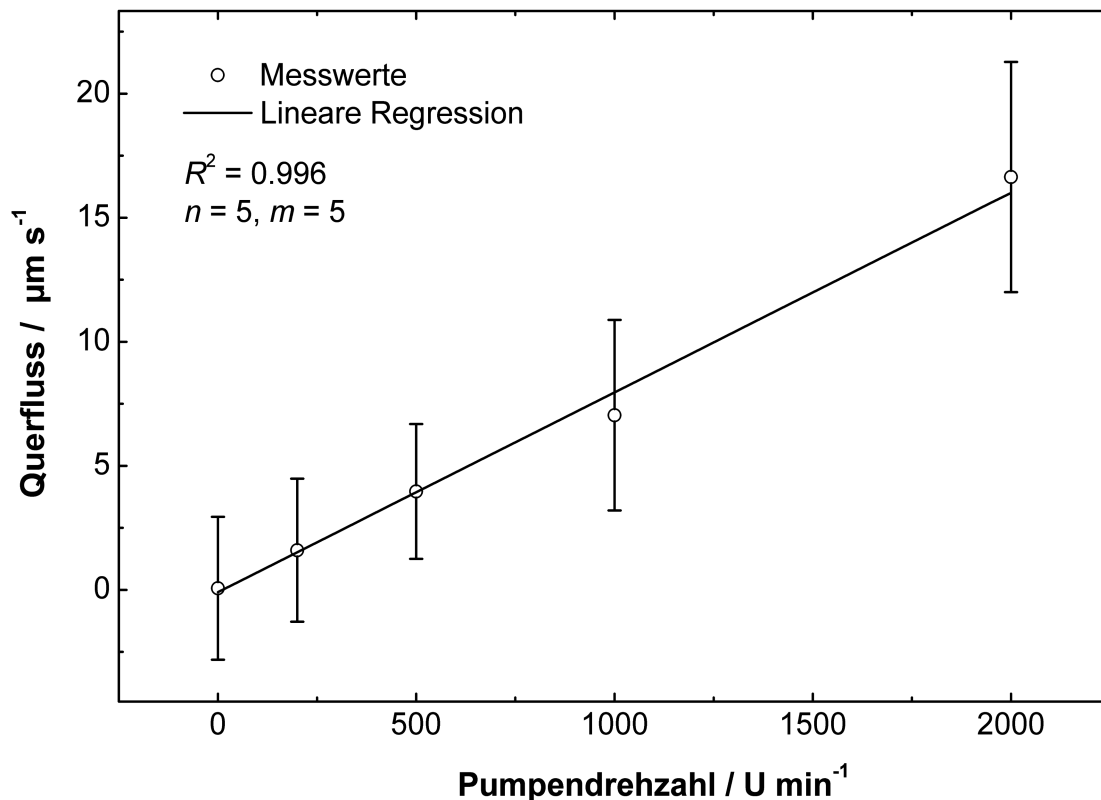


Abbildung 6.12: Kalibrierung der Pumpeneinstellung auf Volumenstrom.

6.1.5 Elektrophoretischer Querfluss

In die Flusszellen zur Trennung (Abschnitt 5.5.2) sind Elektroden eingebaut. Durch Anlegen einer Spannung an die Elektroden, zwischen der sich die kolloidale Probe befindet, wird ein elektrisches Feld generiert. Das elektrische Feld hat zur Folge, dass sich die Partikel mit einer Geschwindigkeit, der elektrophoretischen Geschwindigkeit v_E , bewegen. Die Elektroden sind in der Weise angeordnet, dass die Bewegung der Partikel, der elektrophoretische Querfluss, senkrecht zum Laserstrahl erfolgt. Auf diese Weise kann in Abhängigkeit von der angelegten Spannung der elektrophoretische Querfluss eingestellt werden (Abschnitt 3.2). Die Bildsequenzen der elektrophoretischen Partikelbewegung wurden mit dem in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Aufbau aufgenommen. Die Partikelgeschwindigkeit wurde wahlweise mithilfe der PT-Methode oder der manuellen Methode aus den Bildsequenzen bestimmt. Zur Charakterisierung des Querflusses wurde die Abhängigkeit der elektrophoretischen Geschwindigkeit vom Wandabstand, von der angelegten Spannung und vom Partikelradius untersucht.

In Abbildung 6.13 ist die elektrophoretische Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der x -Position der Partikel gezeigt. Die Position $x = 0 \mu\text{m}$ entspricht der Position der Trennwand. Durch Umpolen der Spannung bewegen sich die Partikel sowohl in positiver wie negativer y -Richtung quer zum Laserstrahl, der in x -Richtung verläuft. Zur besseren Visualisierung ist an die Messdaten eine empirische Exponentialfunktion angenähert.

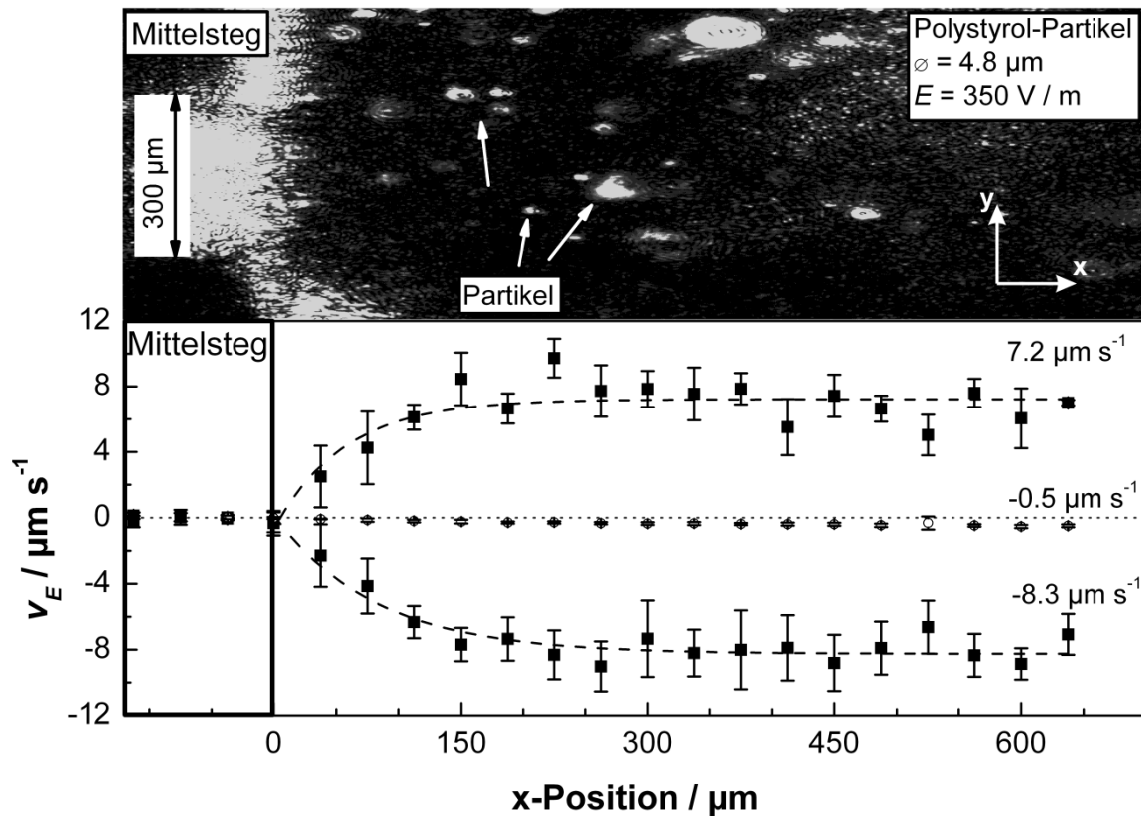


Abbildung 6.13: Geschwindigkeitsprofil des elektrophoretisch generierten Querflusses.

Auf Partikel, die sich in der Öffnung innerhalb der Trennwand im Bereich von $-120 \mu\text{m} < x < 0 \mu\text{m}$ befinden, ergibt sich nahezu kein Einfluss des elektrischen Feldes, was in einer nicht messbaren elektrophoretischen Geschwindigkeit resultiert. Bis zu einem Abstand von $x = 200 \mu\text{m}$ steigt v_E kontinuierlich bis zum Erreichen des maximalen Wertes von $7.2 \mu\text{m s}^{-1}$ an. Für elektrophoretische Geschwindigkeiten in negativer y -Richtung ergibt sich qualitativ ein ähnlicher Verlauf. Das Minimum der Geschwindigkeit von $-8.3 \mu\text{m s}^{-1}$ wird bei einem Abstand von $200 \mu\text{m}$ von der Wand erreicht. Der Unterschied der Geschwindigkeiten ist durch den Beitrag einer geringen Hintergrundströmung von $-0.5 \mu\text{m s}^{-1}$ zu erklären. Aus dem Profil der Geschwindigkeit kann somit geschlossen werden, dass sich die Partikel bereits ab einem Abstand von etwa $200 \mu\text{m}$ von der Wand mit dem maximalen Betrag der elektrophoretischen Geschwindigkeit bewegen.

Der elektrophoretische Querfluss wurde bezüglich der angelegten Spannung kalibriert. Für fünf verschiedene Feldstärken wurde die Partikelgeschwindigkeit in einem Abstand von mehr als $200 \mu\text{m}$ von der Trennwand durch die manuelle Methode bestimmt. In Abbildung 6.14 ist die Auftragung des resultierenden Querflusses gegen die elektrische Feldstärke gezeigt. Durch lineare Regression wird eine Gerade an die Messwerte angenähert. Die Fehlerbalken kennzeichnen die einfache Standardabweichung.

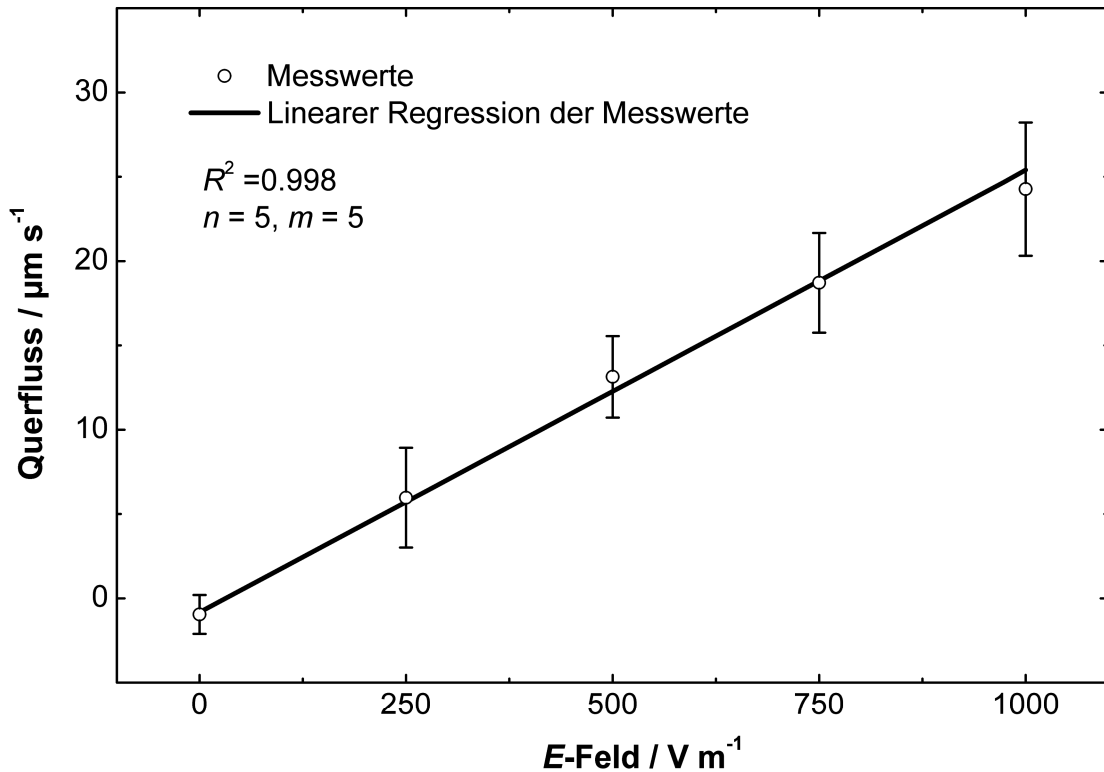


Abbildung 6.14: Kalibrierung des elektrophoretischen Querflusses mit 4.8- μm -Partikeln.

In Abbildung 6.15 ist die elektrophoretische Partikelgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Partikelradius aufgetragen. Die Partikelgeschwindigkeit wurde in einem Abstand von mehr als 200 μm durch die manuelle Methode aus den Bildsequenzen bestimmt. Die elektrische Feldstärke, bei der v_E bestimmt wurde, war bei allen Partikelgrößen 700 V m^{-1} . Für nahezu elektrolytfreie Flüssigkeiten ergibt sich, dass die elektrophoretische Geschwindigkeit für $\kappa a > 1$ unabhängig vom Partikelradius ist (Abschnitt 3.2).

Obwohl die kolloidalen Suspensionen der Einzelgrößen von verschiedenen Herstellern stammen, sind die elektrophoretischen Geschwindigkeiten miteinander vergleichbar. Für die praktische Anwendung eines elektrophoretischen Querflusses zur Bewegung von Partikeln senkrecht zum Laserstrahl kann aus Abbildung 6.15 entnommen werden, dass für Partikelradien $r \geq 0.5 \mu\text{m}$ die elektrophoretische Geschwindigkeit weitgehend unabhängig vom Partikelradius ist. Wird eine kolloidale Suspension untersucht, die Polystyrolkolloide von 1 μm und 5 μm Durchmesser enthält, kann davon ausgegangen werden, dass die elektrophoretischen Geschwindigkeiten für beide Partikelgrößen im Rahmen der Messungenauigkeit nahezu gleich sind.

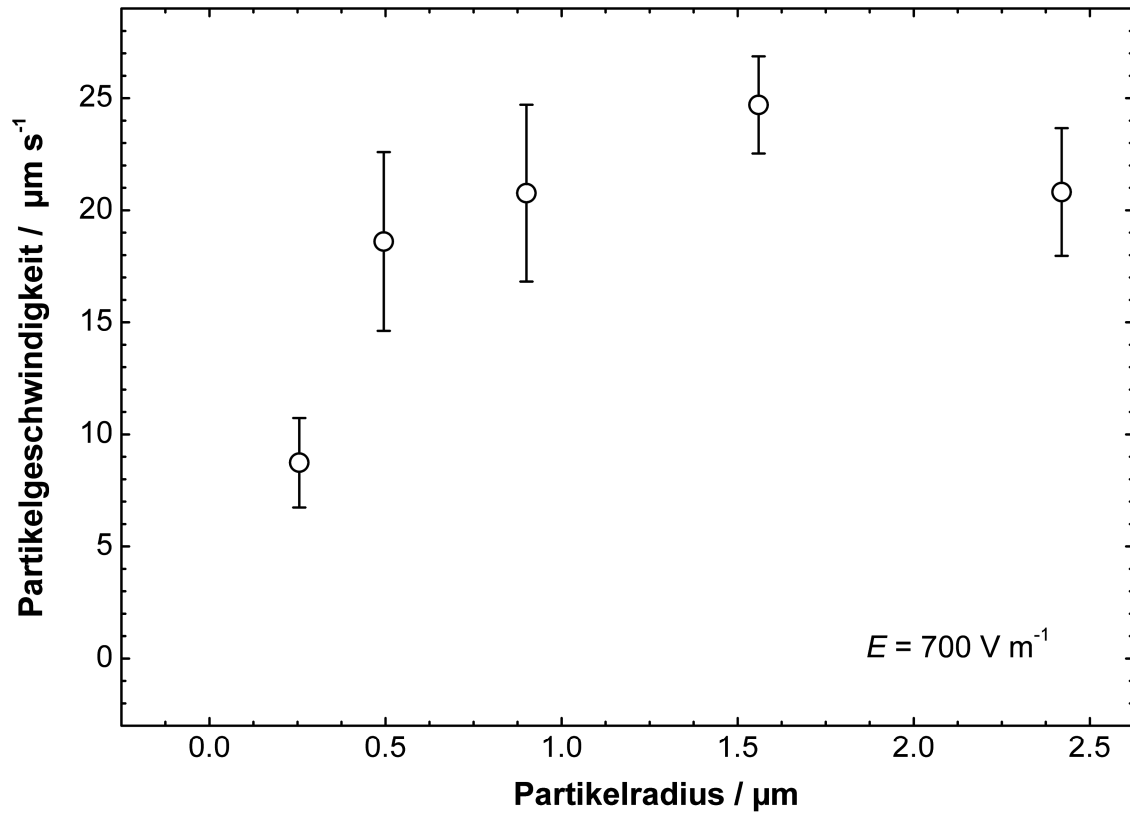


Abbildung 6.15: Abhängigkeit der elektrophoretischen Geschwindigkeit vom Partikelradius ($n = 5$, $m = 10$, 1 s).

6.2 Evaluierung der digitalen Bildauswertung an Realbildern

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung der in Abschnitt 5.2.4 bzw. 5.2.6 beschriebenen PIV- und PT-Methode unter Verwendung von Realbildern beschrieben. Die Realbilder wurden mithilfe des in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Versuchsaufbaus erhalten. Neben dem Einfluss der Strahltaile des fokussierten Laserstrahles auf die photophoretische Geschwindigkeit wurde der Konzentrationsbereich ermittelt, in dem die digitale Bildauswertung optimal arbeitet. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die Auswertung der Bilder mithilfe der PT-Methode gelegt. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Bestimmung der in einer Trajektorie maximal auftretenden Geschwindigkeit durch das Unterprogramm *Trajectory Analyzers* (TRAN) (Abschnitt 5.2.6). Die Methoden sollen zur Bestimmung der photophoretischen Geschwindigkeit von Partikeln eingesetzt werden (siehe folgenden Abschnitt 6.3).

6.2.1 Transversaler Strahlradius

Um den Einfluss der Fokussierung zu untersuchen, wurden Bildsequenzen der Bewegung von Polystyrolkolloiden mit $\varnothing 4.1 \mu\text{m}$ im Bereich von $\pm 500 \mu\text{m}$ um den Fokus in transversaler Richtung untersucht. Die Partikelgeschwindigkeiten wurden durch manuelle Auswertung bestimmt. Der Verlauf der photophoretischen Geschwindigkeit in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls ist in Abbildung 6.16 dargestellt.

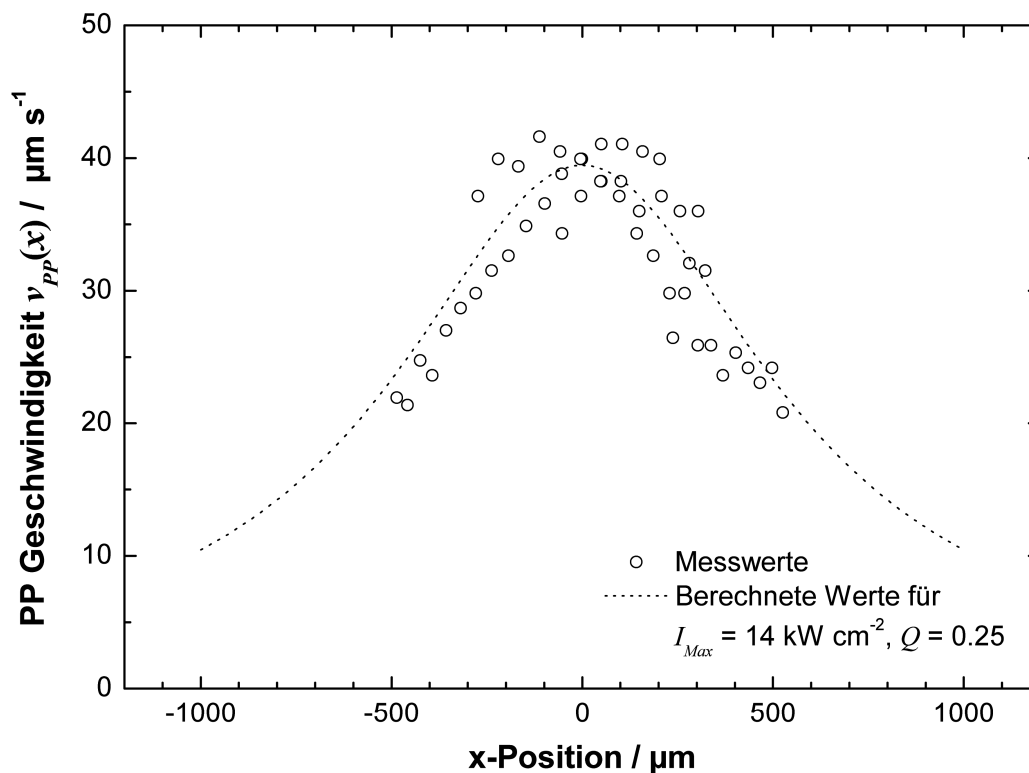


Abbildung 6.16: Verlauf der photophoretischen Geschwindigkeit in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls.

Im Fokus weist der Geschwindigkeitsverlauf mit einem Wert von etwa $40 \mu\text{m s}^{-1}$ ein Maximum auf. Mit Vergrößerung des Abstandes vom Fokus fällt die Geschwindigkeit sowohl in negative wie in positive x -Richtung ab. Unter Verwendung der Gleichungen (3.12) und (3.33) wurde der theoretische Verlauf der photophoretischen Geschwindigkeit in Abhängigkeit von $I(x)$ für $I_{Max} = 14.00 \text{ kW cm}^{-2}$, $\omega_0 = 11.05 \mu\text{m}$, $\lambda = 633 \text{ nm}$ und $n_2 = 1.334$ berechnet. Für die photophoretische Effizienz wurde der Wert von $Q = 0.250$ für ein Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von $4.1 \mu\text{m}$ angenommen. Das Ergebnis der Berechnung ist als unterbrochen gezeichneter Graph dargestellt. Das Maximum des theoretischen Geschwindigkeitsverlaufs ($x = 0 \mu\text{m}$) beträgt $39.4 \mu\text{m s}^{-1}$.

Wird ein Bildfeld mit einer Kantenlänge von etwa $700 \mu\text{m}$ untersucht, ergibt sich durch den Abfall der Intensität eine gegenüber dem Fokus um 26 % verringerte Geschwindigkeit an den Bildrändern. Daraus folgt, dass durch die Fokussierung des Laserstrahls die Intensität nicht konstant über das betrachtete Bildfeld angesehen werden kann. Der transversale Verlauf der Intensität muss bei der Bestimmung der photophoretischen Geschwindigkeit berücksichtigt werden.

6.2.2 Geschwindigkeitsbestimmung mittels der PIV-Methode

Für die Messung der Geschwindigkeit mittels der PIV-Methode muss die Größe des Unterbereiches an die Gegebenheiten angepasst werden (Abschnitt 5.2.5). Bei der Sequenz der Realbilder beträgt der Durchmesser der Partikel rund 20 px. Für den Unterbereich wurde daher eine Größe von $32 \text{ px} \times 32 \text{ px}$ gewählt, mit dem innerhalb eines Bildausschnittes von $64 \text{ px} \times 64 \text{ px}$ der Merkmalsvergleich durchgeführt wird. Mit der Vergrößerung der eingesetzten Optik entsprach der Unterbereich einer realen Größe von $24 \mu\text{m} \times 24 \mu\text{m}$.

Unter der Bedingung einer hinreichend geringen Partikelanzahldichte kann mit der PIV-Methode auch die Geschwindigkeit von einzelnen Partikeln gemessen werden. Die Überlagerung von einzelnen Realbildern ist in Abbildung 6.17 gezeigt. Die Bildsequenz bestand aus 60 Einzelbildern, die mit einem zeitlichen Abstand von 133 ms aufgenommen wurden. Die Partikel (schwarz) sind gut erkennbar gegen den Hintergrund (weiß). Für eine übersichtliche Darstellung wurde jedes zehnte Bild für die Überlagerung verwendet. Dadurch ergibt sich ein zeitlicher Abstand der Bilder von 1.33 s. Die Zeitpunkte 0 s, 4 s und 8 s sind besonders hervorgehoben. Die Lage und Größe des Laserstrahls $2\omega_0$ ist grau gekennzeichnet. Der Laserstrahl breitet sich in positiver x -Richtung aus. Die Bewegung des markierten Partikels im Bereich des Lasers ist an dem wiederkehrenden und gleichbleibenden Abstand zu erkennen. Daneben enthält das Bild weitere Partikel, die nicht vom Laserstrahl erfasst werden und deren Ort daher unverändert bleibt.

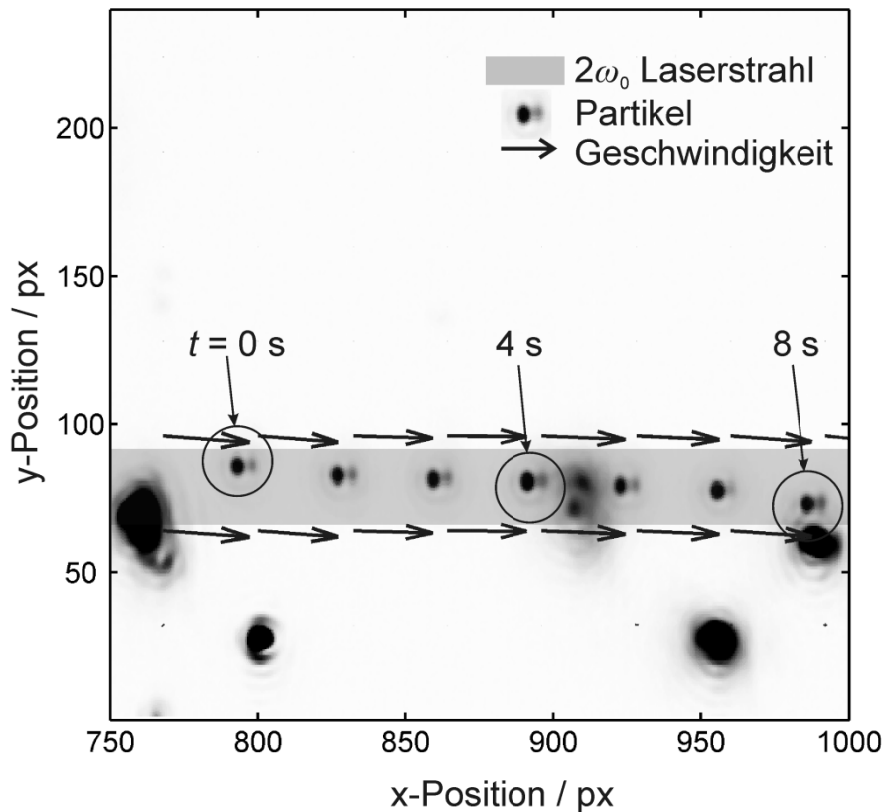


Abbildung 6.17: Überlagerung des durch die PIV-Methode berechneten Geschwindigkeitsfeldes mit einer typischen Bildsequenz.

Der durch die PIV-Methode berechnete Geschwindigkeitsverlauf ist in Abbildung 6.17 überlagert zur Bildsequenz eingezeichnet. Für jeden Unterbereich wurde eine Geschwindigkeit berechnet, die als Pfeil dargestellt ist. Richtung und Betrag des Pfeiles entsprechen dabei Richtung und Betrag der ermittelten Geschwindigkeit. Durch die Überlappung der Unterbereiche kommt es dazu, dass parallel an zwei Positionen Pfeile auftreten, obwohl im Originalbild nur ein sich bewegendes Objekt auftritt. So wurden im vorliegenden Fall Geschwindigkeiten sowohl bei der Position $y = 64$ px als auch bei $y = 96$ px gemessen. Wenn gewährleistet ist, dass sich nur ein Partikel im Strahl befindet, kann der Geschwindigkeitsverlauf diesem Partikel eindeutig zugeordnet werden.

Die Beträge der Vektoren auf der y -Position $y = 96$ px aus Abbildung 6.17 sind in Abbildung 6.18 dargestellt. Es ergibt sich ein Verlauf der photophoretischen Geschwindigkeit entlang der x -Position. Die Geschwindigkeit des Partikels beträgt etwa $30 \mu\text{m s}^{-1}$. Aufgrund von Artefakten bedingt durch den Eintritt der Partikel in das Bild tritt eine fehlerhafte Bestimmung der Geschwindigkeit an den Bildrändern auf [208, 217].

Abbildung 6.19 zeigt einen Querschnitt des in Abbildung 6.17 wiedergegebenen Geschwindigkeitsfeldes bei $x = 120 \mu\text{m}$. Am Ort $y = 0$ beträgt die ermittelte Geschwindigkeit $0 \mu\text{m s}^{-1}$, da keine Partikelbewegung auftritt. Im Bereich $48 \mu\text{m} \leq y \leq 72 \mu\text{m}$, dem Ort der Laserstrahlung, erreicht die Geschwindigkeit einen Wert von $30 \mu\text{m s}^{-1}$ und fällt für $y > 72 \mu\text{m}$ wieder auf $0 \mu\text{m s}^{-1}$ ab. Mithilfe des Querschnittes in y -Richtung lässt sich der Ort der Partikelbewegung bestimmen.

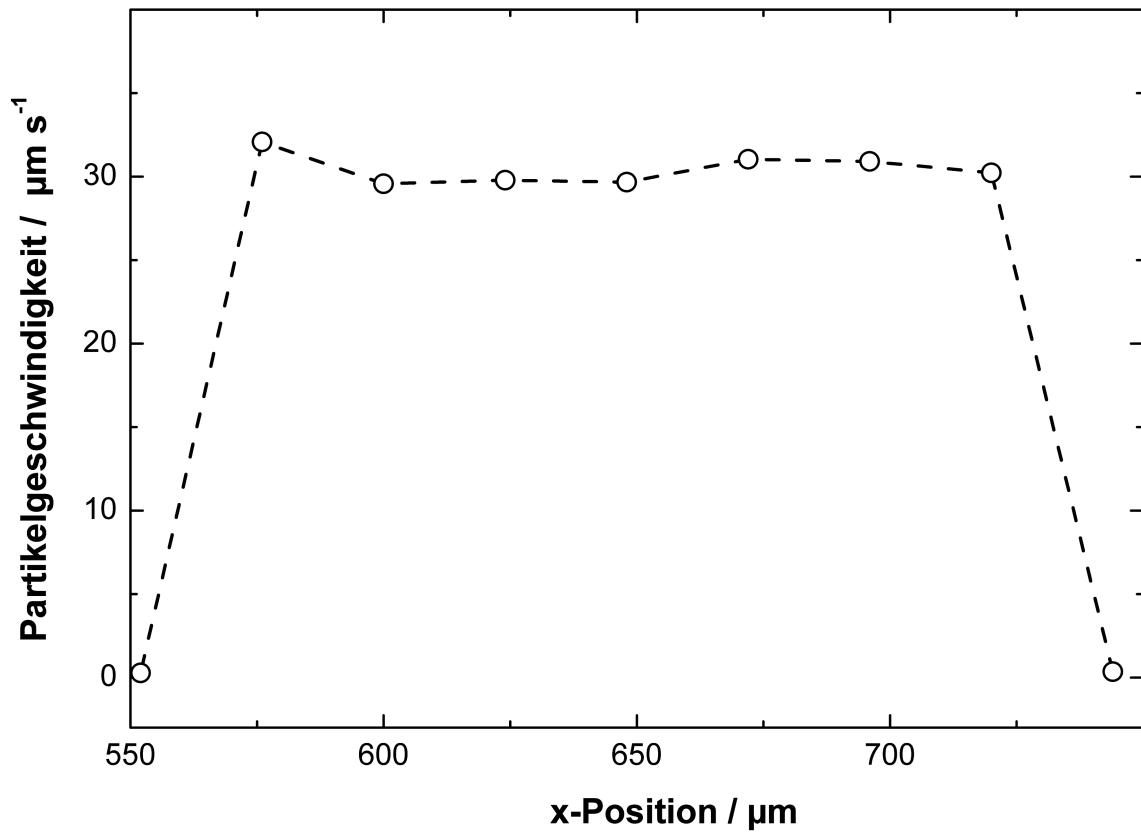


Abbildung 6.18: Querschnitt durch den Geschwindigkeitsverlauf aus Abbildung 6.17 bei $y = 96$ px.

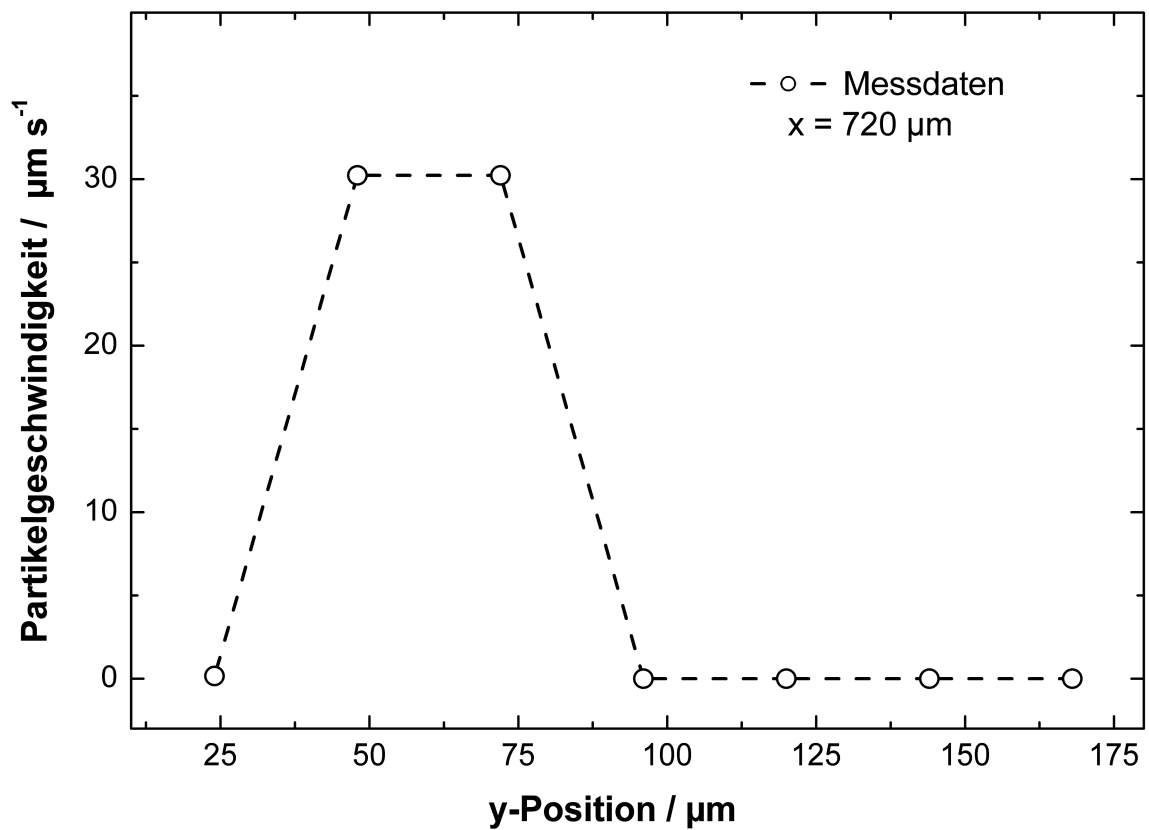


Abbildung 6.19: Querschnitt durch den Geschwindigkeitsverlauf aus Abbildung 6.17 bei $x = 960$ px.

Der obere Teil von Abbildung 6.20 zeigt einen $770\ \mu\text{m}$ breiten Ausschnitt aus dem beobachteten Bildfeld. Die Abbildung zeigt die photophoretische Bewegung von $3\text{-}\mu\text{m}$ -Partikeln aus Polystyrol. Das Bild ist aus der Überlagerung von 100 Einzelbildern zusammengesetzt, die einen zeitlichen Abstand von $1.33\ \text{s}$ aufweisen. Das dem Bild überlagerte Gitter verdeutlicht die Unterteilung des Bildes in $24\ \mu\text{m} \times 24\ \mu\text{m}$ große Unterbereiche. Die Lage und die Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls ist mit einem Pfeil angedeutet. Die Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls verläuft in positive x -Richtung. Deutlich ist die photophoretische Bewegung von mehreren Einzelpartikeln im Strahl durch die konstanten Abstände zu erkennen. Gegenüber den sich bewegenden Partikeln erscheinen die stillstehenden Partikel größer.

Im unteren Teil von Abbildung 6.20 ist der mit der PIV-Methode für die Bildsequenz berechnete Geschwindigkeitsverlauf wiedergegeben. Im Gegensatz zu Abbildung 6.18 ergibt sich ein unterbrochener Verlauf der Geschwindigkeit. Die Ursache der Unterbrechung sind stillstehende Partikel, die sich in der Trajektorie der sich bewegenden Partikeln befinden und damit die Messung beeinflussen. Diese Partikel sind mit einem weißen Kreis gekennzeichnet.

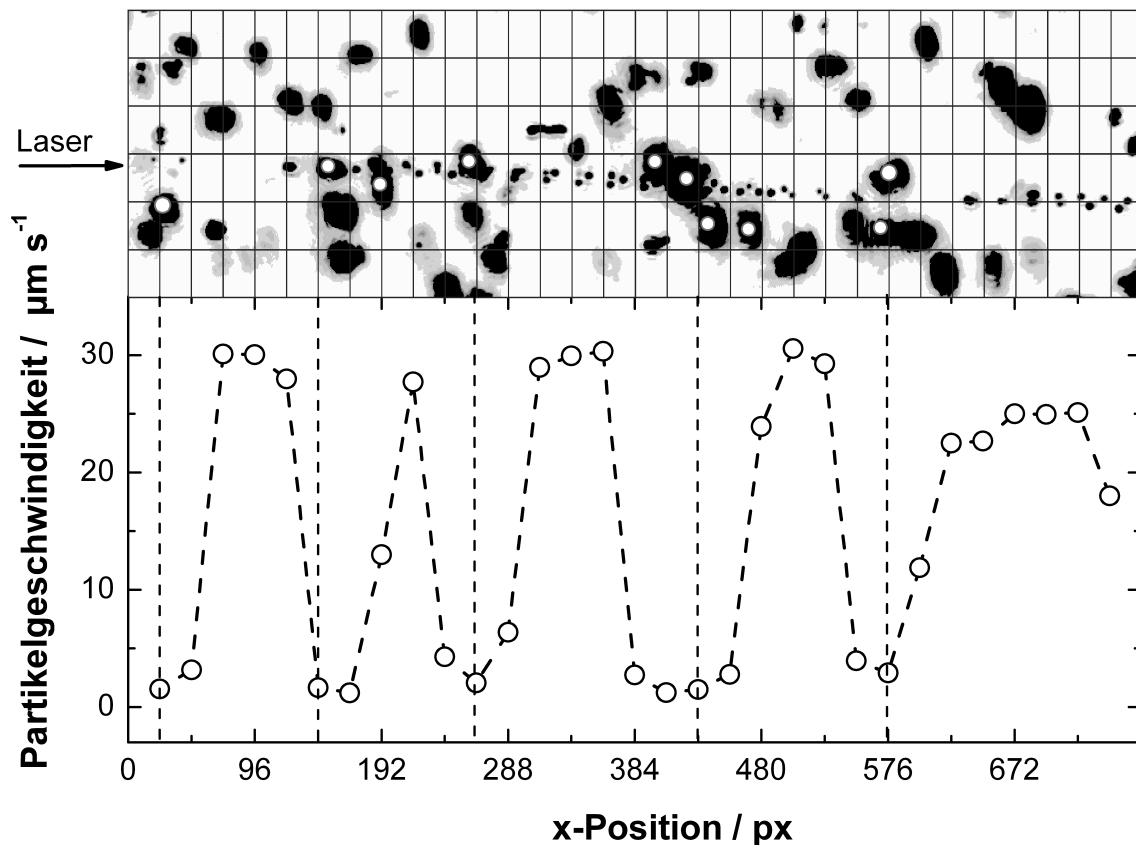


Abbildung 6.20: Verlauf der gemessenen photophoretischen Geschwindigkeit von Polystyrolkolloiden ($\text{Ø } 3.0\ \mu\text{m}$) in einem Laserstrahl in Anwesenheit von stillstehenden Partikeln.

Aus Abbildung 6.20 wird deutlich, dass sich sowohl sich bewegende als auch vom Strahl nicht erfasste Partikel in einem Unterbereich befinden können. Bei der Berechnung der Kreuzkorrelation von zwei Unterbereichen ergibt sich für die stillstehenden Partikel aufgrund ihres größeren Streumusters ein höheres Bestimmtheitsmaß. Aus diesem Grund werden die durch die PIV-Methode bestimmten photophoretischen Geschwindigkeit an den Orten, an

denen sich Partikelbahnen überlagern, verfälscht. In dem Unterprogramm PIVAL ist daher die Möglichkeit der Einstellung eines Schwellwertes für die Geschwindigkeit vorgesehen. Dadurch wird die Bestimmung von Geschwindigkeiten unterhalb des Grenzwertes ausgeschlossen. Der Nachteil dabei ist, dass der Schwellwert manuell an die jeweilige Geschwindigkeit angepasst werden muss, um eine unerwünschte Entfernung von Messwerten zu vermeiden.

Die untersuchte Bildsequenz enthält drei sich im Laserstrahl bewegende Partikel. Bei dem Einsatz der PIV-Methode kann jedoch nicht zwischen Partikeln unterschieden werden. Der Geschwindigkeitsverlauf setzt sich somit aus Werten aller drei Partikel zusammen. Damit lassen sich die Nachteile der PIV-Methode wie folgt zusammenfassen:

- Stillstehende Partikel, die sich im Bereich des Laserstrahls befinden, stören die Bestimmung der Geschwindigkeit.
- Die Übernahme des Maximalwertes aus dem Geschwindigkeitsfeld kann zu einem zu hohen Wert der Geschwindigkeit führen.
- Befinden sich mehrere Partikel im Strahl, ist eine Zuordnung der Geschwindigkeitswerte zu einzelnen Partikeln nicht möglich.

6.2.3 Geschwindigkeitsbestimmung aus Realbildern mittels der PT-Methode

Eine wesentliche Bedeutung kommt bei der PT-Methode der Bestimmung der photophoretischen Geschwindigkeit aus den Trajektorien zu (Abschnitt 5.2.6). Diese Aufgabe übernimmt das Unterprogramm TRAN, das in diesem Abschnitt detailliert dargestellt wird. Es werden vier verschiedene mathematische Modelle miteinander verglichen, mit deren Hilfe die Berechnung der photophoretischen Geschwindigkeit aus den Trajektorien vorgenommen wird. Die Bilder, anhand derer die Evaluierung der PT-Methode erfolgte, wurden mit dem in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Aufbau aufgenommen. Als Proben wurden Polystyrol-Kolloide mit einem Durchmesser von $3\ \mu\text{m}$ verwendet. Für die Evaluierung wurden nur die Trajektorien verwendet, bei denen die zurückgelegte Strecke der Partikel im Strahl größer als $400\ \mu\text{m}$ war. Abbildung 6.21 zeigt einen $250 \times 120\ \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitt aus dem Bildfeld einer Sequenz, die durch die Überlagerung von 40 Einzelbildern entstanden ist. Die Sequenz wurde über einen Zeitraum von 57 s aufgenommen. Der zeitliche Abstand der überlagerten Bilder beträgt 1.33 s. Der Laserstrahl befindet sich horizontal bei einer y -Position von 80 px und seine Ausbreitungsrichtung verläuft in positiver x -Richtung. Befinden sich Partikel im Strahl, werden sie durch die photophoretische Kraft über den ganzen Bildausschnitt bewegt (1). Daneben ist ein Partikel gezeigt, welches sich zu Beginn der Beobachtung etwa $30\ \mu\text{m}$ vom Strahl entfernt befindet. Durch die Gradientenkraft wird es zum Strahl hin und durch die Streukraft in Ausbreitungsrichtung des Strahles bewegt (2). Partikel, die soweit vom Strahl entfernt waren, dass die photophoretische Kraft keinen Einfluss ausübte, folgten der Hintergrundströmung (3). Im Folgenden wird die Anwendung der einzelnen Unterprogramme GR2BIN, COM, TRACK und TRAN auf Realbilder näher beschrieben.

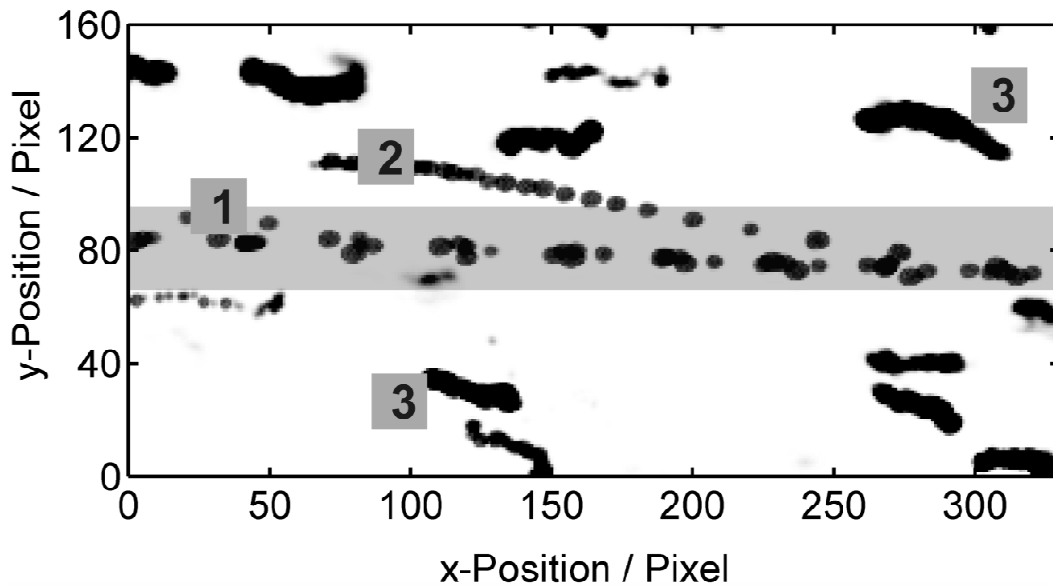


Abbildung 6.21: Überlagerung von 40 Bildern einer Bildsequenz mit Partikeln im Strahl (1), einem sich in der Nähe des Laserstrahles befindlichem Partikel (2) und stillstehende Partikel (3). Der Bereich des Lasers ist grau eingezeichnet.

Unterprogramme GR2BIN und COM

Mit Hilfe der Bildvorverarbeitung GR2BIN werden die Graubilder in Binärbilder umgewandelt. Mit Hilfe des Unterprogramms COM werden die Positionen der geschlossenen Flächen durch Berechnung der Flächenschwerpunkte bestimmt. In Abbildung 6.22 sind die berechneten Flächenschwerpunkte der Flächen als weiße Kreuze gekennzeichnet und mit dem Originalbild überlagert. Durch das Unterprogramm COM werden alle im Bild enthaltenen Flächen willkürlich fortlaufend von links oben nach rechts unten indiziert. Jedes Bild wird auf diese Art in eine zweidimensionale Datenmatrix umgewandelt. Die Datenmatrix enthält dabei aufsteigend nach der Indizierung die x - und y -Koordinaten aller Flächenschwerpunkte.

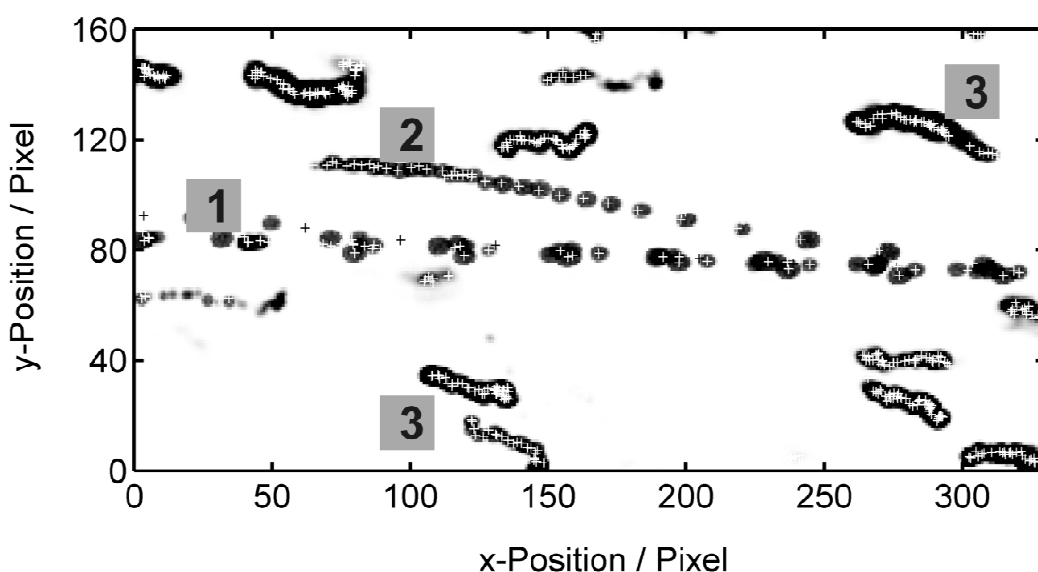


Abbildung 6.22: Überlagerung der berechneten Schwerpunktskoordinaten mit dem Originalbild.

Unterprogramm TRACK

Die Flächenschwerpunkte werden durch den Algorithmus TRACK zu Trajektorien einzelner Partikel zusammengesetzt. Das Ergebnis der Erstellung der Trajektorien ist in Abbildung 6.23 gezeigt. Die zu einer Trajektorie gehörenden Schwerpunktskoordinaten sind miteinander verbunden. Damit wird mit Hilfe des TRACK-Algorithmus, im Gegensatz zu der PIV-Methode, eine eindeutige Zuordnung der Datenpunkte zu den Partikeln ermöglicht. Durch das Unterprogramm TRACK wurden Trajektorien von Partikeln, die sich im Strahl bewegen (1), Partikel die sich im Bereich des Laserstrahls befinden (2) und Partikel, die der Hintergrundströmung folgen, gebildet.

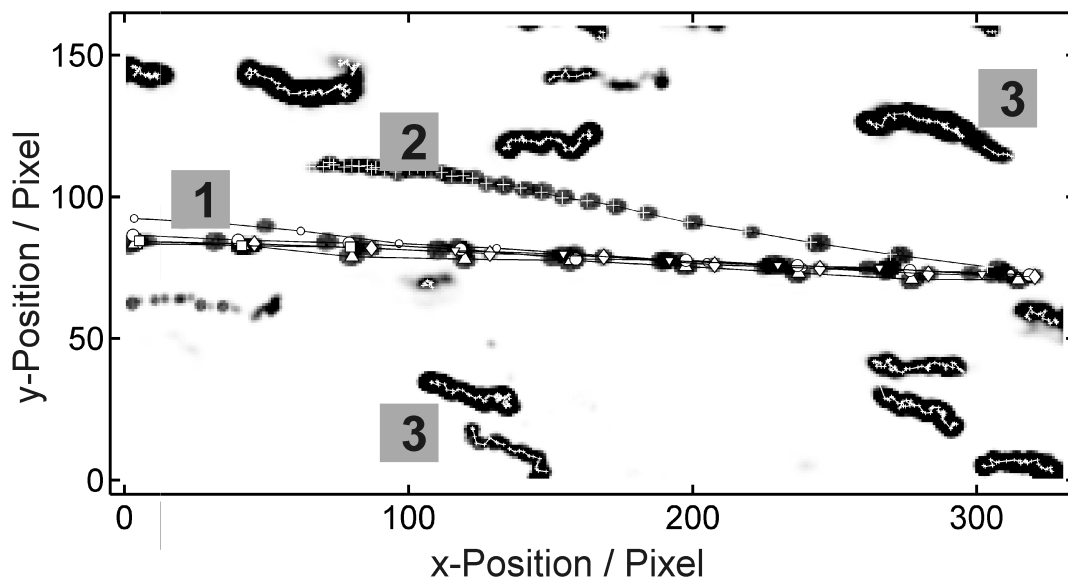


Abbildung 6.23: Trajektorien der Partikel.

Der zeitliche Verlauf der x -Koordinate aller Partikel der Bildsequenz ist in Abbildung 6.24 dargestellt. Die Partikel, die sich im Strahl bewegen, verändern ihre x -Position um mehr als $200 \mu\text{m}$ (1). Partikel, die nicht vom Strahl erfasst sind, folgen der Hintergrundströmung (3). Aus dem Gradienten der x -Position wird die Geschwindigkeit der Partikel bestimmt. Die Geschwindigkeit von Partikeln im Strahl, die photophoretische Geschwindigkeit, ist mit etwa $25 \mu\text{m s}^{-1}$ deutlich größer, als die der Hintergrundströmung von etwa $0.5 \mu\text{m s}^{-1}$. Damit kann im vorliegenden Fall die photophoretische Geschwindigkeit deutlich von der Hintergrundströmung unterschieden werden. Das Partikel, das sich etwa $30 \mu\text{m}$ vom Strahl entfernt befindet, bewegt sich gleichzeitig in die Mitte des Strahls und wird in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls auf die photophoretische Geschwindigkeit beschleunigt. (2).

Bei einer Trajektorie war eine Verbindung der Daten nicht erfolgreich (4). Im Vergleich mit den Originalbildern stellte sich heraus, dass sich die Bewegungen von zwei Partikeln kreuzten. Das eine Partikel befand sich im Hintergrundstrom und das andere bewegte sich quer dazu im Laserstrahl. Aufgrund des Kriteriums des nächsten Nachbarn wird eine Trajektorie mit den Schwerpunktskoordinaten fortgesetzt, deren Abstand minimal ist. Wenn sich Partikelbahnen kreuzen, kann nicht gewährleistet werden, dass die Schwerpunktskoordinaten identischer Partikel miteinander verbunden werden. Wenn zwei oder mehrere identische Abstände

auftreten, und deshalb keine eindeutige Zuordnung möglich ist, wird die Trajektorie abgebrochen.

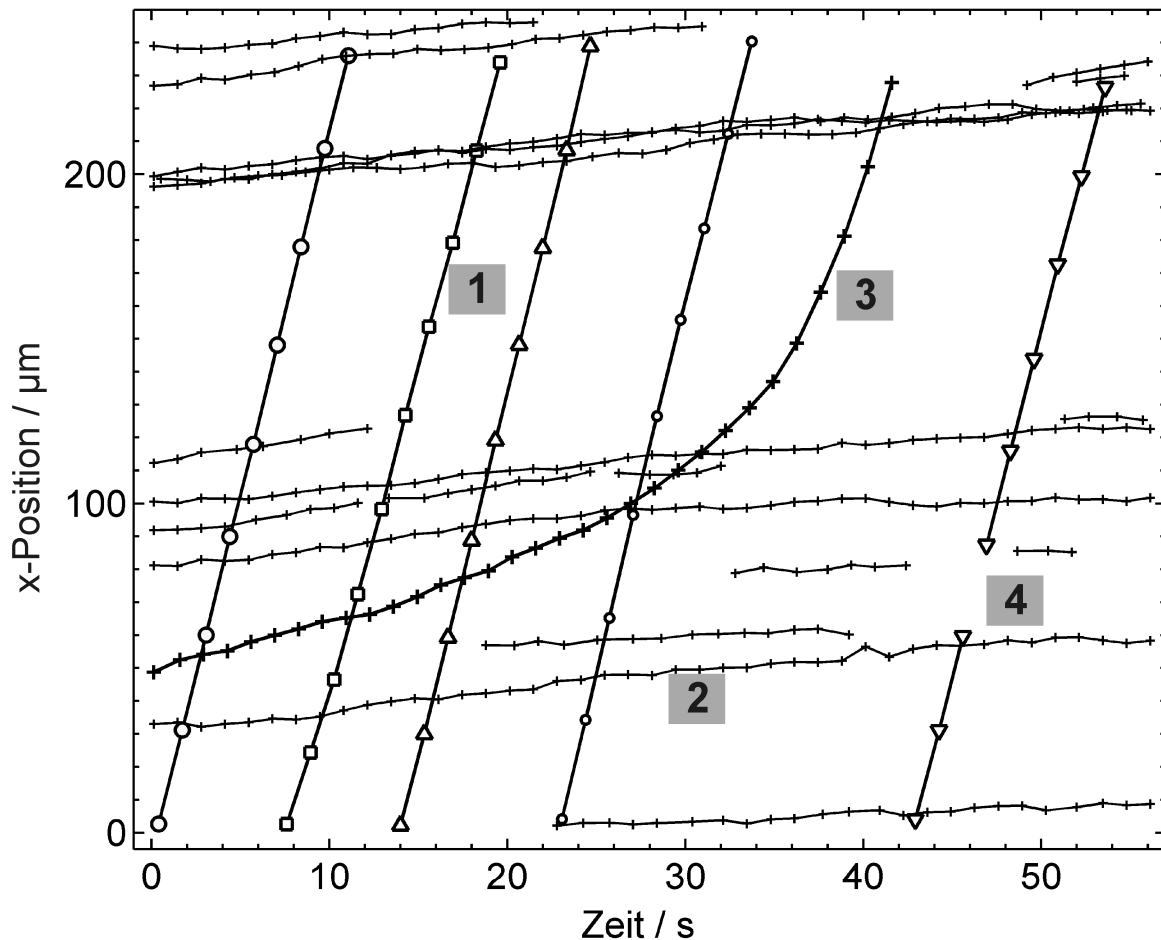


Abbildung 6.24: Darstellung der x -Koordinaten der Trajektorien in Abhängigkeit von der Zeit.

Unterprogramm TRAN

Zweck des Unterprogrammes TRAN ist die Berechnung der Partikelgeschwindigkeit aus den durch das Unterprogramm TRACK gewonnenen Trajektorien. Durch die experimentellen Bedingungen ist festgelegt, dass Partikel, die sich im Laserstrahl bewegen, sich in positiver x -Richtung fortbewegen. Zur Bestimmung der photophoretischen Geschwindigkeit wird die Zeitabhängigkeit der x -Koordinaten $x(t)$ herangezogen. Aus dem Zeitverlauf der y -Koordinaten $y(t)$ wird die Fließgeschwindigkeit v_{Fl} berechnet. Wie aus Abbildung 6.16 hervorgeht, ist die photophoretische Geschwindigkeit von der Intensität $I(x)$ abhängig, wobei $I(x)$ durch die Fokussierung des Laserstrahls vorgegeben ist. Die maximale Geschwindigkeit entspricht der photophoretischen Geschwindigkeit der Partikel im Fokus des Laserstrahls. Zunächst wurden drei verschiedene Fitfunktionen an die Messdaten des zeitabhängigen $x(t)$ -Verlaufs angepasst bzw. eine Filterung durchgeführt. Die Formulierungen der Modelle sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst und werden im Folgenden genauer beschrieben:

Lineares Modell

Für das Lineare Modell wurde angenommen, dass die Intensität des Laserstrahls über die Bildschirmbreite konstant bleibt. An die Messdaten wurde durch lineare Regression eine Gerade angenähert, was in Gleichung (6.3) beschrieben wird. Die photophoretische Geschwindigkeit wird aus der Steigung der Regressionsgeraden ermittelt.

Savitzky-Golay-(SG)-Modell

Der zeitliche Verlauf der x -Koordinaten wird unter Anwendung eines Savitzky-Golay-(SG)-Filters geglättet. Für eine wirksame Glättung ist die Filterung mit einem Polynom dritter Ordnung aus einer Anzahl von elf Punkten notwendig. Der Geschwindigkeitsverlauf wurde gemäß Gleichung (6.4) durch numerische Ableitung der gefilterten Trajektorie berechnet. Die Bestimmung der photophoretischen Geschwindigkeit erfolgte aus dem Maximum des Geschwindigkeitsverlaufs.

Sigmoidales Modell

Der $x(t)$ -Verlauf der Trajektorien weist einen leicht s-förmigen Verlauf auf, der mit einem sigmoidalen Verlauf gemäß Gleichung (6.5) angenähert wird. Das sigmoidale Modell stellt ein empirisches nichtlineares Modell zur Regression der $x(t)$ -Koordinaten dar. Durch numerische Ableitung wird der Geschwindigkeitsverlauf berechnet, dessen maximale Geschwindigkeit die photophoretische Geschwindigkeit ist.

Arctan-Modell

Die Trajektorie kann bei Kenntnis der Strahlentaille theoretisch vorausgesagt werden. Da die photophoretische Geschwindigkeit der Intensität proportional ist, wird zur Beschreibung des Verlaufs der photophoretischen Geschwindigkeit der transversale Intensitätsverlauf eines fokussierten Laserstrahles gemäß Gleichung (3.12) herangezogen. Um den Verlauf der $x(t)$ -Koordinaten mathematisch beschreiben zu können, wurde die Funktion des Geschwindigkeitsverlaufes analytisch integriert. Die Integration des $x(t)$ -Verlaufs ergibt eine Arcustangens-Funktion. An die Messdaten wurde gemäß Gleichung (6.6) eine Arcustangens-Funktion angenähert, aus deren numerischer Ableitung die maximale Geschwindigkeit ermittelt wurde.

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Modelle.

| Modell | Trajektorie $x(t)$ | Geschwindigkeit $\dot{x}(t)$ | |
|----------------|---|--|-------|
| Linear | $bx + a$ | b | (6.3) |
| Savitzky-Golay | $SG(x)$ | $\frac{dSG(x)}{dt}$ | (6.4) |
| Sigmoidal | $\frac{a}{1 + e^{-b(x-c)}}$ | $\frac{ab e^{-b(x-c)}}{(1 + e^{-b(x-c)})^2}$ | (6.5) |
| Arctan | $\frac{a}{b} \arctan\left(\frac{x-c}{b}\right)$ | $\frac{a}{b^2 + (x-c)^2}$ | (6.6) |

Vergleich der Modelle

Abbildung 6.25a zeigt den charakteristischen Verlauf von $x(t)$ -Daten eines Partikels, das sich in einem Laserstrahl bewegt. Die $x(t)$ -Daten, die im Folgenden als Ursprungsdaten bezeichnet werden, zeigen dabei einen leicht s-förmigen Verlauf. Gemäß der Gleichungen (6.3) bis (6.6) wurden an die Ursprungsdaten die Funktionen angenähert bzw. die Filterung durchgeführt. Um die Berechnungen miteinander vergleichen zu können, wurde eine Residuenanalyse durchgeführt. Durch die Auftragung der Residuen sind die Abweichungen der Anpassungen von den Ursprungsdaten deutlicher sichtbar (Abbildung 6.25b).

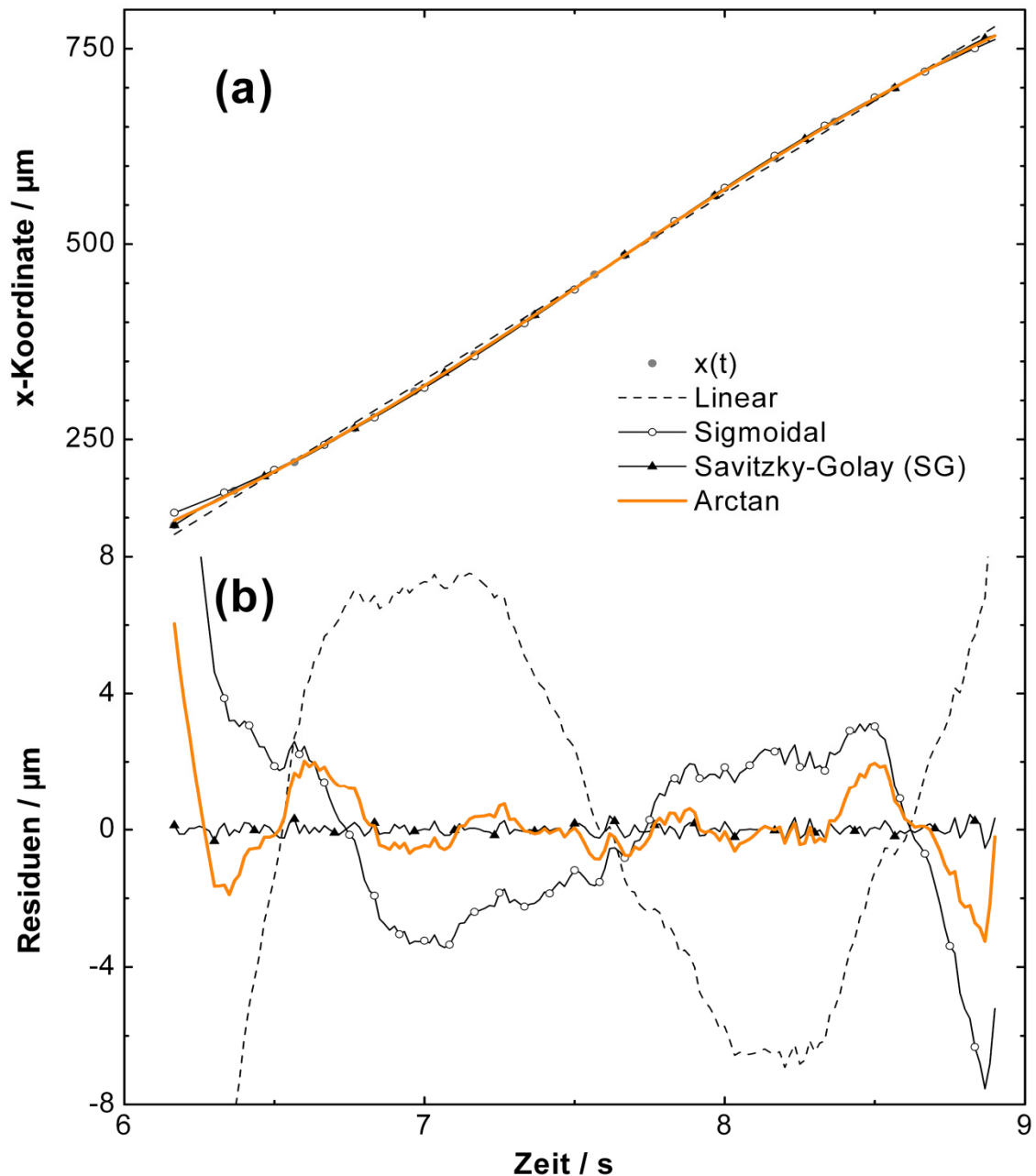


Abbildung 6.25: Ursprungsdaten und Anpassung der mathematischen Modelle (a). Die Bewertung der Berechnungen erfolgt anhand einer Residuenanalyse (b).

Tabelle 6.3 fasst die Bewertung der Modelle quantitativ durch das Bestimmtheitsmaß, das Maximum der Residuen und die aufsummierten Residuen zusammen. Es zeigt sich, dass das lineare Modell die höchste absolute Abweichung von 7.53 μm bei den Residuen und auch den höchsten Wert der aufsummierten Residuen aufweist.

Tabelle 6.3: Bewertung der Anpassungen durch Residuenanalyse.

| Modell | Bestimmtheitsmaß R^2 | Maximum Residuen, absolut [μm] | Residuen, aufsummiert [μm] |
|-----------------------|--|---|---|
| Linear | 0.99903 | 7.53 | 600.12 |
| Sigmoidal | 0.99976 | 3.44 | 250.60 |
| Savitzky-Golay | - | 0.40 | 14.82 |
| Arctan | 0.99998 | 2.02 | 73.04 |

Die kleinsten Residuen wurden mit dem SG-Modell erreicht. Dabei gilt zu beachten, dass mithilfe des SG-Modells lediglich eine Filterung der Daten vorgenommen wird. Das SG-Modell ist kein physikalisches Modell und somit kann kein Bestimmtheitsmaß angegeben werden. In Abhängigkeit von den Filtereinstellungen kommt es zu einer mehr oder weniger starken Glättung der Ursprungsdaten, was den Geschwindigkeitsverlauf direkt beeinflusst. Da die Filtereinstellungen manuell vorgenommen werden, wird das Ergebnis durch mehr oder weniger stark vorgenommene Glättung beeinflusst. Bei der Auswertung der Trajektorien konnte festgestellt werden, dass für ein verwertbares Ergebnis die Filterung nur an Trajektorien mit mehr als 25 Datenpunkten durchgeführt werden sollte. Somit können Trajektorien, mit einer geringeren Anzahl an Datenpunkten nicht mit dem SG-Modell bearbeitet werden.

Sowohl beim sigmoidalen wie auch beim Arctan-Modell werden alle Daten zur Bestimmung des Geschwindigkeitsverlaufs und damit zur Bestimmung der photophoretischen Geschwindigkeit herangezogen. Die Residuen des sigmoidalen Modells sind dabei größer als die des Arctan-Modells. Somit stellt das Arctan-Modell, ausgehend von der Residuenanalyse, die beste Anpassung der Daten an eine nichtlineare Funktion dar.

Die Modelle unterscheiden sich auch hinsichtlich ihrer Ergebnisse in der Bestimmung der Maximalgeschwindigkeit aus dem Geschwindigkeitsverlauf. Abbildung 6.26 zeigt den zeitlichen Verlauf der photophoretischen Geschwindigkeit eines Partikels im Laserstrahl. Neben den Ursprungsdaten sind die Ergebnisse der numerischen Ableitungen des linearen, SG, sigmoidalen und des Arctan-Modells dargestellt. Dabei zeigt die mit Hilfe des linearen Modells berechnete Geschwindigkeit den niedrigsten Wert. Bei Verwendung des SG-Modells gibt es gravierende Fehlerquellen bei der Bestimmung des Geschwindigkeitsmaximums. An den Rändern der Trajektorie treten aufgrund von Randeffekten, die durch das Auftauchen bzw. Verschwinden des Partikels aus dem Bild verursacht werden, extreme Geschwindigkeitswerte auf. Um den Einfluss der Randeffekte zu minimieren, wurde zur Bestimmung des Maximums die ersten und letzten zehn Datenpunkte einer Trajektorie nicht beachtet. Die Einstellungen des SG-Filters haben direkten Einfluss auf den Geschwindigkeitsverlauf. Je nach Glättung werden die Fluktuationen im Geschwindigkeitsverlauf mehr oder weniger stark ausgeglichen.

Die Bestimmung des Maximums aus dem Geschwindigkeitsverlauf ist daher von den Einstellungen der Filterparameter abhängig und führt in den meisten Fällen zu der Bestimmung eines zu hohen Wertes für die photophoretische Geschwindigkeit.

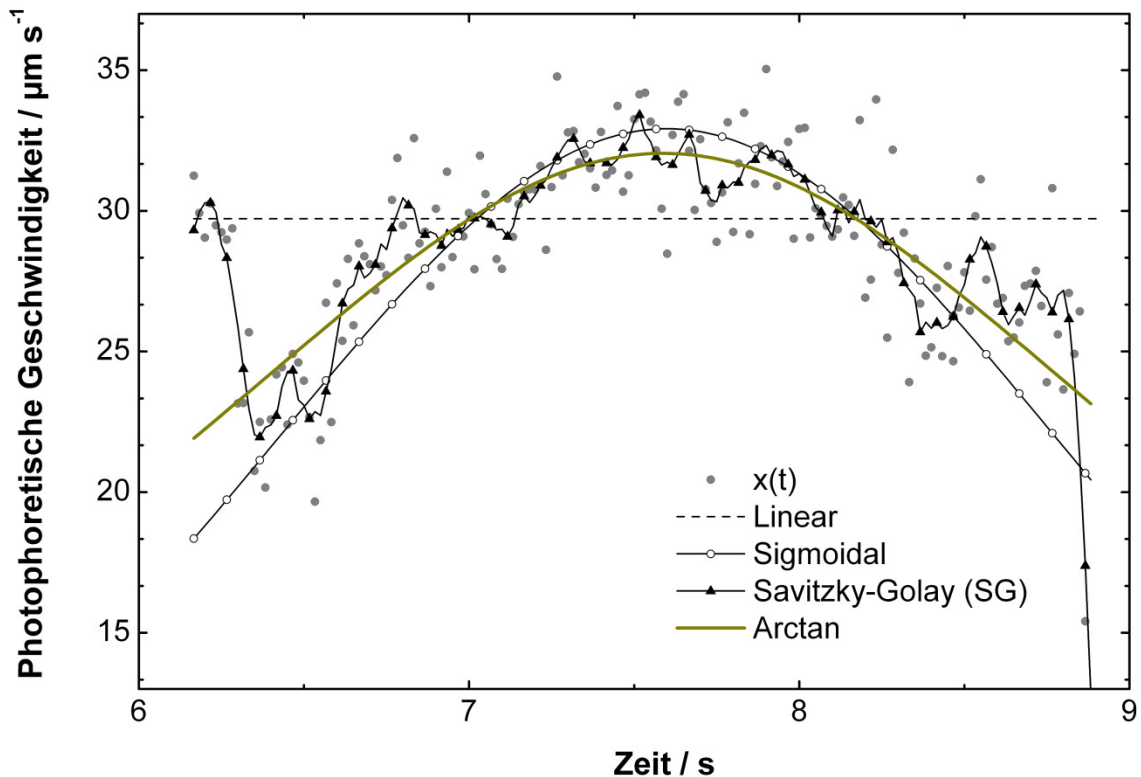


Abbildung 6.26: Zeitlicher Verlauf der photophoretischen Geschwindigkeit durch numerische Ableitung der an die Ursprungsdaten angepassten Funktionen.

Abbildung 6.27 zeigt Geschwindigkeitsverteilungen, die mit den vier verschiedenen mathematischen Modellen aus einem Datensatz mit mehr als hundert Trajektorien errechnet wurden. Die Häufigkeiten sind dabei logarithmisch gegen die photophoretischen Geschwindigkeiten aufgetragen. Zur besseren Visualisierung sind die diskreten Datenpunkte miteinander verbunden.

In den Histogrammen treten die photophoretischen Geschwindigkeiten im Bereich zwischen $20 \mu\text{m s}^{-1}$ und $45 \mu\text{m s}^{-1}$ auf. Neben den photophoretischen Geschwindigkeiten zeigt das Histogramm vermehrt Partikel mit Geschwindigkeiten $< 10 \mu\text{m s}^{-1}$ auf. Diese Geschwindigkeitswerte stammen von Partikeln, die der Hintergrundströmung folgen. Im Vergleich mit Abbildung 6.24 ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem abgeschätzten Wert von etwa $0.5 \mu\text{m s}^{-1}$ und den durch die Trajektorienanalyse berechneten häufigsten Werten im Bereich von $1 \mu\text{m s}^{-1}$.

Abbildung 6.28 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Geschwindigkeitsbereichs zwischen $20 \mu\text{m s}^{-1}$ und $45 \mu\text{m s}^{-1}$. Tabelle 6.4 fasst die Ergebnisse der Geschwindigkeitsverteilungen zusammen. Offenbar wird durch die unterschiedliche mathematische Behandlung der Messdaten vor allem die Lage des Maximums beeinflusst, während die Breite der Verteilung nahezu unverändert bleibt.

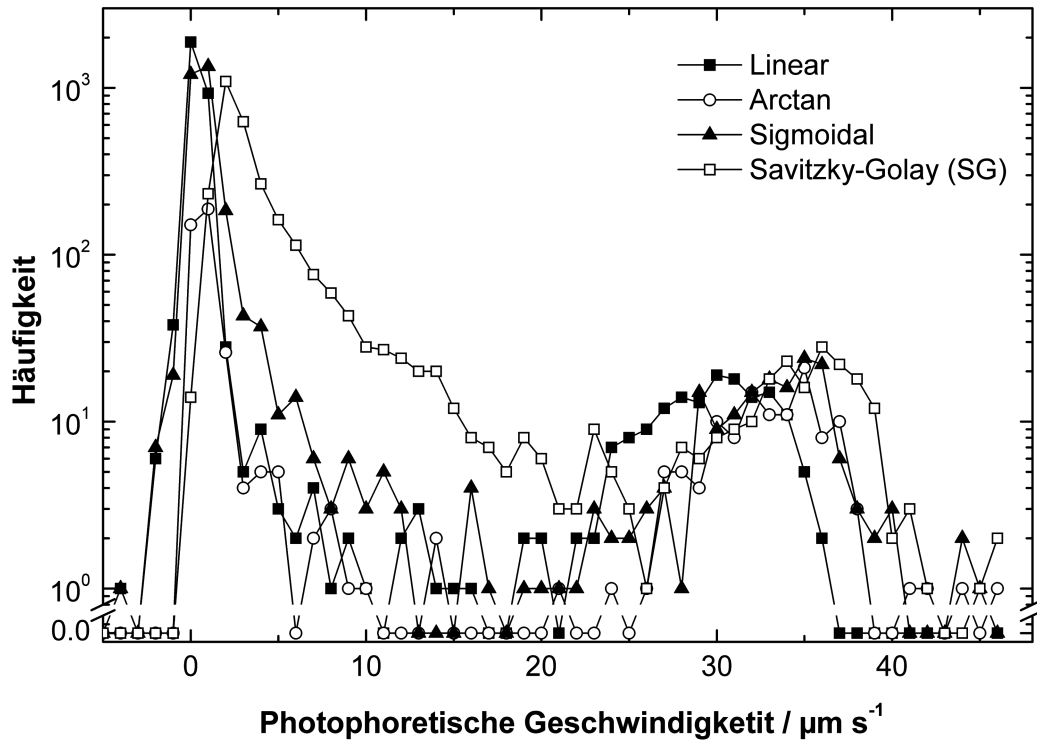


Abbildung 6.27: Geschwindigkeitsverteilungen der linearen, sigmoidalen, Arctan und SG-Modelle in halblogarithmischer Darstellung.

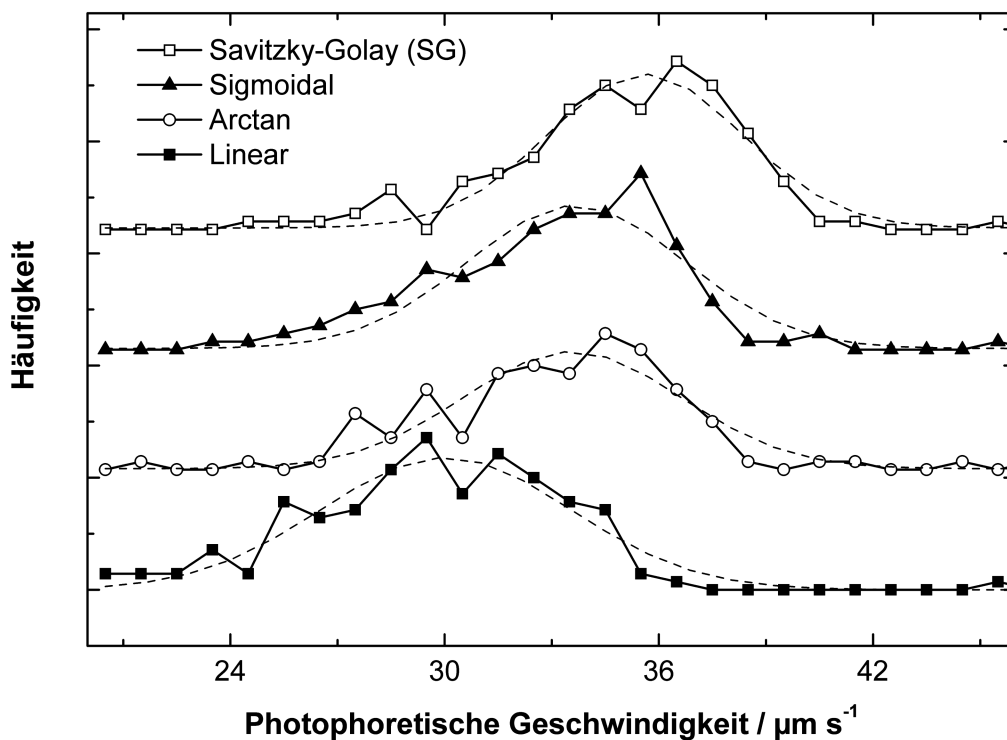


Abbildung 6.28: Geschwindigkeitsverteilungen der linearen, Arctan, sigmoidalen und SG-Modelle. Die Verteilungen sind Gauß-Verteilungen angenähert.

Analog zur Auswertung der einzelnen Trajektorie (siehe Abbildung 6.26) ergibt sich beim Vergleich der Geschwindigkeitswerte aus den Geschwindigkeitsverteilungen ein vergleichba-

res Ergebnis. Es zeigt sich, dass die durch die Lage der Maxima der Geschwindigkeiten von Modell zu Modell um bis zu $3 \mu\text{m s}^{-1}$ voneinander abweichen. Mit Hilfe des linearen Modells wurde für die mittlere photophoretische Geschwindigkeit der hundert Einzelpartikel ein Wert von $30.03 \mu\text{m s}^{-1}$ bestimmt. Die mit dem SG-Modell bestimmte mittlere photophoretische Geschwindigkeit ist mit $35.61 \mu\text{m s}^{-1}$ der höchste Wert.

Tabelle 6.4: Zusammenfassung der Ergebnisse.

| Methoden | Lage des Maximums | Breite $\pm 1s [\mu\text{m s}^{-1}]$ | Erkennung [%] |
|----------------|-------------------|--------------------------------------|---------------|
| Linear | 30.03 | 3.50 | 99.3 |
| Sigmoidal | 33.69 | 3.05 | 99.3 |
| Savitzky-Golay | 35.61 | 2.73 | 100 |
| Arctan | 33.58 | 3.06 | 83.6 |

Aus dem qualitativen Vergleich der Geschwindigkeitsverläufe in Abbildung 6.27 kann abgeleitet werden, dass eine gute Trennung der Geschwindigkeiten zwischen Hintergrundströmung und photophoretischer Partikelgeschwindigkeit mithilfe des sigmoidalen, des linearen und des Arctan-Modells erfolgt.

Die mit dem SG-Modell durchgeführte Geschwindigkeitsbestimmung wird von Partikeln, die sich nicht im Strahl befinden, stark beeinflusst. Unterhalb von $20 \mu\text{m s}^{-1}$ treten im Vergleich zu den mit dem linearen, sigmoidalen oder Arctan-Modell bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen vermehrt Partikel auf. Dadurch wird die Auflösung des SG-Modells vor allem in Richtung des Bereichs niedrigerer Geschwindigkeiten verschlechtert. Das führt bei einem aus mehreren Größen bestehenden Partikelgemisch dazu, dass nicht mehr alle Komponenten voneinander unterschieden werden können.

Die mit dem sigmoidalen bzw. dem Arctan-Modell bestimmten mittleren photophoretischen Geschwindigkeiten weisen mit $33.69 \mu\text{m s}^{-1}$ bzw. $33.58 \mu\text{m s}^{-1}$ gute Übereinstimmung auf. Das Arctan-Modell erwies sich bei der Erkennung der Trajektorien allerdings als am wenigsten zuverlässig. Nur 83.6% der Trajektorien konnten mit dem Arctan-Modell automatisch angenähert werden, bei den übrigen Trajektorien konnte keine automatisierte Regression durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde für die Analyse der Trajektorien das sigmoidale Modell eingesetzt.

6.2.4 Bestimmung der Partikelanzahldichte

Im Gegensatz zu gleichmäßigen, künstlich generierten Anordnungen ist bei Realbildern eine zufällige Verteilung der Partikelpositionen anzutreffen. Abbildung 6.29a zeigt ein künstlich erzeugtes Bild, auf dem Partikel in zehn Reihen zu je zehn Partikeln im gleichmäßigen Abstand mit einem mittleren Partikelabstand von 40 px angeordnet sind. In Abbildung 6.29b ist eine zufällig generierte Partikelanordnung gezeigt.

Die Bildgröße beträgt jeweils $400 \times 400 \text{ px}^2$. Bei Annahme einer 2.5-fachen Vergrößerung resultiert eine Bildgröße von $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$. Für eine Tiefenschärfe von $10 \mu\text{m}$ entspricht ein Partikelabstand von 40 px einer realen Konzentration von etwa 100 mg L^{-1} für PS-Kolloide der Größe $3 \mu\text{m}$.

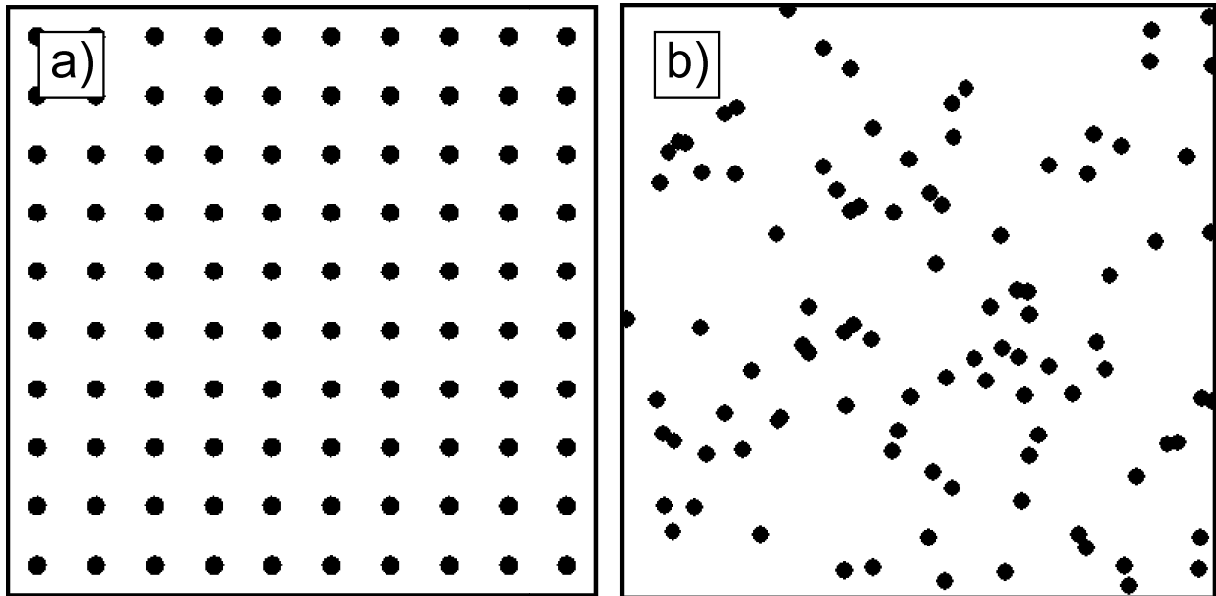


Abbildung 6.29: Geordneter Partikelabstand (a) und zufällig generierte Lage der Partikel (b) mit jeweils einem mittleren Partikelabstand von 40 px .

Bei der zufälligen Partikelanordnung kann der Partikelabstand Werte annehmen, die für ein Partikelpaar sowohl überhalb wie auch unterhalb des theoretisch ermittelten Partikelabstands gemäß Gleichung (5.5) liegen. An den Stellen, an denen der Partikelabstand die Auflösungsgrenze unterschreitet, ist eine Bestimmung der Geschwindigkeit nicht möglich (vgl. Abschnitte 5.2.5 und 5.2.7). Die zufällige Anordnung der Partikel kann sich somit ungünstig auf die Bestimmung der photophoretischen Geschwindigkeit auswirken.

Die Realbilder wurden mit dem in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Aufbau erzeugt. Zur Evaluierung der automatischen Bildverarbeitung wurden Kolloidsuspensionen von Polystyrolpartikeln mit einem Durchmesser von $3 \mu\text{m}$ mit Konzentrationen im Bereich von 1 mg L^{-1} bis 100 mg L^{-1} verwendet. Für jede Konzentration wurde eine Bildersequenz mit mindestens 300 Bildern aufgenommen. Jeweils ein repräsentatives Bild von einer Konzentrationsreihe ist in Abbildung 6.30 wiedergegeben. Die Konzentrationen betragen dabei 1.0 mg L^{-1} (a), 10 mg L^{-1} (b) bzw. 100 mg L^{-1} (c). Deutlich ist mit dem Anstieg der Konzentration auch die Zunahme der Partikelanzahl auf den Bildern zu erkennen. Die Partikelanzahlen der einzelnen Bilder wurden mit der in Abschnitt 5.2.6 beschriebenen Methode automatisch ausgezählt. Durch das Unterprogramm COM werden die Partikel eines Bildes fortlaufend indiziert. Die Partikelanzahl N entspricht dem höchsten Indizierungswert.

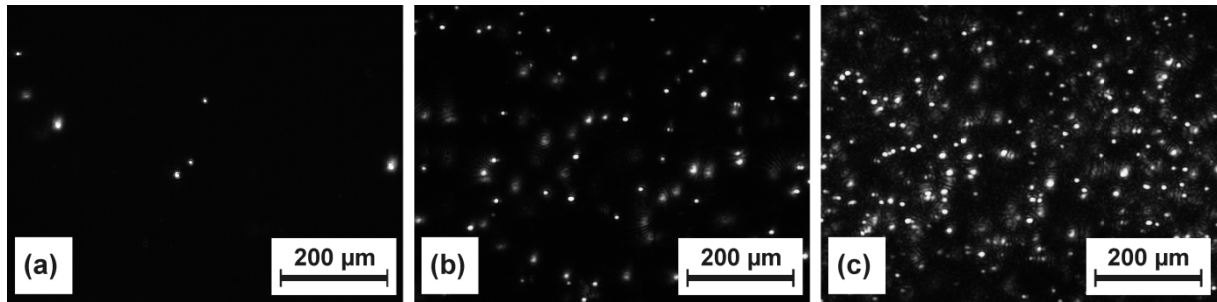


Abbildung 6.30: Bilder von PS-Kolloid-Suspensionen der Konzentrationen 1 mg L^{-1} (a), 10 mg L^{-1} (b), bzw. 100 mg L^{-1} (c). Der Durchmesser der PS-Kolloide beträgt $3.0 \text{ }\mu\text{m}$.

Aus den Partikelanzahlen der Einzelbilder wurden für jede Konzentration die Häufigkeitsverteilungen ermittelt. In Abbildung 6.31 sind die resultierenden Histogramme für die Partikelanzahlen der untersuchten Konzentrationen wiedergegeben. Die Maximalwerte der Histogramme sind auf den Wert eins normiert. Wie erwartet, steigt die mittlere Partikelanzahl mit der Konzentration an.

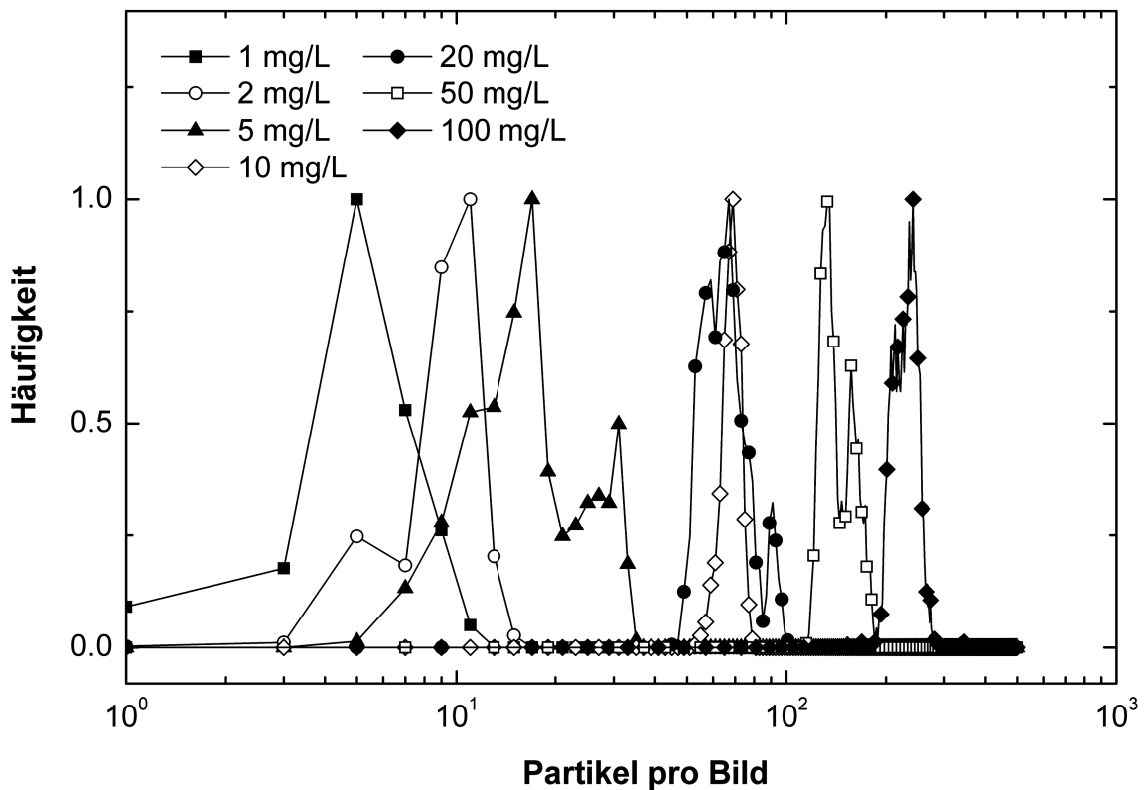


Abbildung 6.31: Normierte Häufigkeitsverteilungen der Partikelanzahlen für $3\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel bei Konzentrationen zwischen 1.0 mg L^{-1} und 100 mg L^{-1} .

Aus den Partikelanzahlverteilungen aus Abbildung 6.31 wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet und in Abbildung 6.32 aufgetragen. Die Datenpunkte stellen Mittelwerte aus jeweils mehr als 300 Einzelbildern dar. Bei einer Konzentration von 10 mg L^{-1} ergibt sich offensichtlich eine erhöhte Partikelanzahl, was auf Verbleib von Probe

in der Flusszelle aus vorhergehenden Messungen herrühren könnte. An die Messdaten wurde durch nichtlineare Regression eine Funktion folgender Form angepasst:

$$N = a(n_V)^b . \quad (6.7)$$

Das Bestimmtheitsmaß beträgt $R^2 = 0.964$ ($n = 7$, $m > 300$). Durch die Regression wurde der Exponent zu $b = 0.831$ berechnet. Die an die Daten angepasste Funktion ist in Abbildung 6.32 als Linie dargestellt.

Der theoretische Verlauf der Partikelanzahl wurde für eine Fläche $A = 0.44 \text{ mm}^2$ durch Einsetzen von Gleichung (5.3) in (5.4) und Umstellen gemäß

$$N = A(n_V)^{\frac{2}{3}} \quad (6.8)$$

berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.32 als unterbrochene Linie eingezeichnet.

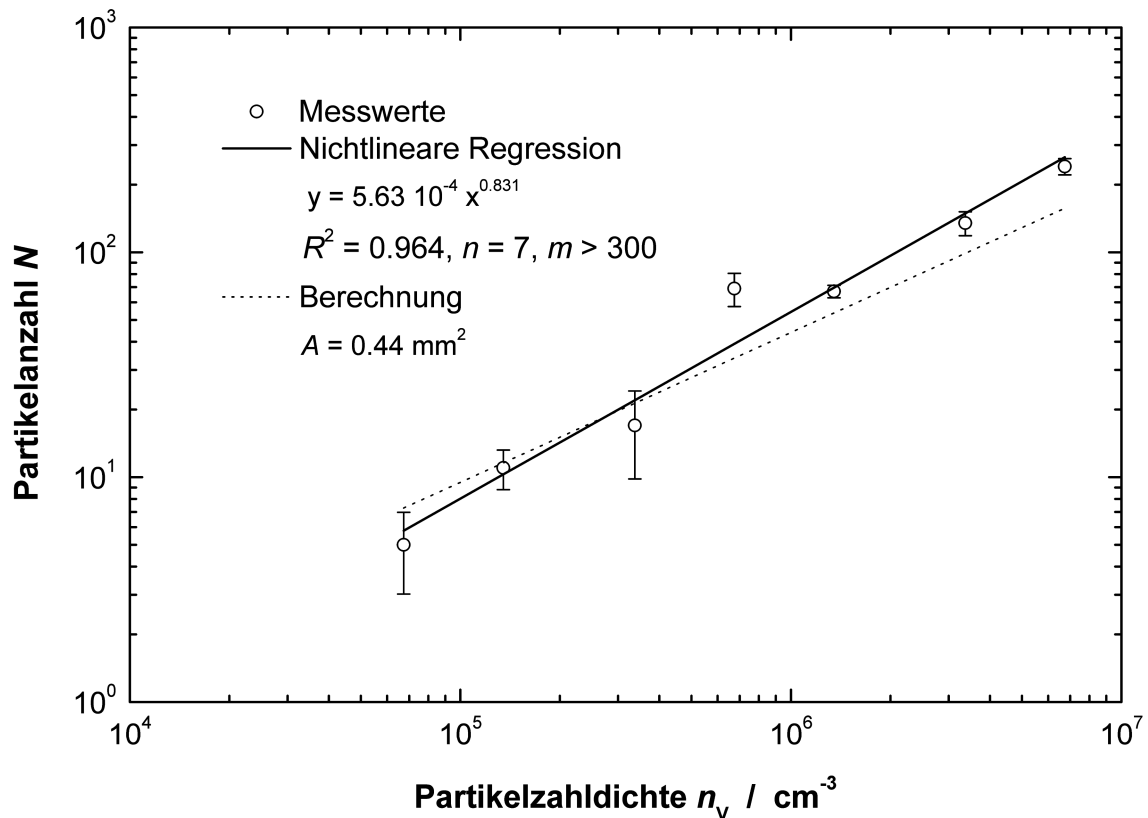


Abbildung 6.32: Auftragung der Partikelanzahl in Abhängigkeit von der Partikelanzahl pro Volumen.

Aus dem Vergleich der Messdaten mit den berechneten Daten zeigt sich, dass der Exponent b der Messdaten größer bestimmt wird, als durch die Theorie berechnet. Die Bestimmung der Partikelanzahldichte ist einer statistischen Unsicherheit unterworfen, die mit abnehmender Konzentration zunimmt. Zudem kommt es bei einer langsamen Fließbewegung aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen den Polystyrolpartikeln und der Flüssigkeit zur Sedimentation

von Partikeln. Dadurch verringert sich die Anzahl der im Bild sichtbaren Partikel über die Zeit. Wird zu Spülzwecken die Fließgeschwindigkeit erhöht, kommt es zu Resuspension von sedimentierten Partikeln und die Partikelanzahl steigt mitunter über den ursprünglichen Wert der untersuchten Suspension an.

Zur Abschätzung der Partikelanzahldichte wird Gleichung (6.8) herangezogen. Werden die statistische Unsicherheit und die durch Sedimentation hervorgerufenen Einflüsse in Kauf genommen, kann die Messung der Partikelanzahl zur Bestimmung der Partikelanzahldichte Bereich von $5.0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ bis $5.0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ herangezogen werden.

6.2.5 Evaluierung der automatischen Bildauswertung

Zur Bestimmung des Konzentrationsbereiches, in dem die Geschwindigkeitsbestimmung mit Hilfe der automatisierten Methoden durchgeführt werden kann, wurden mit der manuellen Methode, der PT-Methode und der PIV-Methode die photophoretischen Geschwindigkeiten von 3- μm -Partikeln aus Polystyrol bestimmt. Dazu wurden die in Abschnitt 6.2.4 bereits beschriebenen Kolloidsuspensionen verwendet, deren Konzentrationen zwischen 1 mg L^{-1} und 100 mg L^{-1} lagen. Durch den Partikelabstand ergibt sich der Zusammenhang zwischen der eingesetzten Partikelkonzentration und der durch die Bildverarbeitung und das optische System mögliche Auflösung.

Aus der Partikelanzahl N wurde mithilfe Gleichung (5.5) der mittlere Abstand der Partikel d_F berechnet, wobei die Bildgröße des Systems $A = 0.44 \text{ mm}^2$ betrug. Abbildung 6.33 zeigt das Ergebnis der Umrechnung der Konzentrationen in den mittleren Partikelabstand d_F .

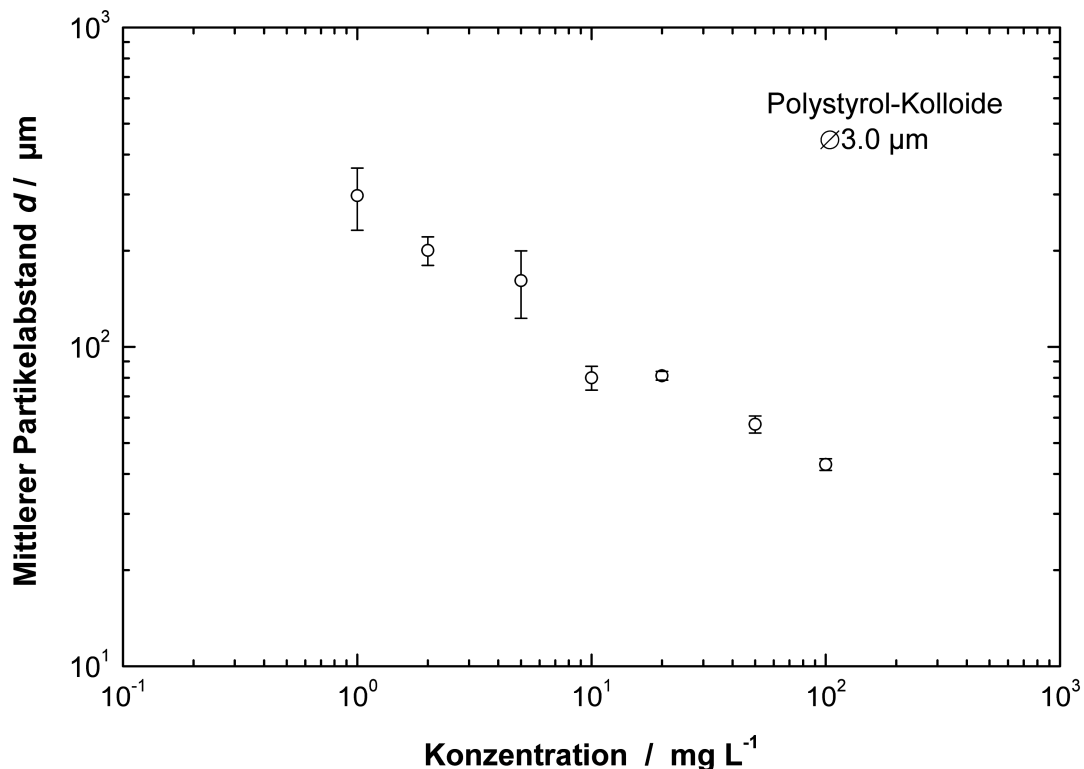


Abbildung 6.33: Mittlerer Partikelabstand für den Konzentrationsbereich zwischen 1.0 mg L^{-1} und 100 mg L^{-1} für 3- μm -PS-Partikel.

Der Parameter der maximalen Distanz der PT-Methode wurde auf 10 px voreingestellt. Die Größe des Unterbereiches bei der PIV-Methode betrug $32 \text{ px} \times 32 \text{ px}$. Die mit Hilfe der drei Methoden berechneten Verläufe der Geschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration sind in Abbildung 6.34 dargestellt. In Tabelle 6.5 sind die Ergebnisse der Evaluierung zusammengestellt.

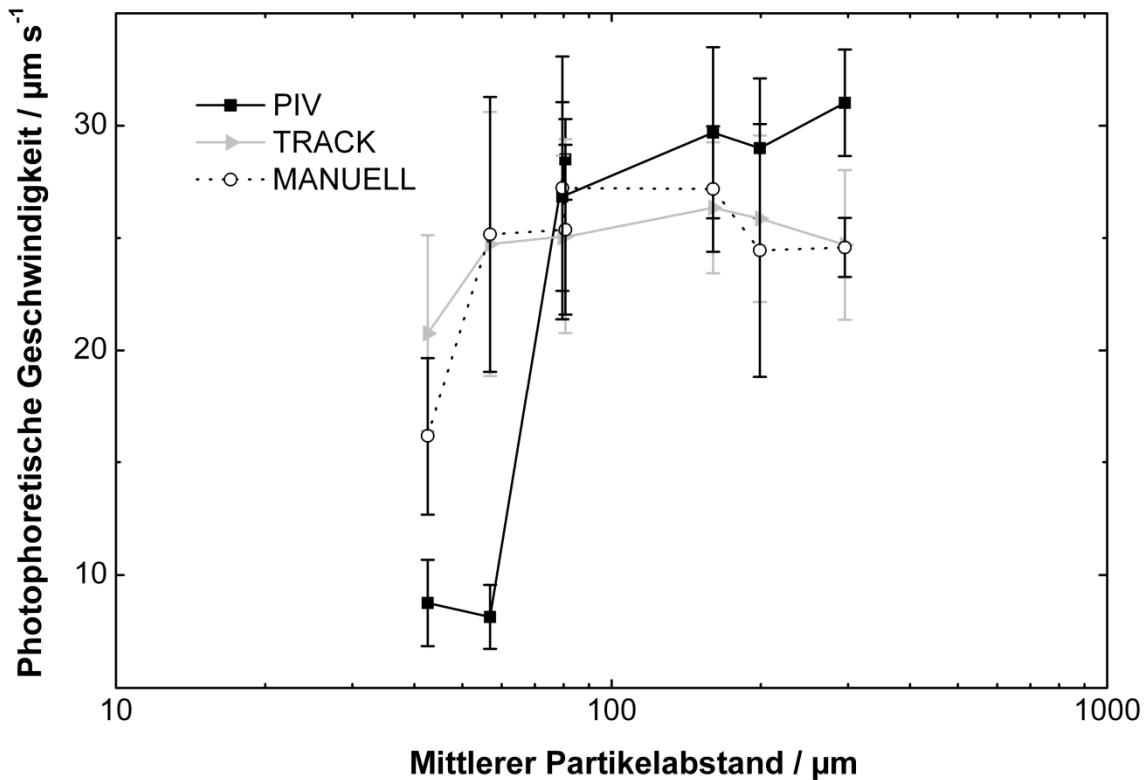


Abbildung 6.34: Einfluss des mittleren Partikelabstandes auf die mittels der PIV-, der PT- bzw. der manuellen Methode bestimmten photophoretischen Geschwindigkeiten.

Die durch die PIV-Methode erhaltenen Geschwindigkeitswerte sind gegenüber denen, mittels der PT-Methode bzw. der manuellen Methode ermittelten Geschwindigkeiten für Partikelabstände im Bereich zwischen $100 \mu\text{m}$ und $300 \mu\text{m}$ um bis zu 20 % erhöht. Dieses Ergebnis kann damit erklärt werden, dass zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverläufe der Maximalwert aus den Geschwindigkeitsfeldern übernommen wurde (vgl. Abschnitte 5.2.7 und 6.2.2). Dadurch werden für die Partikelgeschwindigkeiten Werte bestimmt, die gegenüber denen der anderen Methoden erhöht sind. Die mit der PIV-Methode bestimmten Werte der Geschwindigkeiten sinken nach dem Unterschreiten eines mittleren Partikelabstandes von etwa $80 \mu\text{m}$ unter $10 \mu\text{m s}^{-1}$ ab, obwohl ein Vergleich mit den Originalbildern deutlich höhere Partikelgeschwindigkeiten zeigt. Dadurch beträgt der minimale Partikelabstand, bis zu dem die Geschwindigkeitsbestimmung mittels PIV möglich ist, $80 \mu\text{m}$.

Die durch die manuelle Methode und die PT-Methode bestimmten Geschwindigkeiten zeigen vergleichbare Werte. Beide Methoden können zur Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit bis zu einem minimalen Partikelabstand von $60 \mu\text{m}$ eingesetzt werden, ohne dass sich eine Beeinflussung der Geschwindigkeitsmessung durch die Partikelkonzentration ergibt. Bei ei-

nem Partikelabstand $< 40 \mu\text{m}$ ist zu beobachten, dass die manuell bestimmte Geschwindigkeit deutlich unter $25 \mu\text{m s}^{-1}$ absinkt.

Tabelle 6.5: Zusammenfassung der Evaluierung mit Realbildern.

| Parameter | Einheit | PIV ($32 \times 32 \text{ px}^2$) | PT | manuell |
|---|----------------------|--|------------------|------------------|
| Partikelgeschwindigkeit ($c = 5 \text{ mg L}^{-1}$) | $\mu\text{m s}^{-1}$ | 29.7 | 26.4 | 27.2 |
| Konzentration ($\varnothing 3 \mu\text{m}$) | mg L^{-1} | 20 | 50 | 50 |
| Partikelanzahldichte | cm^{-3} | $1.4 \cdot 10^6$ | $7.0 \cdot 10^6$ | $7.0 \cdot 10^6$ |
| Partikelabstand | μm | 80 | 60 | 60 |

Im Vergleich zu den Originalbildern konnte festgestellt werden, dass sich aufgrund der hohen Konzentration sehr viele Partikel gleichzeitig im Strahl befanden. Durch Abschattungseffekte der Partikel ist nicht mehr gewährleistet, dass die Intensität für alle Partikel gleich ist. Als Folge sinkt die Partikelgeschwindigkeit, was mit der manuellen und der PT-Methode verifiziert werden konnte. Das bedeutet, dass sowohl die manuelle Methode wie die PT-Methode bis Partikelanzahldichten von bis zu $n_V = 7.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ eingesetzt werden können. Für eine störungsfreie Bestimmung der Geschwindigkeit muss sichergestellt sein, dass die Geschwindigkeit nicht von sekundären Effekten, wie das Abschatten im Laserstrahl, beeinträchtigt wird.

Die durch die Evaluierung an Realbildern gefundenen minimalen Partikelabstände der PIV- bzw. der PT-Methode betragen $80 \mu\text{m}$ bzw. $60 \mu\text{m}$. Damit sind die Partikelabstände bei den Realbildern etwa um den Faktor zwei höher, als die Werte, die für regelmässige Anordnung von Partikeln gefunden wurden (vgl. Abschnitte 5.2.5 und 5.2.7). Offensichtlich hat die zufällige Verteilung der Partikel erheblichen Einfluss auf die Auflösung der automatischen Geschwindigkeitsauswertung.

6.3 Photophoretische Geschwindigkeitsmessung

Die Messung der photophoretischen Geschwindigkeit zur Bestimmung von Partikeleigenschaften wird im Folgenden als „Photophoretische Geschwindigkeitsmessung“ (engl. *photophoretic velocimetry*, PPV) bezeichnet. Die Möglichkeiten von PPV werden anhand der Charakterisierung von Testpartikeln mit definierten Eigenschaften aufgezeigt. Durch die Messung der photophoretischen Geschwindigkeit wurde der Partikelradius (Abschnitt 6.3.3) und der Brechungsindex (Abschnitt 6.3.4) von einzelnen Partikeln bestimmt. Neben monodispersen Proben wurden Partikelmischungen charakterisiert (Abschnitt 6.3.5). Die Messungen der photophoretischen Geschwindigkeit wurden mit dem in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Aufbau und der in Abschnitt 5.5.1 beschriebenen Flusszelle durchgeführt.

6.3.1 Laserstrahlintensität

Für jeweils 20 Partikel der Durchmesser 1.9 μm , 2.9 μm , 4.1 μm und 5.1 μm wurden die photophoretischen Geschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Laserstrahlintensität mit Hilfe der PIV-Methode (Abschnitt 5.2.4) aus den Digitalbildern bestimmt und in Abbildung 6.35 aufgetragen.

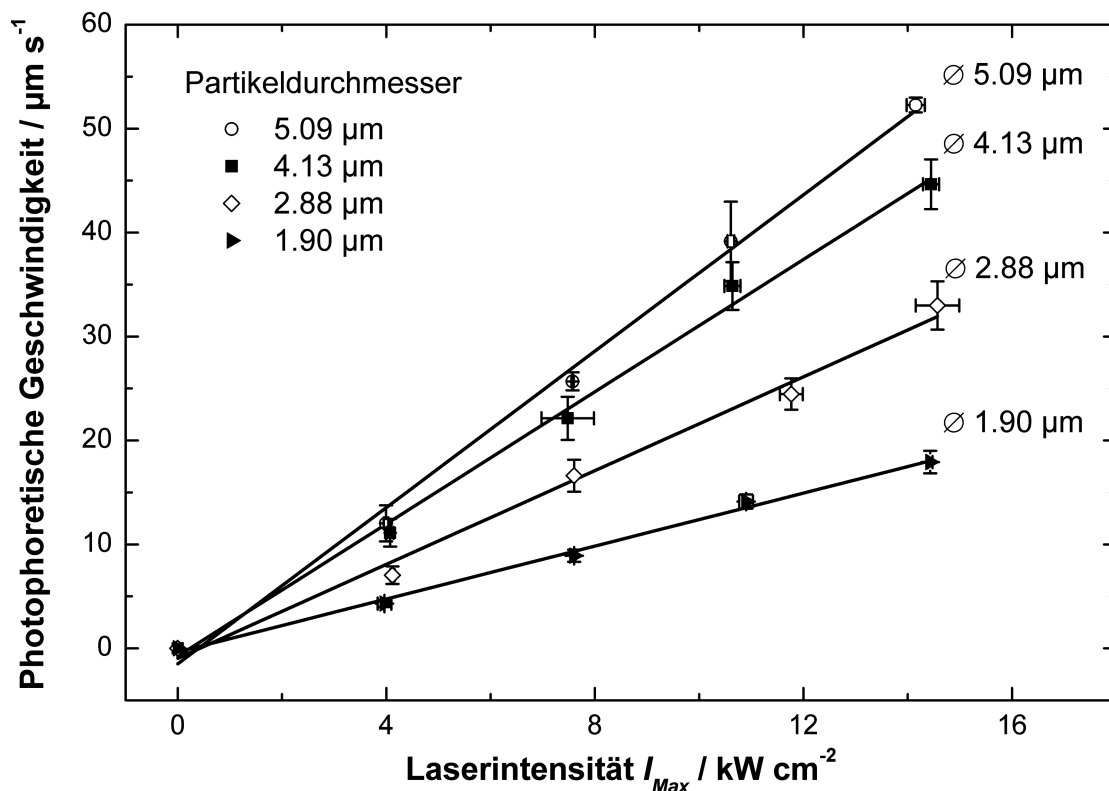


Abbildung 6.35: Lineare Abhängigkeit der photophoretischen Geschwindigkeit von Polystyrolkolloiden von der maximalen Intensität des Laserstrahls ($n = 5$, $m = 20$, 1 s).

Es ergibt sich zwischen der Intensität des Laserstrahls und der photophoretischen Geschwindigkeit ein direkt proportionaler Zusammenhang. An die Messdaten wurden durch lineare Regression Geraden angenähert, die in Abbildung 6.35 eingezeichnet sind. Die in den Glei-

chungen (3.20) und (3.33) vorhergesagte direkte Proportionalität der photophoretischen von der Laserintensität wird somit durch die Messungen experimentell bestätigt.

6.3.2 Partikelradius

In Abbildung 6.36 sind REM-Aufnahmen von PS-Kolloiden der Durchmesser 1.9 μm , 3.0 μm und 4.1 μm dargestellt. Die Kolloide jeder Suspension wurden durch Vakuumfiltration auf Polycarbonatfiltern abgeschieden. Von jeder Partikelgröße wurden die Durchmesser durch manuelles Auszählen von mehr als hundert Einzelpartikeln mithilfe des REM bestimmt.

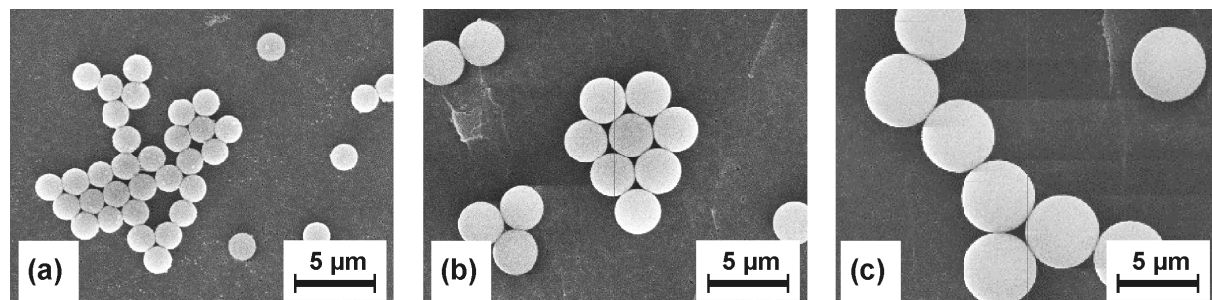


Abbildung 6.36: REM-Aufnahmen von PS-Kolloiden mit einem Durchmesser von 1.9 μm (a), 3.0 μm (b) und 4.1 μm (c).

Aus den Messwerten erfolgte die Berechnung des mittleren Durchmessers und die Standardabweichung. In Tabelle 6.6 sind die durch den Hersteller angegebenen und die mittels REM bestimmten Partikelgrößen zusammengefasst.

Tabelle 6.6: Zusammenfassung der mit dem REM bestimmten Größen der Partikel.

| Herstellerangabe | REM |
|---------------------------|---------------------------|
| $2a \pm 1s / \mu\text{m}$ | $2a \pm 1s / \mu\text{m}$ |
| 1.90 ± 0.04 | 1.86 ± 0.13 |
| 3.00 ± 0.09 | 3.00 ± 0.06 |
| 4.21 ± 0.07 | 4.30 ± 0.04 |
| 5.09 ± 0.58 | 4.96 ± 0.06 |

Die PS-Kolloide stellen durch ihre sphärische Form und monodisperse Größenverteilung ideale Modellpartikel für die Bestimmung der photophoretischen Geschwindigkeit dar. In Abbildung 6.37 sind die photophoretischen Geschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Partikelradius aufgetragen. Die photophoretische Geschwindigkeit nimmt mit der Partikelgröße zu. Der Graph zeigt entgegen der theoretischen Herleitung aus Gleichung (3.33) nicht den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen der photophoretischen Geschwindigkeit und dem Partikelradius.

Aus dem Strahlprofil im Fokus des Lasers ergibt sich, dass die Bedingung $a \ll \omega_0$ nicht erfüllt ist. Die Intensität $I(r)$ weicht für $r > 2.5 \mu\text{m}$ um mehr als 10 % von der maximalen Intensität in der Strahlmitte ab (vgl. Abschnitt 6.1.1).

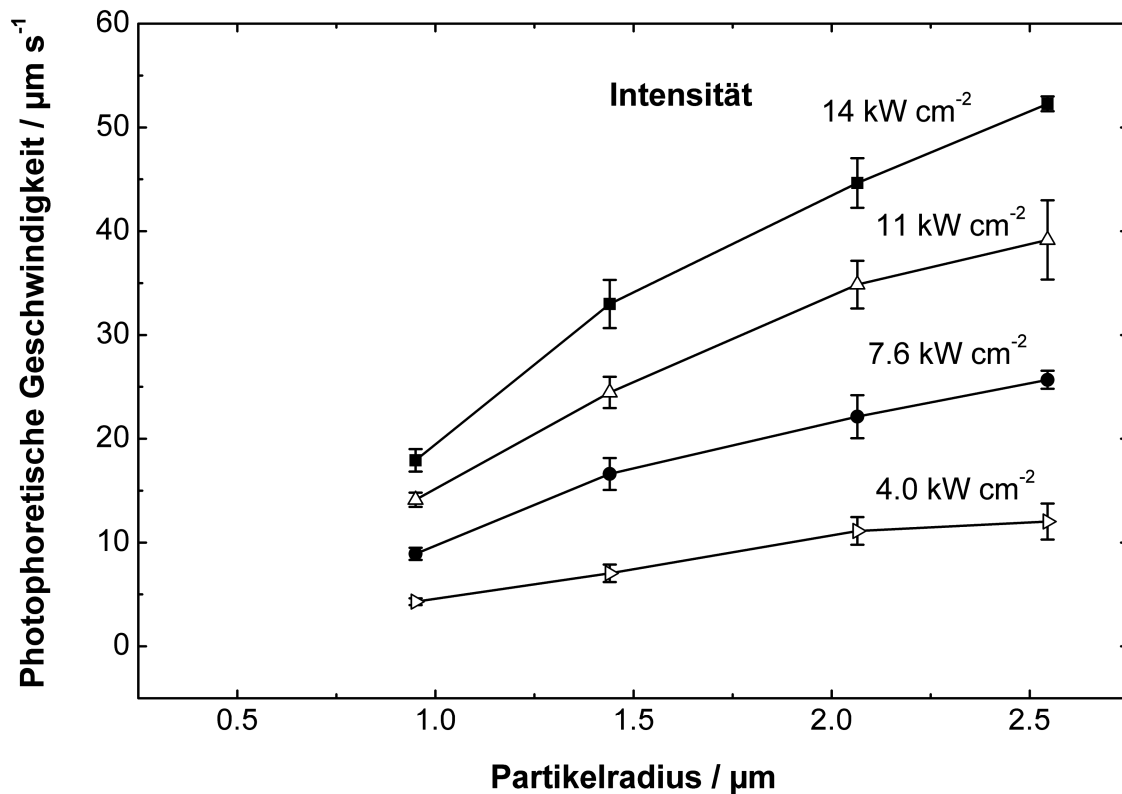


Abbildung 6.37: Photophoretische Geschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Partikelradius.

Aus dem Strahlprofil wurde die auf eine Fläche $A(r)$ wirkende effektive Leistung $P_{eff}(r)$ aus der Intensitätsverteilung $I(r)$ berechnet (vgl. Abschnitt 6.1.1). Der Ausdruck $P_{eff}(a)/a$ wird als normierte effektive Leistung bezeichnet. In Abbildung 6.38 ist die photophoretische Geschwindigkeit gegen die normierte effektive Leistung aufgetragen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der normierten effektiven Leistung und der photophoretischen Geschwindigkeit.

Durch lineare Regression wurde eine Gerade an alle Messwerte angepasst, wobei das Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0.997$ ($n = 16$, $m = 20$, 1 s) beträgt. Unter der Einbeziehung der Inhomogenität des Strahlprofils ergibt sich durch die Normierung auf den Partikelradius eine direkte Proportionalität von

$$v_{PP} \propto \frac{P}{a} . \quad (6.9)$$

Der nichtlineare Verlauf der photophoretischen Geschwindigkeit aus Abbildung 6.37 kann somit durch den Einfluss des Strahlprofils erklärt werden. Die Normierung der effektiven Leistung auf den Partikelradius bestätigt den theoretischen Zusammenhang zwischen der effektiven Leistung und der photophoretischen Geschwindigkeit.

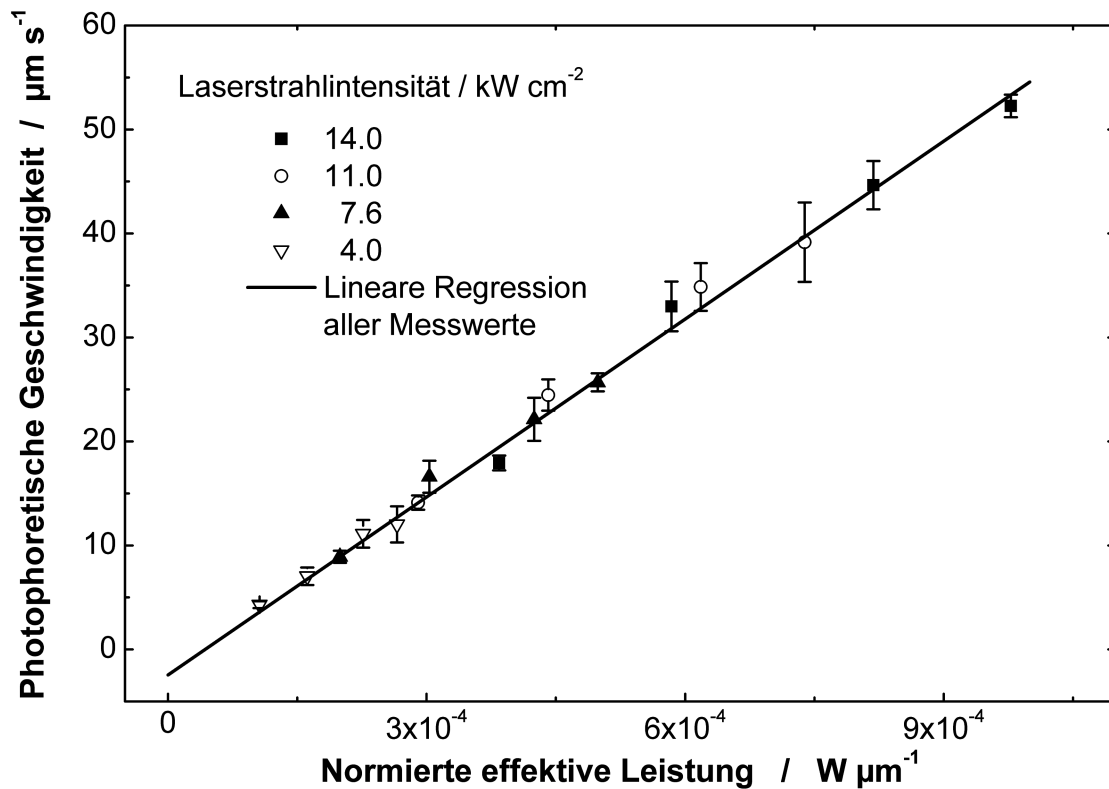


Abbildung 6.38: Auftragung der photophoretischen Geschwindigkeit gegen die normierte effektive Leistung.

6.3.3 Geschwindigkeitsverteilungen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde aufgezeigt, dass mit Hilfe von PPV einzelne Partikel untersucht werden können. Durch die Messung von Geschwindigkeiten aus einer hinreichend großen Anzahl an Partikeln sind statistisch gesicherte Aussagen über kolloidale Suspensionen, z.B. über deren Größenverteilung, möglich. Die Häufigkeitsverteilungen werden im Folgenden als photophoretische Geschwindigkeitsverteilungen definiert.

Mit Hilfe der automatisierten Auswertung der Bildsequenzen durch die PT-Methode wurden Trajektorien von vielen hundert einzelnen Partikeln bestimmt (Abschnitt 5.2.6). Aus den Trajektorien wurden mit dem Unterprogramm TRAN die photophoretischen Geschwindigkeiten mit Hilfe des sigmoidalen Modells berechnet (Abschnitt 6.2.3).

Die ermittelten Geschwindigkeitsverteilungen von Polystyrol-Partikeln der Durchmesser 1.9 μm , 3.0 μm und 4.1 μm sind in Abbildung 6.39a dargestellt. Die diskreten Werte der Geschwindigkeitsverteilungen sind zur besseren Visualisierung miteinander verbunden. In jeder Geschwindigkeitsverteilung befindet sich das Signal der Partikel, die sich mit ihrer charakteristischen photophoretischen Geschwindigkeit fortbewegen, im Bereich zwischen $10 \mu m s^{-1} < v_{pp} < 50 \mu m s^{-1}$. Das Signal von Partikeln, die sich nicht im Bereich des Laserstrahls befinden und sich mit der Geschwindigkeit der Hintergrundströmung bewegen, liegt

bei Geschwindigkeiten zwischen $0 > v_{pp} > 10 \mu\text{m s}^{-1}$. Die photophoretische Geschwindigkeit ist im vorliegenden Fall basisliniengrennt von der Hintergrundströmung.

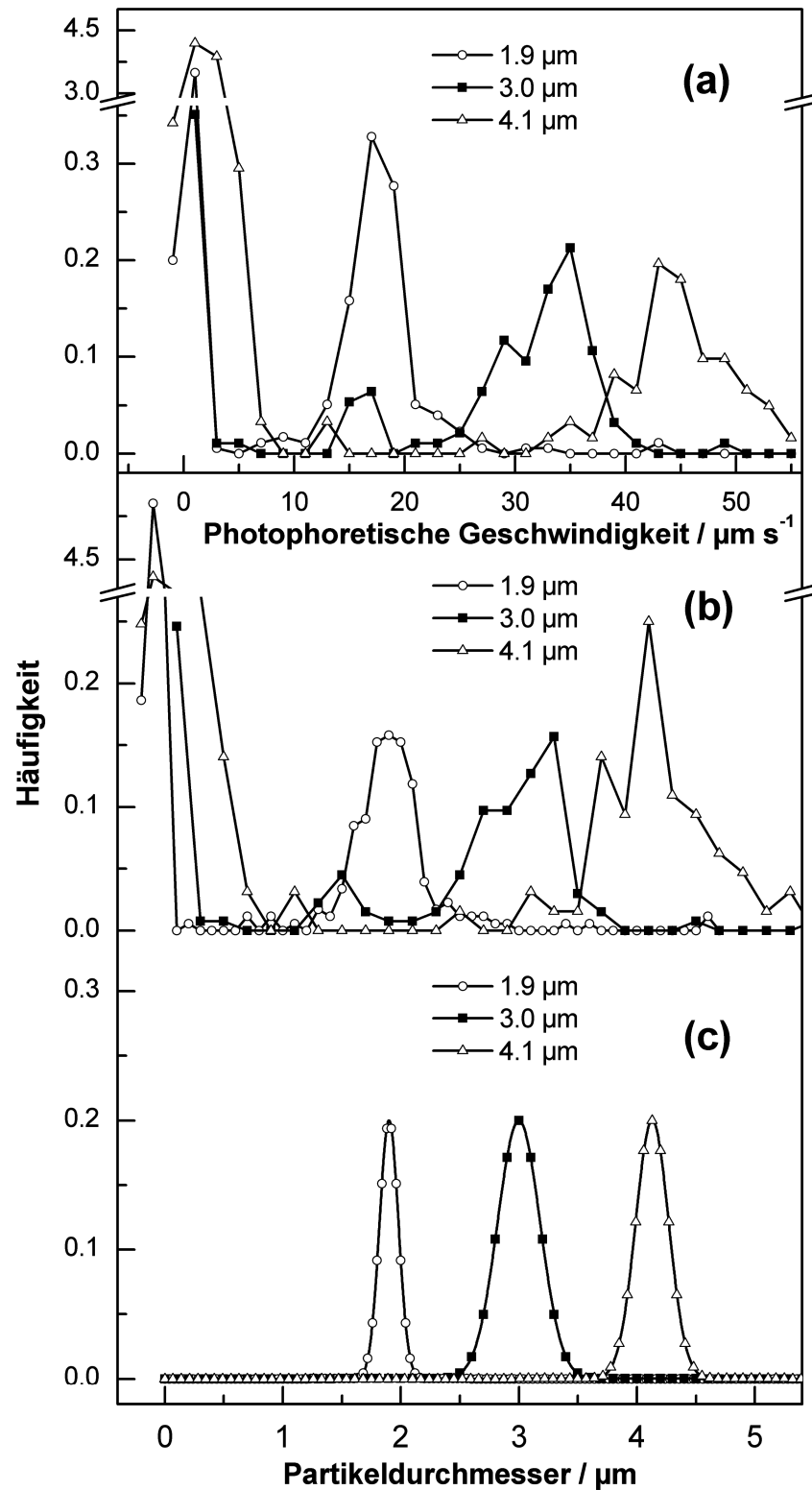


Abbildung 6.39: Aus Geschwindigkeitsverteilungen (a) berechnete Größenverteilung (b) der Kolloide im Vergleich mit den Daten des Herstellers (c).

Die Größenverteilung der Partikel wird aus den gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen berechnet. Die Annahme von $Q(a) = \text{const.}$ ist für den vorliegenden Fall nicht erfüllt. Da die Abmessungen der Partikel im Bereich der Wellenlänge des Laserstrahls liegen, d.h. $a \approx \lambda$, führt die Annahme einer konstanten photophoretischen Effizienz für Partikel im Größenbereich von $0.5 \mu\text{m} < a < 5 \mu\text{m}$ zu einem nicht vernachlässigbaren Fehler von mehr als 17 %. Die Größenabhängigkeit der photophoretischen Effizienz wird mithilfe der Mie-Theorie berechnet. Für Partikelradien im untersuchten Größenbereich kann die Größenabhängigkeit von $Q(a)$ für PS-Kolloide durch einen Differenzenquotienten von

$$\frac{\Delta Q}{\Delta a} \approx 0.022 \mu\text{m}^{-1} \quad (6.10)$$

angegeben werden [134]. Unter der Annahme, dass die Berechnung für monodisperse Partikel durchgeführt wird, ergibt sich für die Umrechnung der photophoretischen Geschwindigkeiten in Partikelradien nach Einsetzen der Werte $\omega_0 = 12 \mu\text{m}$ und $P = 28 \text{ mW}$ aus der Umstellung von Gleichung (3.33):

$$a[\mu\text{m}] = 0.0109[\text{s}] \times \frac{v_{PP} \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{s}} \right]}{Q}. \quad (6.11)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (6.10) und (6.11) können die photophoretischen Geschwindigkeitsverteilungen in Partikelgrößen umgerechnet werden. Für die Berechnung wird die photophoretische Effizienz in Abhängigkeit von der Größe und vom Brechungsindex festgelegt. Das Ergebnis der Berechnung der Partikelgrößenverteilung aus den Geschwindigkeitsverteilungen aus Abbildung 6.39a ist in Abbildung 6.39b dargestellt. In Tabelle 6.7 sind die für die Umrechnung ausgewählten photophoretischen Effizienzen und die daraus resultierenden Partikelgrößen zusammengestellt. Zum Vergleich wurden die durch den Hersteller angegebenen Größenverteilungen in Abbildung 6.39c dargestellt.

Tabelle 6.7: Zusammenfassung der Messdaten und der berechneten Werte.

| Partikeldurchmesser (Herstellerangabe) $2a \pm 1s$ [μm] | Photophoretische Effizienz [134, 189] Q | Partikeldurchmesser (berechnet aus PPV) $2a \pm 1s$ [μm] |
|---|---|--|
| 1.90 ± 0.04 | 0.11 | 1.90 ± 0.18 |
| 3.00 ± 0.09 | 0.13 | 3.00 ± 0.40 |
| 4.13 ± 0.07 | 0.14 | 4.13 ± 0.32 |

Der Vergleich der Herstellerangabe mit dem aus der photophoretischen Bewegung bestimmten Partikeldurchmesser zeigt für die untersuchten Größen im Bereich von $1.9 \mu\text{m} < 2a < 4.1 \mu\text{m}$ eine gute Übereinstimmung.

Die Berechnung des Partikeldurchmessers erfolgte durch die Annahme eines Wertes für die photophoretische Effizienz, die durch den Brechungsindex des Partikelmaterials festgelegt ist (Abschnitt 3.1.5). Ist der Brechungsindex der zu untersuchenden Partikelsorte bekannt, kann die Partikelgrößenverteilung der Probe somit über die Messung der photophoretischen Geschwindigkeit ermittelt werden.

6.3.4 Brechungsindex

Neben der Bestimmung der Partikelgröße wurde untersucht, inwieweit anhand der Auswertung der PP-Geschwindigkeit der Brechungsindex von Partikeln bestimmt werden kann. In Abschnitt 3.1.5 wurde der Zusammenhang zwischen der PP-Effizienz und des Brechungsindex mithilfe der geometrischen Optik berechnet. Demzufolge kann bei Kenntnis der Partikelgröße die photophoretische Effizienz aus der gemessenen photophoretischen Geschwindigkeit berechnet werden.

Abbildung 6.40 zeigt REM-Aufnahmen von PS (a), MF (b) und SiO₂-Partikeln. Der Partikeldurchmesser wurde aus REM-Aufnahmen von mindestens 20 Partikeln bestimmt. Die sich ergebenden Größenverteilungen zeigen gute Übereinstimmung mit den Herstellerangaben. Die Partikelgrößen lagen für alle drei Partikelsorten bei 2 µm, wobei die Breite der Größenverteilungen kleiner als 7 % ist. Tabelle 6.8 fasst die Charakterisierung der Partikel zusammen.

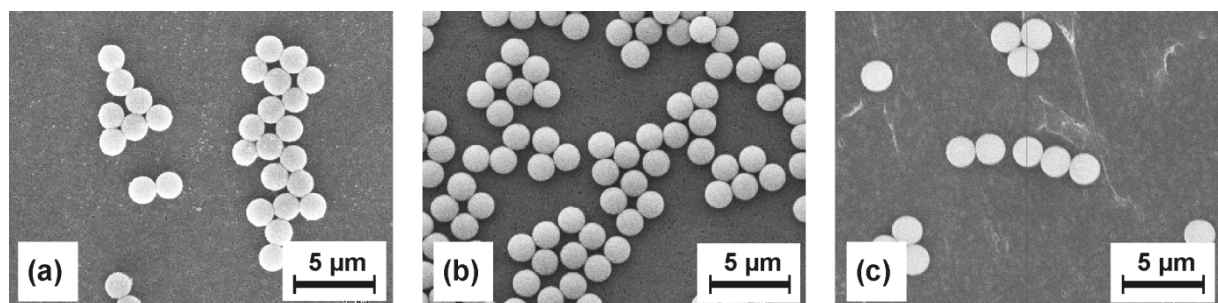


Abbildung 6.40: REM-Aufnahmen von Kolloiden aus Polystyrol (a), Melaminharz (b) und SiO₂ mit einem Durchmesser von 2 µm.

Tabelle 6.8: Zusammenstellung der Charakterisierung von Partikeln mittels REM und PPV.

| Bezeichnung | Partikeldurchmesser $2a \pm 1s$ (Herstellerangabe) [µm] | Partikeldurchmesser $2a \pm 1s$ (REM) [µm] | Brechungsindex n_1 (Herstellerangabe) | Brechungsindex $n_1 \pm 1s$ (mittels PPV) | Maximale Abweichung in % |
|------------------|--|---|---|---|-----------------------------|
| PS | 1.81 ± 0.04 | 1.86 ± 0.13 | 1.59 | 1.615 ± 0.025 | 1.9 % |
| SiO ₂ | 1.93 ± 0.05 | 2.02 ± 0.05 | 1.42 | 1.389 ± 0.007 | 2.1 % |
| MF | 1.88 ± 0.04 | 1.81 ± 0.06 | 1.68 | 1.738 ± 0.049 | 4.0 % |

Von jeder Partikelsorte wurden die Bewegungen von mindestens hundert Einzelpartikeln aufgezeichnet. Aus den Bildern wurden mithilfe der PT-Methode (Abschnitt 5.2.6) die Trajektorien der Einzelpartikel ermittelt. Die Bestimmung der photophoretischen Geschwindigkeiten aus den Trajektorien erfolgte unter Verwendung des sigmoidalen Modells mit dem Unterprogramm TRAN (Abschnitt 6.2.3).

Die sich ergebenden Geschwindigkeitsverteilungen für SiO_2 , PS und MF Partikel sind in Abbildung 6.41a dargestellt.

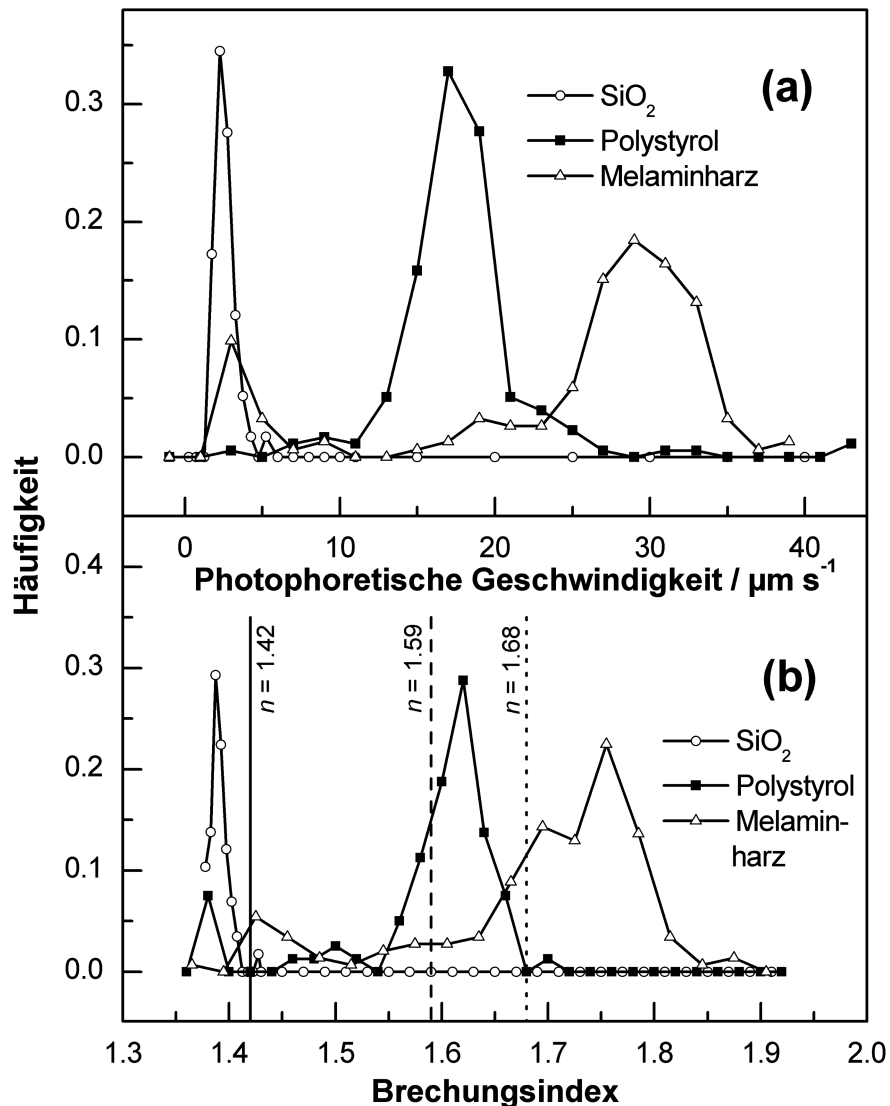


Abbildung 6.41: Aus den Geschwindigkeitsverteilungen (a) berechnete Brechungsindizes (b) für Siliziumdioxid-, Polystyrol- und Melaminharzkolloide ($\text{\O} 2 \mu\text{m}$)

Die Signale in den Geschwindigkeitsverteilungen der verschiedenen Partikelsorten sind deutlich voneinander unterscheidbar, auch wenn der Partikeldurchmesser aller Partikel $2 \mu\text{m}$ beträgt. Offensichtlich ist v_{PP} vom Brechungsindex der Partikel abhängig. Die photophoretischen Geschwindigkeiten der Partikel liegen im Bereich von $1 \mu\text{m s}^{-1}$ bis $35 \mu\text{m s}^{-1}$. Für

SiO₂-Partikel ($n_1 = 1.42$) wurde die niedrigste photophoretische Geschwindigkeit von etwa $2 \mu\text{m s}^{-1}$ gefunden.

Die höchste PP-Geschwindigkeit von etwa $30 \mu\text{m s}^{-1}$ wurde für MF-Partikel ($n_1 = 1.68$) ermittelt. Das experimentell gefundene Ergebnis der Zunahme der photophoretische Geschwindigkeit mit dem Brechungsindex steht im Einklang mit der Theorie (vgl. Abschnitt 3.1.5).

Ausgehend von Gleichung (3.33) wird nach Umstellen und Einsetzen der Zahlenwerte $a = 1 \mu\text{m}$, $\omega_0 = 11.05 \mu\text{m}$, $P = 27 \text{ mW}$ die Geschwindigkeitsverteilung in eine Verteilung der photophoretischen Effizienz umgerechnet:

$$Q = 9.586 \cdot 10^{-3} \text{ s} \frac{v_{PP} \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{s}} \right]}{a [\mu\text{m}]} . \quad (6.12)$$

Aus Abbildung 3.5 geht der Zusammenhang zwischen der photophoretischen Effizienz und dem Brechungsindex des Partikels hervor. Eine analytische Lösung des Integrals aus Gleichung 3.28, die nach n_1 aufgelöst ist, wurde in dieser Arbeit nicht berechnet. In erster Näherung wurde durch lineare Regression eine Gerade an den Zusammenhang zwischen n_1 und $Q(n_1)$ angepasst. Für die Ausgleichsgerade ergibt sich

$$Q = 0.745 n_1 - 1.013, \quad (6.13)$$

wobei das Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0.998$ ($n = 1700$) beträgt. Durch die Abweichungen der Ausgleichsgerade vom berechneten Zusammenhang ergibt sich für die Bestimmung des Brechungsindex ein Fehler von maximal 6.9 %. Unter Verwendung der Gleichungen (6.12) und (6.13) werden die Verteilungen der photophoretischen Geschwindigkeit in Brechungsindexverteilungen umgerechnet. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abbildung 6.41b dargestellt. Die Literaturdaten sind als vertikale Linien bei $n_{\text{SiO}_2} = 1.42$, $n_{\text{PS}} = 1.59$ bzw. $n_{\text{MF}} = 1.68$ eingezeichnet.

In Abbildung 6.42 sind die gemessenen Brechungsindizes gegen die Literaturwerte aufgetragen. Die Literaturdaten sind als durchgezogene schwarze Linie dargestellt. Die beiden unterbrochenen Linien begrenzen ein Intervall mit einer Breite von 4 %. Da sich die Messdaten innerhalb des Intervalls befinden, beträgt die Abweichung des bestimmten Brechungsindex von den Literaturdaten weniger als 4 %.

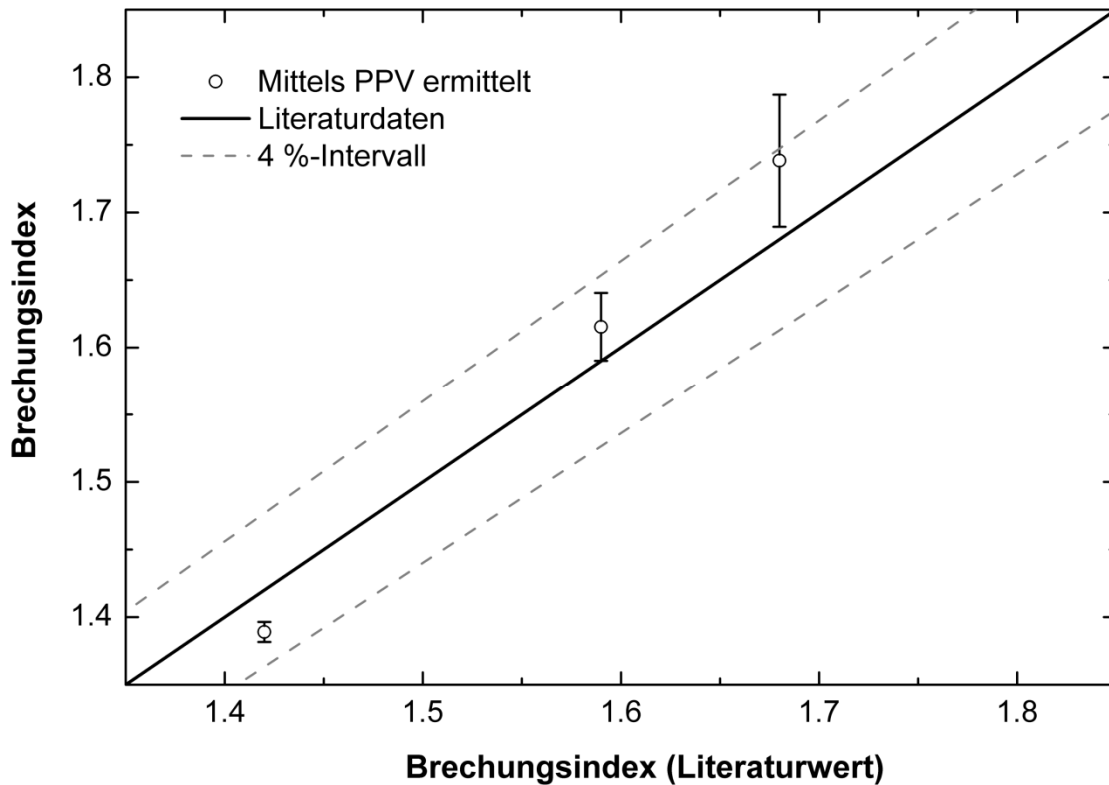


Abbildung 6.42: Mittels PPV bestimmte Brechungsindizes von Partikeln im Vergleich mit Literaturdaten.

6.3.5 Mischungen von Kolloiden

Die Größenverteilungen von Realproben sind überwiegend polydispers. Durch die Mischung von zwei Größenstandards aus Polystyrol mit den Durchmessern $1.9\ \mu\text{m}$ und $4.1\ \mu\text{m}$ wurden polydisperse Proben mit definierten Partikelgrößen und Konzentrationsverhältnissen hergestellt. Die Partikelanzahldichten der einzelnen Größen $n_{V1.9\mu\text{m}}$ und $n_{V4.1\mu\text{m}}$ wurden mit den Verhältnissen von 4:1, 1:1 und 1:4 untersucht. Die Partikelanzahldichte beträgt bei allen Mischungen $n_V = 1.2 \times 10^6\ \text{cm}^{-3}$. Die Partikelanzahldichten und die Konzentrationen der Mischungen sind in Tabelle 6.9 zusammengestellt. Da die photophoretische Bestimmung der Konzentration auf der Partikelanzahldichte basiert, können $1.9\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel mit einer um das 60-fache niedrigeren Konzentration neben den $4.1\text{-}\mu\text{m}$ -Partikeln bestimmt werden.

Von jeweils mindestens hundert Einzelpartikeln wurden Bildsequenzen der photophoretischen Bewegung im Laserstrahl aufgenommen. Mit Hilfe der PIV-Methode (Abschnitt 5.2.4) wurden die photophoretischen Geschwindigkeiten der Partikel berechnet. Aus den ermittelten Geschwindigkeiten wurde für jedes Mischungsverhältnis ein Histogramm erstellt (Abbildung 6.43a). Die diskreten Werte einer Geschwindigkeitsverteilung sind zur besseren Visualisierung miteinander verbunden. Jede Geschwindigkeitsverteilung zeigt zwei Signale, die gut voneinander getrennt sind. Die Zuordnung der Signale zu den Partikelgrößen geht aus Abschnitt 6.3.3 hervor. Das Signal, das bei einer Geschwindigkeit von $18\ \mu\text{m s}^{-1}$ auftritt, ent-

spricht der Häufigkeit der 1.9- μm -Partikel. Die 4.1- μm -Partikel weisen eine Geschwindigkeit von $45 \mu\text{m s}^{-1}$ auf. Zur Berechnung der Konzentrationsverhältnisse wurden die Summenhäufigkeiten herangezogen. Die durch numerische Integration der Geschwindigkeitsverteilungen erhaltenen Summenhäufigkeiten wurden auf einen Wert von eins normiert und sind in Abbildung 6.43b dargestellt. Das Verhältnis der Partikelanzahldichte entspricht der Höhe des Plateaus zwischen $25 \mu\text{m s}^{-1}$ und $35 \mu\text{m s}^{-1}$. Für ein vorgegebenes Mischungsverhältnis von 4:1 wurde durch PPV ein Verhältnis von 69.6% : 30.4% bestimmt. Das entspricht einer Abweichung vom vorgegebenen Wert um $\pm 5.2\%$, der auf statistische Schwankungen zurückzuführen ist.

Tabelle 6.9: Konzentrationen und Partikelanzahldichten der Mischungen.

| Mischungs- verhältnis | n_V | n_V | c | c | Gemessenes Mischungsverhältnis $\varnothing 1.9 \mu\text{m} / \varnothing 4.1 \mu\text{m}$ |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--|
| | 1.9 μm | 4.1 μm | 1.9 μm | 4.1 μm | |
| 4:1 | 0.96 | 0.24 | 4.21 | 16.4 | 69.6% : 30.4% |
| 1:1 | 0.60 | 0.60 | 2.64 | 40.8 | 47.5% : 52.5% |
| 1:4 | 0.24 | 0.96 | 1.07 | 65.0 | 18.8% : 81.2% |

Wird zusätzlich die Anzahl der Partikel pro Bild bestimmt, kann die Partikelanzahldichte der Mischung berechnet werden (Abschnitt 6.2.4). Erfolgt die Bestimmung der PP-Geschwindigkeit von einer ausreichend hohen Anzahl von Partikeln, ergeben sich statistisch gesicherte Aussagen über die Partikelgröße oder den Brechungsindex der einzelnen Fraktionen (Abschnitt 6.3.3). Aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitsverteilung können die Partikelanzahldichten der Fraktionen berechnet werden. Durch die photophoretisch bestimmte Partikelgröße kann gemäß Gleichung (5.5) die Konzentration der einzelnen Fraktionen bestimmt werden, sofern die Dichte der Partikel bekannt ist.

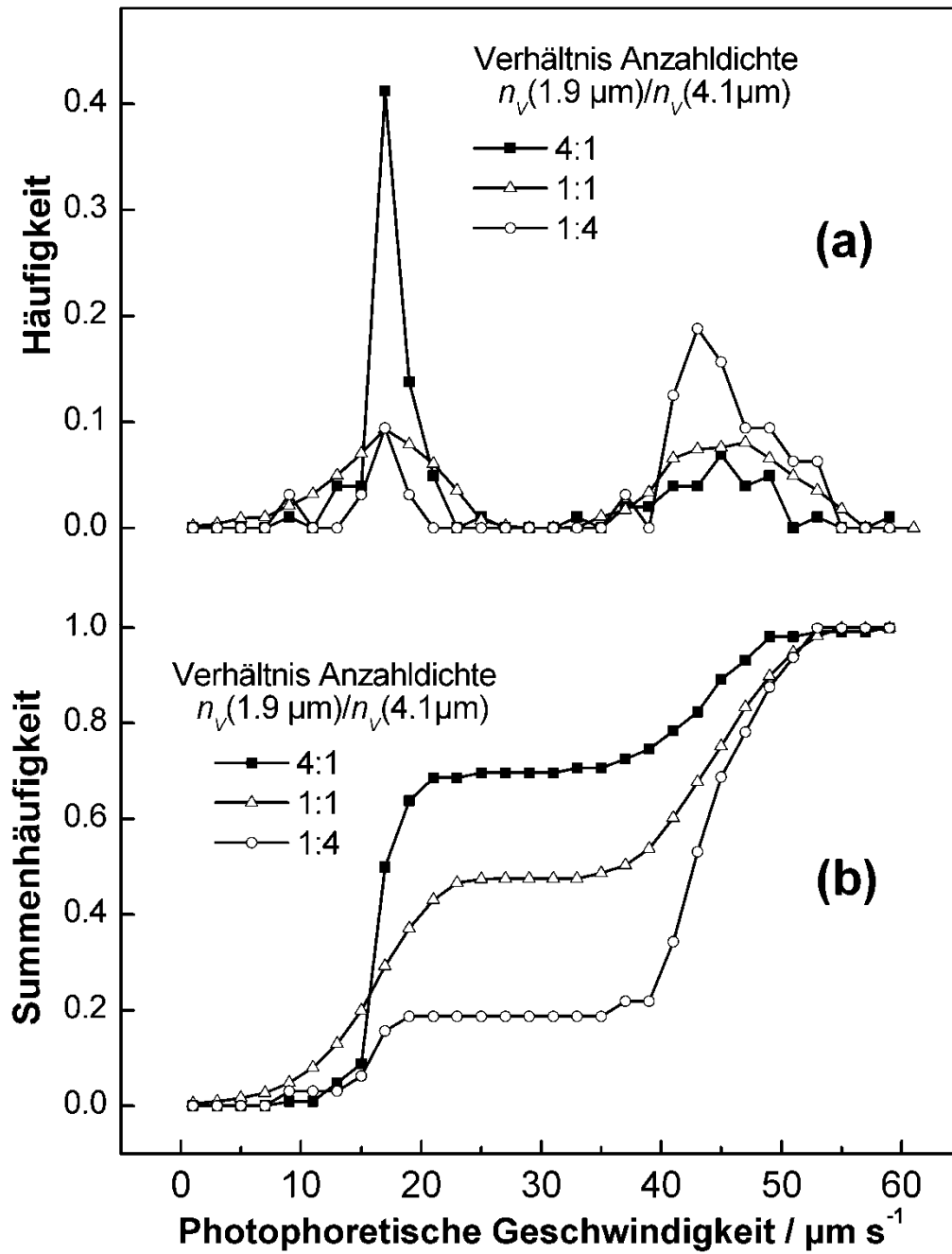


Abbildung 6.43: Geschwindigkeitsverteilungen (a) von Kolloidmischungen mit 1.9 μm bzw. 4.1 μm Größe und die zugehörigen Summenhäufigkeiten (b).

6.3.6 Mikroorganismen

Bislang wurden sphärische Modellkolloide mit einer engen Größenverteilung und genau bekanntem Brechungsindex untersucht. Im folgenden Abschnitt wird untersucht, inwieweit sich die photophoretische Geschwindigkeitsmessung auch auf biologische Proben anwenden lässt, deren Form von einer idealen Sphäre abweicht und deren Größenverteilung verhältnismäßig breit ist.

Mikroorganismen zeichnen sich durch einen hohen Wassergehalt aus. Daher ist zu erwarten, dass der Brechungsindex von Zellen oder Bakterien nahe an dem von Wasser liegt. Damit resultiert ein im Gegensatz zu den Modellkolloiden aus Polystyrol geringerer Brechungsindexunterschied zwischen biologischen Proben und der umgebenen Flüssigkeit. Gemäß Abbildung 3.7 ergeben sich für Partikel mit $n_1 < 1.40$ photophoretische Effizienzen $Q < 0.03$. Für Partikel mit diesen Eigenschaften sind bei Verwendung des in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen HeNe-Lasers photophoretische Geschwindigkeiten von $v_{pp} < 4.3 \mu\text{m s}^{-1}$ zu erwarten. Aufgrund der experimentellen Messunsicherheit des Aufbaus bei diesen niedrigen Geschwindigkeiten ist die Verwendung eines Lasers mit einer höheren Strahlintensität sinnvoll, um die Unterscheidung von Mikroorganismen zu ermöglichen. Der HeNe-Laser des in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen experimentellen Aufbaus wurde durch den in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Nd:YAG-Laser mit einer Ausgangsleistung von $P = 1.2 \text{ W}$ ersetzt.

Mit *E. coli* und *S. enteritidis* wurden die photophoretischen Geschwindigkeiten von zwei hitzegetöteten Bakterienstämmen ermittelt. Neben den Bakterienstämmen wurden *S. cerevisiae*-Zellen untersucht. Der Durchmesser der sphärischen Hefezellen lag im Bereich von $4 \mu\text{m}$ bis $6 \mu\text{m}$ und wurde mit Hilfe eines optischen Mikroskops abgeschätzt. Die Abmessungen und die Brechungsindices der Proben sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst.

Tabelle 6.10: Zusammenfassung der Charakterisierung der biologischen Proben.

| Probe | Form | Größe [μm] | v_{pp} [$\mu\text{m s}^{-1}$] |
|-----------------------|----------------|----------------------------|--------------------------------------|
| <i>E. coli</i> | stäbchenförmig | 0.6×2.0 | 6.5 |
| <i>S. enteritidis</i> | stäbchenförmig | 0.5×1.4 | 10.2 |
| <i>S. cerevisiae</i> | sphärisch | 4 ... 6 | 49.8 |

Von jeder Probe wurde die Bewegung von mehr als dreihundert Einzelpartikel im Laserstrahl aufgezeichnet. Die Bilder wurden mithilfe der PT-Methode ausgewertet. Die Trajektorienanalyse wurde mit dem sigmoidalen Modell durchgeführt. Die aus den Trajektorien bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen sind in Abbildung 6.44 dargestellt, wobei die photophoretische Geschwindigkeit logarithmisch aufgetragen ist.

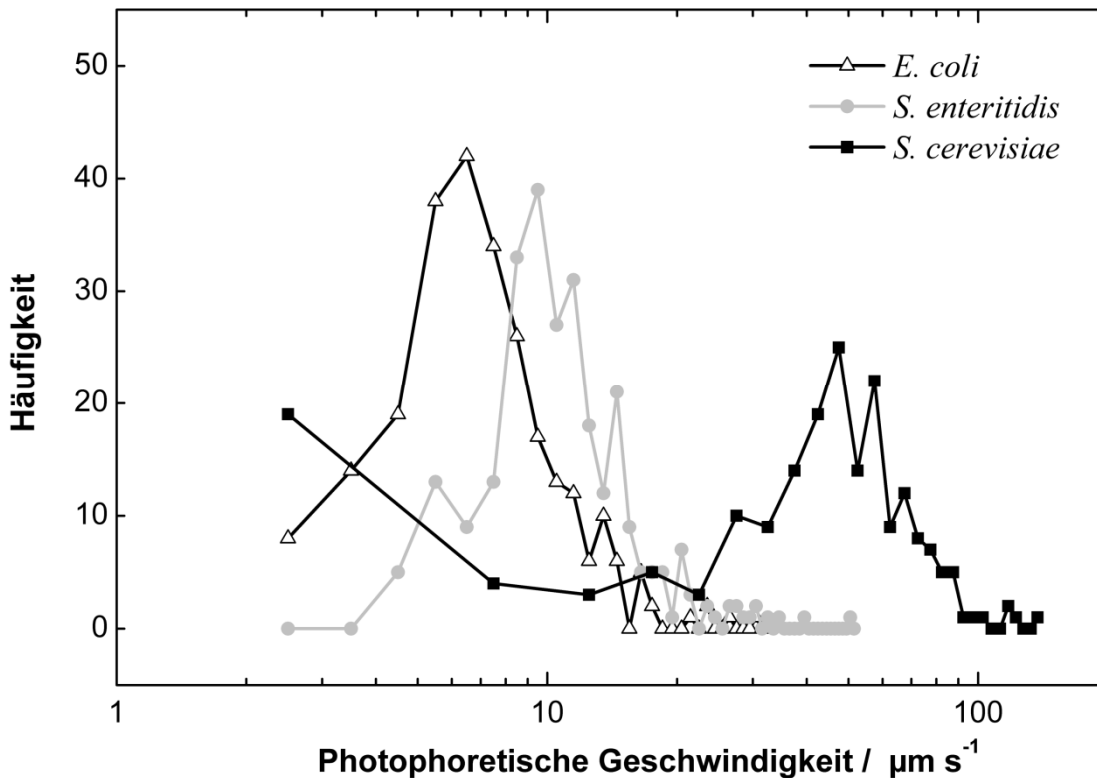


Abbildung 6.44: Geschwindigkeitsverteilungen von *E. coli*, *S. enteritidis* und *S. cerevisiae*.

Die Geschwindigkeitsverteilungen der drei verschiedenen Mikroorganismen sind deutlich voneinander unterscheidbar. Während für *E. coli*-Bakterien das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung bei $6.5 \mu\text{m s}^{-1}$ liegt, ergibt sich für Hefezellen eine photophoretische Geschwindigkeit von etwa $49.8 \mu\text{m s}^{-1}$.

Der Unterschied der photophoretischen Geschwindigkeiten der Bakterien im Gegensatz zu den Hefezellen kann durch den Größenunterschied der beiden Proben erklärt werden. Die Hefezellen sind mit einem Durchmesser von rund $5 \mu\text{m}$ fast zehnmal so groß wie der Durchmesser der stäbchenförmigen Bakterien. Wird für die Hefezellen ein mittlerer Durchmesser von $5 \mu\text{m}$ angenommen, resultiert bei den gegebenen experimentellen Bedingungen eine photophoretische Effizienz der Hefezellen von $Q \approx 0.010$. Aus Abbildung 3.7 folgt daraus ein Brechungsindex der Hefezellen von $n_1 \approx 1.36$. Die in der Literatur angegebenen Werte für Hefezellen erstrecken sich über einen weiten Bereich von $1.35 < n_1 < 1.53$ und sind stark abhängig von der Präparation der Proben [238, 242]. Der durch die Geschwindigkeitsmessung bestimmte Wert des Brechungsindex stimmt somit mit den Literaturdaten überein.

Obwohl die Länge der stäbchenförmigen *S. enteritidis*-Bakterien kleiner als die der *E. coli*-Bakterien ist, weisen sie eine höhere photophoretische Geschwindigkeit auf. Der Grund kann zum einen darin liegen, dass der Brechungsindex der *S. enteritidis*-Bakterien höher ist als der der *E. coli*-Bakterien. Allerdings lässt sich diese Vermutung nicht verifizieren, da bislang nur wenig Angaben über den Brechungsindex von Bakterien vorliegen. Bakterien sind inhomogene Strukturen, deren Bestandteile unterschiedliche Brechungsindices aufweisen. Der integrale Brechungsindex eines Bakteriums setzt sich aus Zytoplasma ($n_1 = 1.35 \dots 1.38$) und Zellkern ($n_1 = 1.39$) zusammen und wird massgeblich vom Gehalt an Protein ($n_1 = 1.50 \dots 1.58$) be-

stimmt [242-244]. Zum anderen kann auch die Form der Bakterien für den unerwarteten Geschwindigkeitsunterschied ausschlaggebend sein [243]. Auf die *S. enteritidis*-Bakterien wirkt somit bei Bewegung in einem viskosen Medium aufgrund der sphärischen Form eine geringere Reibungskraft als auf die zylindrischen *E. coli*-Bakterien. Das deutet darauf hin, dass auch die Form der Partikel Einfluss auf die photophoretische Geschwindigkeit hat [142]. Aufgrund der Abhängigkeit der photophoretischen Geschwindigkeit von der Partikelform und vom Brechungsindex eignet sich die photophoretische Geschwindigkeitsmessung zur hochauflösenden, schonenden Diskriminierung von Mikroorganismen.

6.3.7 Absorbierende Partikel

Ein weiterer Parameter, der neben dem Brechungsindex und der Partikelgröße mithilfe der photophoretischen Geschwindigkeitsmessung untersucht wurde, ist die Absorption der Partikel (Abschnitt 3.1.3). Als Modellkolloide wurden gefärbte Polystyrolpartikel untersucht, die in ihrem Absorptionsverhalten unterschiedlich waren. In Abbildung 6.45 sind REM-Aufnahmen von ungefärbten (a), rot (b) und schwarz (c) gefärbten Polystyrolkolloiden dargestellt. Von jeweils hundert Partikeln wurde der Durchmesser durch Ausmessen mithilfe der REM bestimmt.

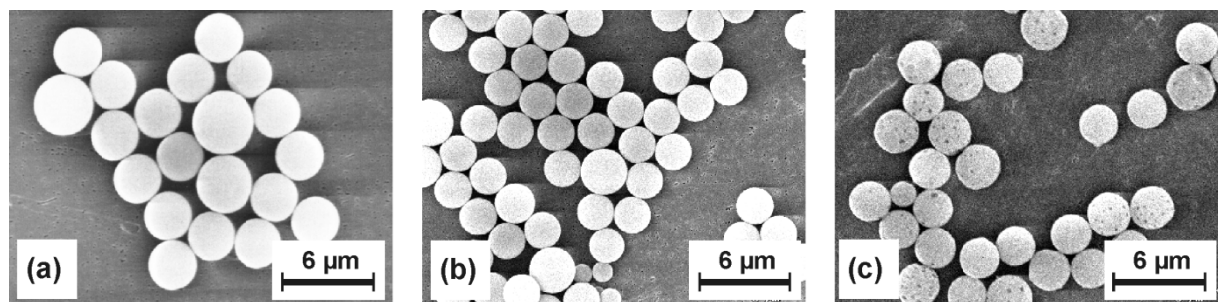


Abbildung 6.45: REM-Aufnahme von ungefärbten (a), rot (b) und schwarz (c) gefärbten PS-Kolloiden.

Die resultierenden Größenverteilungen sind in Abbildung 6.46 dargestellt. An Messwerte jeder Größenverteilung wurde durch nichtlineare Regression eine Gaußfunktion angenähert. Für die ungefärbten PS-Kolloide ergibt sich ein mittlerer Durchmesser von $2.69 \mu\text{m} \pm 0.04 \mu\text{m}$. Der mittlere Durchmesser der rotgefärbten Kolloide beträgt $2.51 \mu\text{m} \pm 0.06 \mu\text{m}$. Die breiteste Verteilung dagegen zeigten die schwarz gefärbten Kolloide, deren mittlerer Durchmesser zu $2.71 \mu\text{m} \pm 0.15 \mu\text{m}$ ermittelt wurde. Im Vergleich zwischen gefärbten und ungefärbten Polystyrol-Kolloiden zeigen die ungefärbten Kolloide die engste Größenverteilung. Die Herstellung gefärbter monodisperser Kolloide stellt nach wie vor eine Herausforderung an den Herstellungsprozess dar [245-247].

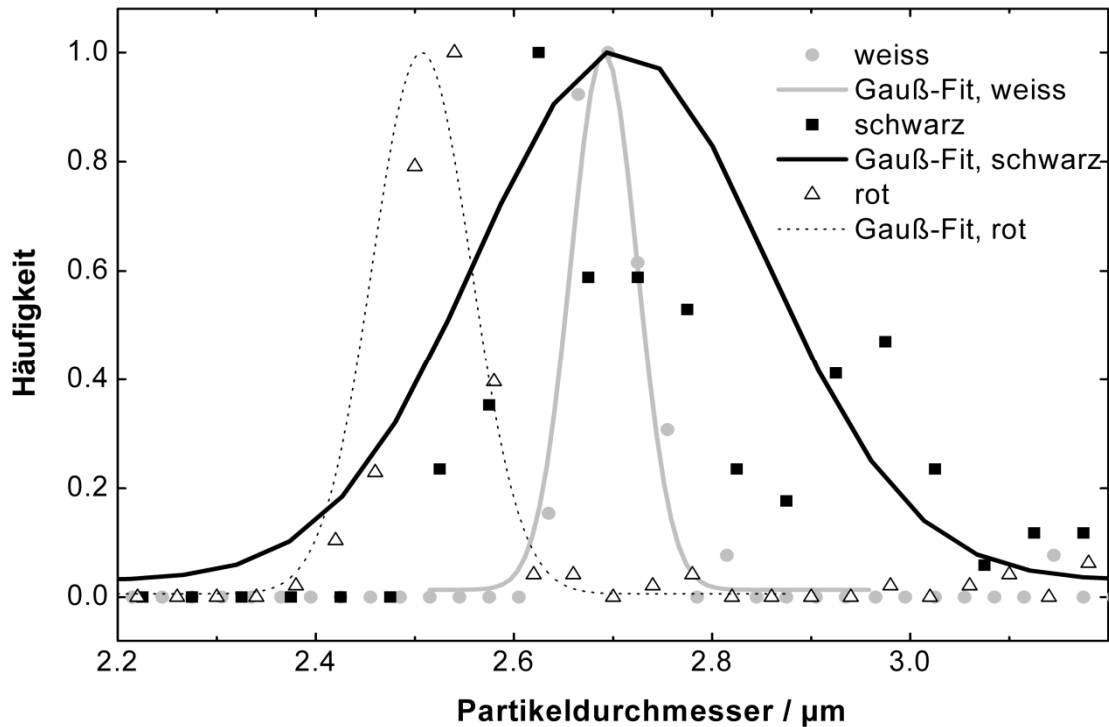


Abbildung 6.46: Größenverteilungen der ungefärbten, schwarz und rot gefärbten Kolloide.

Neben der Bestimmung der Größe wurde das Absorptionsspektrum der Kolloide ermittelt. Aufgrund der streuenden Natur der Proben war eine Bestimmung der Absorption mit klassischen Methoden, die auf Transmissionsmessung basieren, nicht möglich. Zur Messung des Absorptionsspektrums der gefärbten Kolloide wurde die Photoakustische Spektroskopie (PAS) herangezogen. PAS ermöglicht wegen der verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit gegenüber Lichtstreuung die Bestimmung der Absorption opaker Proben (vgl. Abschnitt 3.3). Der experimentelle Aufbau, mit dem die Absorptionsspektren ermittelt wurden, ist in Abschnitt 4.3 beschrieben. Durch die Auftragung der auf die Laserpulsenergie normierten photoakustischen Signalamplitude gegen die Wellenlänge werden Absorptionsspektren erhalten. Abbildung 6.47 zeigt Absorptionsspektren der transparenten sowie der rot und schwarz gefärbten Kolloide im Wellenlängenbereich von 410 nm bis 690 nm. Anhand der PAS-Messungen können jedoch keine Aussagen darüber gemacht werden, wie gleichmäßig die Partikel gefärbt sind. So ist nicht geklärt, ob sich der Farbstoff nur an der Oberfläche oder über den ganzen Partikelquerschnitt homogen verteilt befindet.

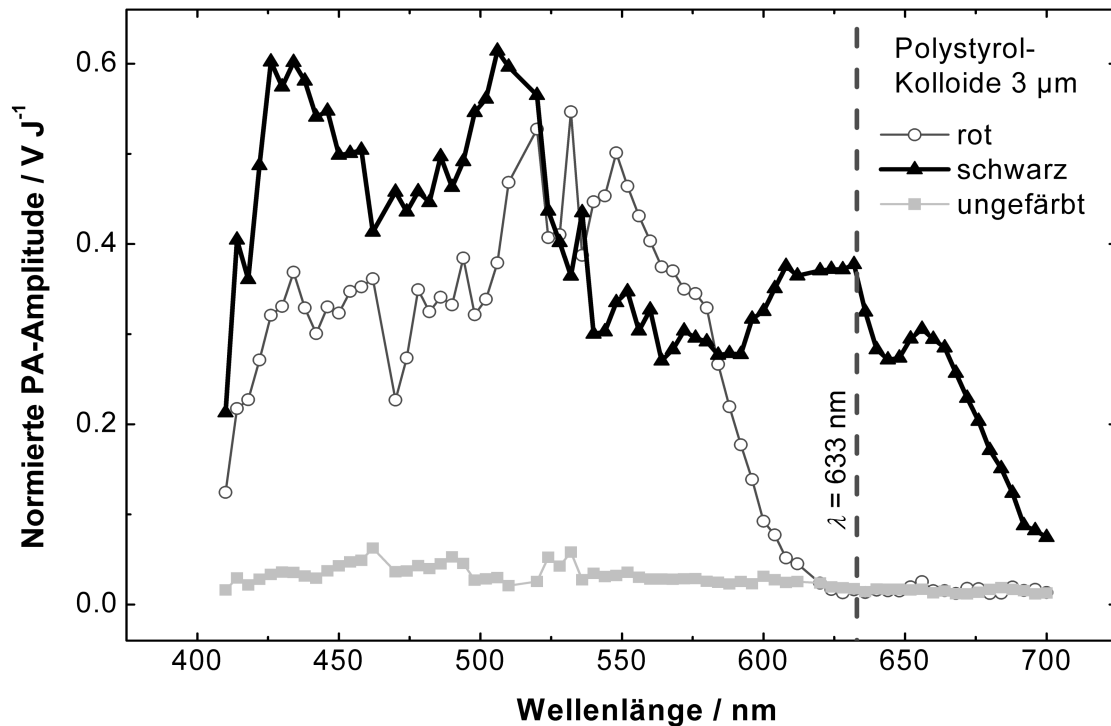


Abbildung 6.47: Durch photoakustische Spektroskopie ermittelte Absorptionsspektren von Kolloiden. Die Emissionswellenlänge des HeNe-Lasers bei 633 nm ist gekennzeichnet.

Die ungefärbten Kolloide zeigen erwartungsgemäß keine Absorption über den untersuchten Wellenlängenbereich. Der Absorptionsbereich der rotgefärbten Kolloide erstreckt sich von 410 nm bis 600 nm. Die Absorption der schwarz gefärbten Partikel reicht von 410 nm bis 690 nm. Die Ergebnisse der Charakterisierung der gefärbten Partikel bezüglich der Partikeldurchmesser und der Absorption ist in Tabelle 6.11 zusammengestellt.

Tabelle 6.11: Zusammenfassung der Charakterisierung der gefärbten Polystyrolpartikel.

| Bezeichnung | Partikeldurchmesser (Herstellerangabe) $2a \pm 1s$ [μm] | Partikeldurchmesser (REM) $2a \pm 1s$ [μm] | Absorptionsbereich (PAS) [nm] |
|-------------|---|--|-------------------------------------|
| PS, weiß | 3.14 ± 0.16 | 2.69 ± 0.03 | - |
| PS, rot | 2.92 ± 0.11 | 2.51 ± 0.05 | 410 – 600 |
| PS, schwarz | 2.95 ± 0.09 | 2.71 ± 0.15 | 410 – 690 |

Von jeder Partikelsorte wurde die Bewegung im Laserstrahl von jeweils mehr als hundert einzelnen Partikeln aufgezeichnet. Die Partikelbewegung wurde durch die automatische Bildverarbeitung analysiert. Zur Bestimmung der photophoretischen Geschwindigkeit aus den Trajektorien wurde die PT-Methode mit dem sigmoidalen Modell verwendet. Die sich ergebenden Geschwindigkeitsverteilungen sind in Abbildung 6.48 dargestellt. Die Geschwindigkeitsverteilung der roten Kolloide ist denen der ungefärbten ähnlich. Die Partikel beider Sorten zeigen über mindestens eine Distanz von mehr als 500 μm stabile Bewegung im Laser-

strahl. Die Maxima der Geschwindigkeitsverteilungen befinden sich bei $34 \mu\text{m s}^{-1}$ bzw. $36 \mu\text{m s}^{-1}$.

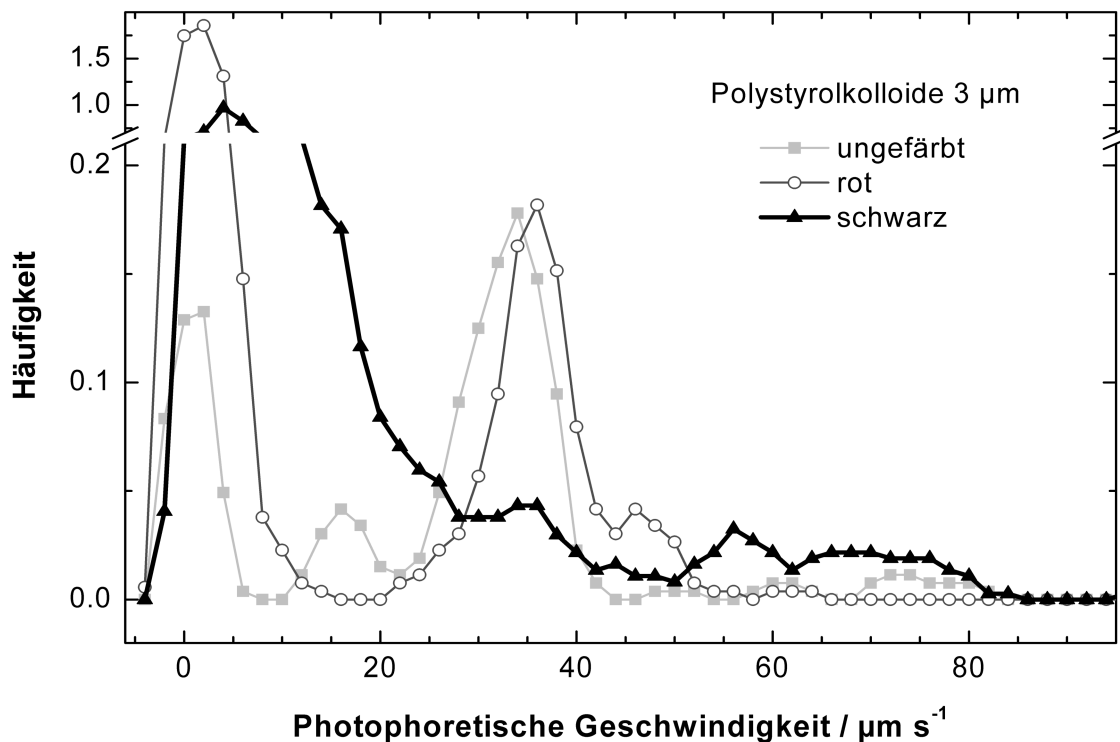


Abbildung 6.48: Geschwindigkeitsverteilungen von ungefärbten, rot und schwarz gefärbten Polystyrolkolloiden.

Deutlich verschieden dagegen ist das Verhalten der schwarz gefärbten Partikel, die bei der Wellenlänge des Laserstrahls absorbieren. Sobald sich ein Partikel in der Nähe des Strahls befindet, erfährt es eine Beschleunigung weg vom Strahl. Wenn keine Wechselwirkung mehr mit dem Strahl stattfindet, verlangsamt sich die Geschwindigkeit der Partikel bis zum Stillstand aufgrund von Reibung. Damit tritt die bei den transparenten Partikeln beobachtete Zentrierung und Stabilisierung im Strahl nicht auf. Die Bewegung der Partikel ist weder gerichtet, noch überschreitet die zurückgelegte Distanz bei Wechselwirkung mehr als $200 \mu\text{m}$. Sowohl Bewegung in, wie entgegen der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls wurde beobachtet. Das Ergebnis der Auswertung der Geschwindigkeit der ungerichteten Bewegung der schwarz gefärbten Kolloide ist Abbildung 6.48 dargestellt. Die Geschwindigkeitsverteilung zeigt eine breite Verteilung bei niedrigen photophoretischen Geschwindigkeiten im Bereich von 0 bis $25 \mu\text{m s}^{-1}$. Neben den langsamen Geschwindigkeiten treten signifikant auch Geschwindigkeiten über einen weiten Bereich zwischen $50 \mu\text{m s}^{-1}$ und $80 \mu\text{m s}^{-1}$ auf, die deutlich über denen der ungefärbten Partikel liegen.

Die Verteilung der Geschwindigkeiten der schwarz gefärbten Partikel lässt sich nicht anhand der Größenverteilung erklären. Demnach müsste die Geschwindigkeitsverteilung bei $35 \mu\text{m s}^{-1}$ gegenüber der Geschwindigkeitsverteilung der transparenten Kolloide verbreitert erscheinen.

Offenbar ist die Verteilung der photophoretischen Geschwindigkeit vom Absorptionsverhalten der Kolloide abhängig. Da allerdings keine stabilen Partikelbahnen mit schwarz gefärbten Partikeln im Laserstrahl auftreten, ist die erhaltene Geschwindigkeitsverteilung nur bedingt vergleichbar mit der von Partikeln, die eine stabile Bahn aufweisen. Um auf das Migrationsverhalten eines einzelnen Partikels schließen zu können, müsste ein Weg gefunden werden, der eine stabile Bahn für absorbierende Partikel ermöglicht.

6.4 Trennung von Hydrokolloiden

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein kontinuierliches Trennsystem entwickelt, das Partikel auf der Basis von lichtinduzierten Kräften separiert. Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die photophoretische Geschwindigkeit von Kolloiden von Durchmesser, Brechungsindex, Form und Absorptionsverhalten der Partikel abhängig ist. Die Ergebnisse aus der Geschwindigkeitsmessung bildeten die Voraussetzung für die Dimensionierung einer Kreuzstromanordnung, die in Abschnitt 6.4.1 charakterisiert wird. Aus den Trajektorien der Kreuzstromrichtung wurde eine Trennzelle dimensioniert (Abschnitt 5.4.4). Die photophoretische Trennung wurde in Abhängigkeit von der Lage des Fokus (Abschnitt 6.4.4) und vom Querfluss (Abschnitt 6.4.5) charakterisiert.

6.4.1 Charakterisierung der Kreuzstromanordnung

Die Messungen zur Charakterisierung der Kreuzstromanordnung wurden mit dem in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Aufbau und mit der in Abschnitt 5.5.1 beschriebenen Flusszelle durchgeführt. Die Charakterisierung wurde mit Polystyrolkolloiden im Größenbereich zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$ bei einer Partikelanzahldichte von $1.2 \cdot 10^6\ \text{cm}^{-3}$ durchgeführt. Die Einstellung des Querflusses erfolgte durch die mikrocontrollergesteuerte Mikro Zahnringpumpe, deren Kalibrierung in Abschnitt 6.1.4 beschrieben ist.

Querfluss

Im folgenden Abschnitt wird die Bewegung von Partikeln in einem Laserstrahl in Abhängigkeit vom Querfluss untersucht. Für jeden Querfluss wurden Trajektorien von fünf verschiedenen Partikeln aus Bildsequenzen mit Hilfe der manuellen Methode bestimmt (Abschnitt 4.1.4). Aus den sich ergebenden Partikeltrajektorien bei Querflüssen von $5.0\ \mu\text{m s}^{-1}$, $11\ \mu\text{m s}^{-1}$ und $22\ \mu\text{m s}^{-1}$ wurde jeweils ein repräsentativer Verlauf der Partikelbewegung ausgewählt, der in Abbildung 6.49 dargestellt ist. Der Querfluss war in positiver y -Richtung angelegt. Der Laserstrahl breitete sich in positiver x -Richtung aus. Die Abgrenzungen des Laserstrahls $\omega_0 = \pm 11.05\ \mu\text{m}$ sind durch unterbrochene Linien dargestellt. Der Start der Partikel wurde auf $x = 0$ gesetzt.

Partikel bewegen sich zunächst mit der Geschwindigkeit des Querflusses in positiver y -Richtung auf den Strahl zu ($-40\ \mu\text{m} < y < -11.05\ \mu\text{m}$). Im Bereich des Laserstrahls $-11.05\ \mu\text{m} < y < +11.05\ \mu\text{m}$ wirkt die photophoretische Kraft quer zur Strömung auf die Partikel. Im Falle eines Querflusses von $22\ \mu\text{m s}^{-1}$ wird das Partikel mit einem photophoretischen Versatz von $21\ \mu\text{m}$ nur gering aus seiner ursprünglichen x -Position ausgelenkt. Für einen Querfluss von $5.0\ \mu\text{m s}^{-1}$ dagegen legt das Partikel eine um mehr als Faktor zehn höhere Distanz von $267\ \mu\text{m}$ in x -Richtung zurück. Die Einstellung des Querflusses steuert somit direkt den photophoretischen Versatz, um den die Partikel quer zur Strömungsrichtung abgelenkt werden.

Die sich in einer Kreuzstromanordnung ergebenden Trajektorien für Partikel, die mit dem Laserstrahl in Wechselwirkung treten, wurden gemäß dem in Abschnitt 5.4 beschriebenen

Modell berechnet. Die Ergebnisse der Berechnungen für die Werte $\omega_0 = 11.05 \mu\text{m}$, $I_{\text{Max}} = 14 \text{ kW cm}^{-2}$ und $Q = 0.18$ in Abhängigkeit vom Querfluss sind in Abbildung 6.49 eingezeichnet.

Für Querflüsse $> 11 \mu\text{m s}^{-1}$ ergibt sich eine gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten Trajektorien mit den Messdaten. Für kleinere Querflüsse dagegen weichen die theoretische Berechnung und die experimentellen Ergebnisse des photophoretischen Versatzes um mehr als 20 % voneinander ab. Der Grund liegt darin, dass das theoretische Modell nur die axiale Kraft, d.h. den Anteil der Kraft in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls, berücksichtigt. Bei einem auf optischen Kräften basierenden Trennsystem ist die radial zum Laserstrahl wirkende Gradientenkraft wesentlich dafür verantwortlich, dass Partikel radial im Strahl stabilisiert werden, und so einen größeren photophoretischen Versatz aufweisen, als theoretisch vorhergesagt.

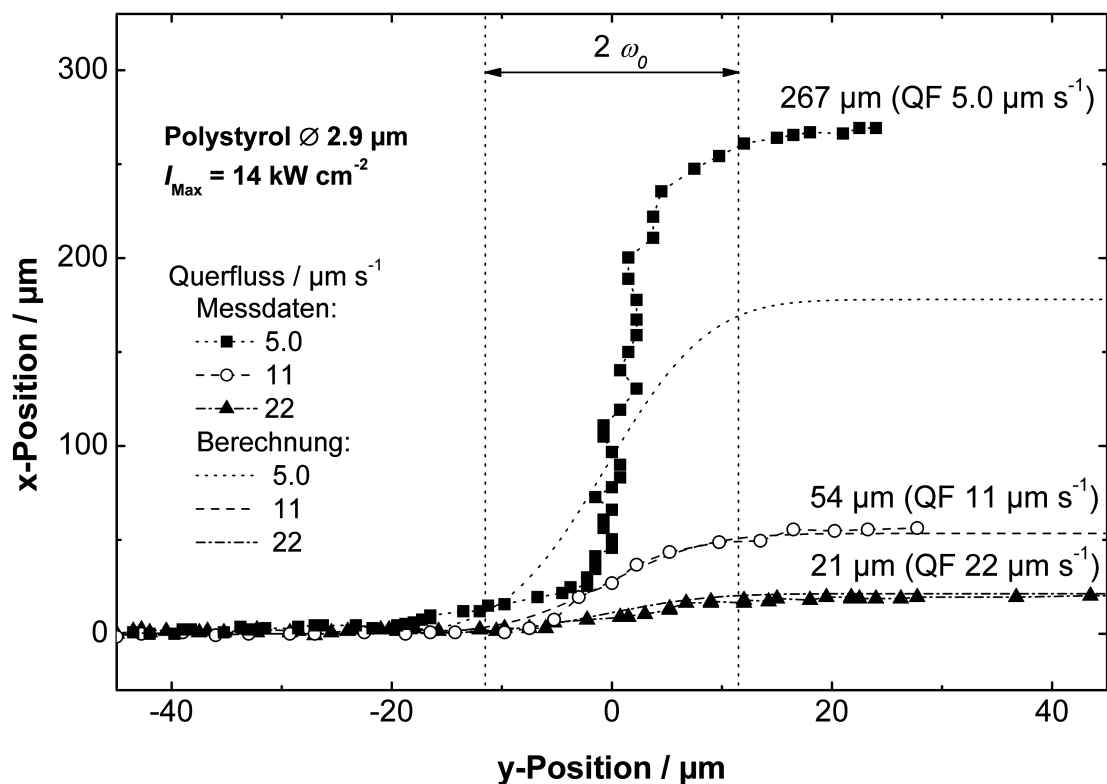


Abbildung 6.49: Trajektorien von 2.9- μm -Polystyrolpartikeln in der Kreuzstromanordnung bei verschiedenen Querflüssen.

Einfluss der Gradientenkraft

In Abbildung 6.50 ist die y -Koordinate eines Partikels mit dem Durchmesser von $4.1 \mu\text{m}$ für die verschiedene Querflüsse gegen die Zeit aufgetragen. Die Laserstrahlweite $2\omega_0$ ist durch unterbrochene Linien gekennzeichnet. An die $y(t)$ -Koordinaten der Trajektorien der verschiedenen Querflüsse wurden jeweils durch lineare Regression im Bereich von

$-50 \mu\text{m} > y > -11.05 \mu\text{m}$ Geraden angenähert. Die Querflüsse, die aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden ermittelt wurden, lagen im Bereich zwischen 4.8 und $33 \mu\text{m s}^{-1}$.

Es ergeben sich zwei Grenzfälle: Für Querflüsse $v_{Fl} \gg v_{pp}$ ergibt sich ein nur geringer photo-phoretischer Versatz. Im Falle von $v_{Fl} < v_{pp}$ ergibt sich für die Partikel eine Trajektorie, die quer zur Strömung verläuft, was als stabile Trajektorie bezeichnet wird.

Dieses Verhalten kann auch mit der Wechselwirkungszeit $t(v_{Fl})$ beschrieben werden, mit der ein Partikel mit dem Laserstrahl wechselwirkt. Ein Partikel, das sich mit der Geschwindigkeit des Querflusses v_{Fl} bewegt, benötigt die Zeit

$$t(v_{Fl}) = \frac{2\omega_0}{v_{Fl}}, \quad (6.14)$$

um eine Strecke $d = 2\omega_0$ zurückzulegen, wenn keine optisch generierte Gradientenkraft wirkt. Aus dem Verlauf der y -Koordinaten über die Zeit ist zu erkennen, dass das Partikel um eine Zeitspanne t_0 länger im Laserstrahl verbleibt. Wirkt die Gradientenkraft auf Partikel, so verlängert sich die Zeitspanne um t_0 in Abhängigkeit vom Querfluss:

$$t(v_{Fl}) = \frac{2\omega_0}{v_{Fl}} + t_0(v_{Fl}). \quad (6.15)$$

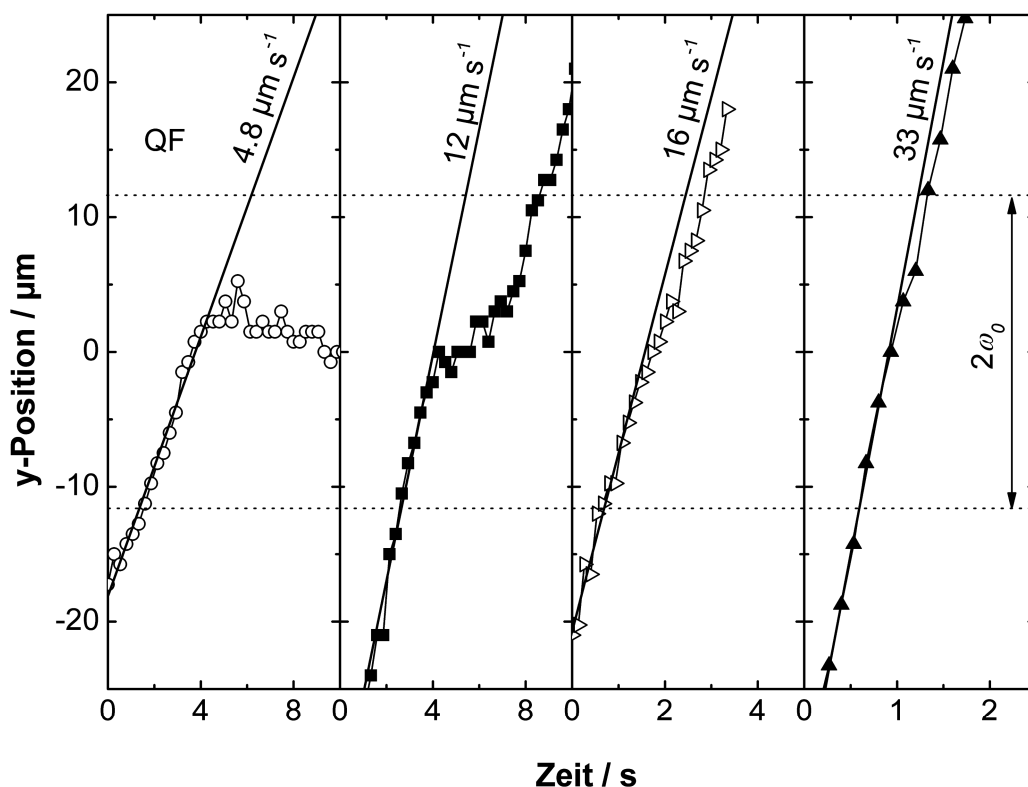


Abbildung 6.50: Verlauf der y -Koordinate in Abhängigkeit von der Zeit. Der Maßstab der Zeitachse ist an die Geschwindigkeiten angepasst.

Für einen Querfluss von $33 \mu\text{m s}^{-1}$ ergibt sich $t_0 < 0.2 \text{ s}$. Die Zeitspanne t_0 nimmt mit sinkendem Querfluss zu. Bei $v_{\text{Fl}} = 4.8 \mu\text{m s}^{-1}$ ist der Querfluss so niedrig, dass Partikel schließlich durch die Gradientenkraft im Strahl gehalten werden und gegen die auf das Partikel durch die Strömung verursachte wirkende Reibungskraft bewegt werden. Daraus resultiert ein photophoretischer Versatz von $> 500 \mu\text{m}$. In Abbildung 6.51 ist der Verlauf der photophoretischen Geschwindigkeit der Partikel entlang der x -Koordinate gezeigt. Die Daten entstammen den in Abbildung 6.50 dargestellten Trajektorien. Für einen Querfluss von $4.8 \mu\text{m s}^{-1}$ werden Partikel in der Nähe des Laserstrahls in x -Richtung beschleunigt, bis sie sich in der Mitte des Strahles befinden. Dort sind die Partikel durch die Gradientenkraft stabilisiert und bewegen sich mit der photophoretischen Geschwindigkeit fort. Aufgrund der Stabilisierung der Partikel im Strahl gegen den Querstrom werden die Partikel über eine Strecke von mehr als $250 \mu\text{m}$ transportiert. Bei einem Querfluss von $12 \mu\text{m s}^{-1}$ ist bereits keine Stabilisierung im Strahl mehr möglich, und der photophoretische Versatz beträgt $150 \mu\text{m}$. Der photophoretische Versatz und die maximal erreichte Geschwindigkeit nehmen mit steigendem Querfluss ab.

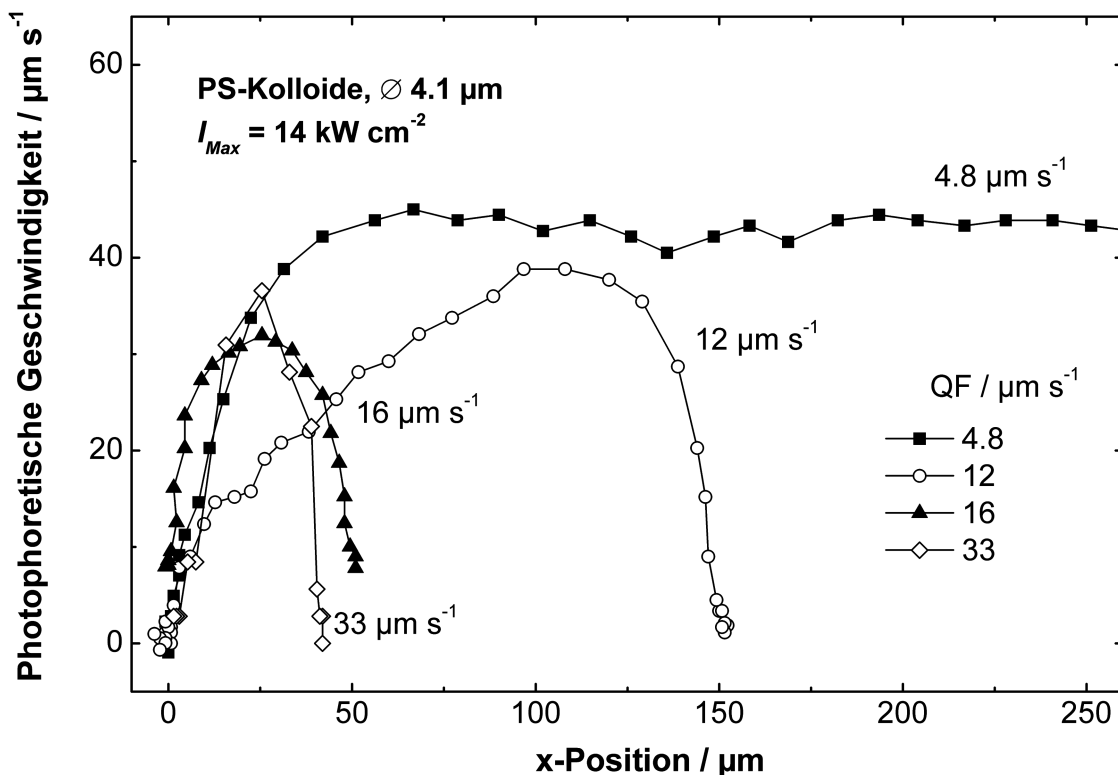


Abbildung 6.51: Verlauf der photophoretischen Geschwindigkeiten von Partikeln entlang der x -Koordinate in einer Kreuzstromkonfiguration.

Partikelgröße

Die Trajektorien von Partikeln der Durchmesser $1 \mu\text{m}$, $2.9 \mu\text{m}$ und $4.1 \mu\text{m}$ sind für einen Querfluss von $11.3 \mu\text{m s}^{-1} \pm 0.9 \mu\text{m s}^{-1}$ in Abbildung 6.52a und $5.0 \mu\text{m s}^{-1} \pm 0.3 \mu\text{m s}^{-1}$ in Abbildung 6.52b dargestellt. Der Mittelwert und die Standardabweichung der Querflüsse wurden aus der Geschwindigkeit von jeweils zwanzig Partikeln berechnet, die mehr als $200 \mu\text{m}$ von der Wand entfernt waren, und nicht mit dem Laserstrahl wechselwirkten.

Für ein Partikel mit einem Durchmesser von $1.0\ \mu\text{m}$ verändert sich der Versatz bei Verringerung der Querflusses von $14\ \mu\text{m}$ auf $17\ \mu\text{m}$. Im Gegensatz dazu bildet sich bei einem $4.1\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel bei $v_{\text{Fl}} = 5.0\ \mu\text{m s}^{-1}$ eine stabile Trajektorie aus, während bei einem höheren Querfluss $d_{\text{pp}} = 151\ \mu\text{m}$ beträgt. Diese starke Abhängigkeit des photophoretischen Versatzes von der Partikelgröße bildet die Grundlage für ein kontinuierliches Trennsystem. Durch Veränderung des Querflusses kann die Auflösung der Trennung an die Eigenschaften der zu trennenden Suspension angepasst werden.

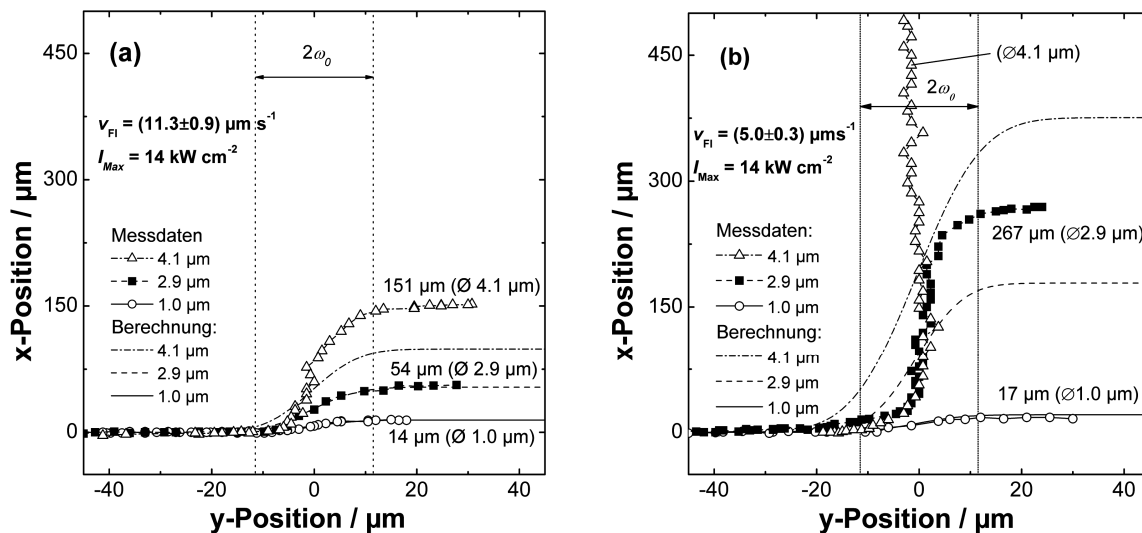


Abbildung 6.52: Trajektorien von Partikeln unterschiedlicher Größe bei einem Querfluss von $11\ \mu\text{m s}^{-1}$ (links) und $5\ \mu\text{m s}^{-1}$ (rechts).

Neben den Messdaten sind die gemäß der Gleichungen (5.9) und (5.10) berechneten Trajektorien als Linien dargestellt. Für $1.0\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel ergibt sich Konsistenz zwischen der Theorie und den Messdaten. Für die Partikelgrößen $2.9\ \mu\text{m}$ und $4.1\ \mu\text{m}$ dagegen ist der photophoretische Versatz größer als theoretisch vorhergesagt ($v_{\text{Fl}} < v_{\text{pp}}$).

In Abbildung 6.53 ist eine Zusammenfassung des photophoretischen Versatzes der Partikelgrößen $1.9\ \mu\text{m}$, $2.9\ \mu\text{m}$ und $4.1\ \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Querfluss aufgetragen. Zur besseren Visualisierung sind an die Messdaten empirische Funktionen angenähert. Es ergibt sich, dass für alle untersuchten Partikelgrößen der photophoretische Versatz bei Querflüssen $v_{\text{Fl}} > 15\ \mu\text{m s}^{-1}$ geringer als $50\ \mu\text{m}$ wird.

Für eine Auftrennung eines Gemisches von Polystyrolkolloiden im Größenbereich zwischen $1.9\ \mu\text{m}$ und $4.1\ \mu\text{m}$ werden Querflüsse zwischen $2.5\ \mu\text{m s}^{-1}$ und $10\ \mu\text{m s}^{-1}$ verwendet. Bei $v_{\text{Fl}} = 8\ \mu\text{m s}^{-1}$ wird für ein $4.1\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel eine stabile Trajektorie quer zur Fließrichtung erzielt ($d_{\text{pp}} > 750\ \mu\text{m}$). Der photophoretische Versatz von Partikeln mit einem Durchmesser von $2.9\ \mu\text{m}$ und $1.9\ \mu\text{m}$ ist demgegenüber deutlich kleiner als $100\ \mu\text{m}$. Bei einem Querfluss von $2.5\ \mu\text{m s}^{-1}$ ist auch für $2.9\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel $d_{\text{pp}} > 750\ \mu\text{m}$. Damit werden bei diesem Querfluss sowohl Partikeldurchmesser von $4.1\ \mu\text{m}$ als auch $2.9\ \mu\text{m}$ Durchmesser im Strahl transportiert, während $1.9\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel dagegen nur einen photophoretischen Versatz von etwa $250\ \mu\text{m}$ zeigen.

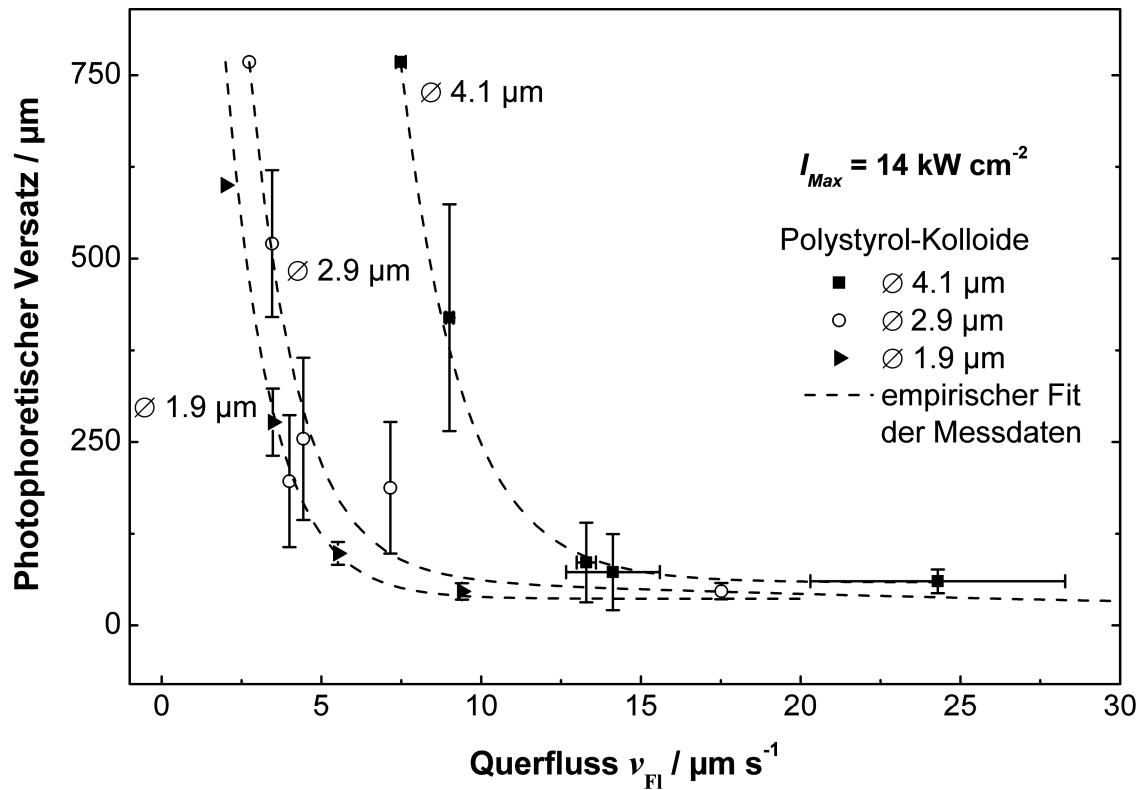


Abbildung 6.53: Abhängigkeit des photophoretischen Versatzes vom Querfluss für verschiedene Kolloiddurchmesser.

In Abbildung 6.54 ist der photophoretische Versatz in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser aufgetragen. Dabei wurden die Daten aus Abbildung 6.53 verwendet. Im Falle eines geringen Querflusses von $2.8 \mu\text{m s}^{-1}$ entspricht der Unterschied des photophoretischen Versatzes zwischen einem Partikel mit $1.9 \mu\text{m}$ und $2.9 \mu\text{m}$ etwa $400 \mu\text{m}$. Im Falle einer höheren Fließgeschwindigkeit von $7.6 \mu\text{m s}^{-1}$ zeigen Partikel bis zu einem Durchmesser von $2.9 \mu\text{m}$ einen photophoretischen Versatz, der kleiner als $200 \mu\text{m}$ ist. Im Gegensatz dazu beträgt der Unterschied des photophoretischen Versatzes von Partikeln mit $2.9 \mu\text{m}$ und $4.1 \mu\text{m}$ Durchmesser etwa $600 \mu\text{m}$. Für eine optimale Trennung von Partikeln mit unterschiedlichem Durchmesser wird ein Querfluss in der Weise optimiert, dass die Differenz der photophoretischen Distanz der untersuchten Partikelgrößen maximal wird.

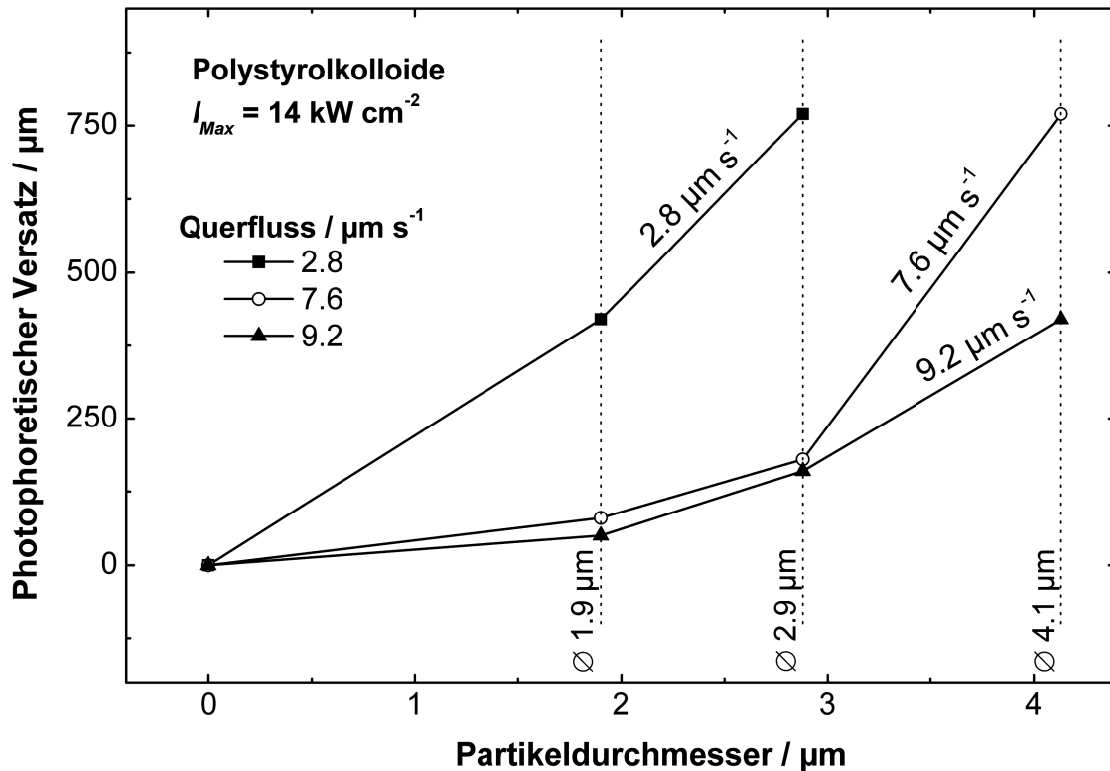


Abbildung 6.54: Einstellung des photophoretischen Versatzes durch den Querfluss.

6.4.2 Charakterisierung von Kolloidsuspensionen

Die Partikelanzahldichte einer Kolloidsuspension mit Polystyrolpartikeln der Durchmesser 1.0 μm und 4.8 μm wurde auf eine Partikelanzahldichte $n_{V4.1\mu\text{m}} = n_{V1.0\mu\text{m}} = 6.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ durch Verdünnung der Stammsuspensionen eingestellt. Eine REM-Aufnahme eines $85 \mu\text{m} \times 72 \mu\text{m}$ großen Ausschnitts einer mit einer Kolloidsuspension belegten Filterfläche ist in Abbildung 6.55 gezeigt.

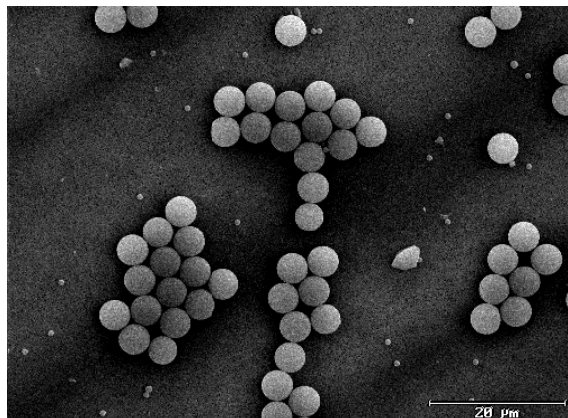


Abbildung 6.55: REM-Aufnahme eines mit einer Kolloidmischung von 1- μm - und 4.8- μm -Partikeln belegten Polycarbonatfilters.

Die Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse erfolgte gemäß der Beschreibung aus Abschnitt 4.2.2 durch Auszählen der Kolloide einer Filterfläche von 0.33 mm^2 . Aus der Auszählung ergab sich ein Verhältnis von

$$\frac{N(4.8\mu\text{m})}{N(1.0\mu\text{m})} = \frac{1.24}{1}$$

Die $4.8\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel sind in der Suspension gegenüber den $1.0\text{-}\mu\text{m}$ -Partikeln überrepräsentiert. Allerdings ist anzumerken, dass die kleinen Partikel durch die größeren bei der REM-Aufnahme verdeckt sein könnten. Das Verhältnis der Partikelanzahlen kann trotz der fehlerbehafteten Verdünnung aus den Stammsuspensionen mit hinreichender Genauigkeit eingestellt werden.

6.4.3 Ablauf einer Trennung

Zur photophoretischen Trennung von Kolloidsuspensionen wurde eine nach dem in Abschnitt 5.4.4 beschriebenen Modell dimensionierte Trennzelle verwendet. Die Entwicklung und der Aufbau der Zelle ist in Abschnitt 5.5.2 beschrieben. Zur Trennung von Kolloidsuspensionen wurde der Nd:YAG-Laser (Typ II) eingesetzt. Details des experimentellen Aufbaus sind in Abschnitt 4.2.2 beschrieben.

In Abbildung 6.56 ist eine Bildsequenz einer Abtrennung von $4.8 \mu\text{m}$ Partikeln aus einer Partikelmischung dargestellt, die $4.8\text{-}\mu\text{m}$ - und $1.0\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel enthält. Der zeitliche Abstand der Bilder beträgt 1.0 s . Die Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls verläuft in positiver x -Richtung. Die zwei mit Wasser gefüllten Kammern sind über eine $300 \mu\text{m}$ breite Öffnung miteinander verbunden. In Kammer 1 auf der linken Seite befindet sich die Partikelmischung. Kammer 2 auf der rechten Seite ist mit Wasser befüllt, das vorher durch einen 200-nm -Porenfilter filtriert wurde. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird der elektrophoretische Querfluss in negative y -Richtung eingestellt (vgl. Abschnitt 6.1.5).

Ein Partikel (1), das sich in im Laserstrahles befindet ($t = 0 \text{ s}$), wird mit der photophoretischen Geschwindigkeit in Ausbreitungsrichtung des Lasers bewegt. Für genügend niedrige Querflüsse ist die Reibungskraft auf das sich bewegende Partikel kleiner als die Gradientenkraft, und Partikel (1) ist im Strahl stabilisiert ($t = 1 \text{ s}$). Überwiegt die Reibungskraft gegenüber der Gradientenkraft, erfährt ein Partikel (2) einen photophoretischen Versatz und verlässt den Laserstrahl wieder ($t = 1 \text{ s}$). Ein Partikel mit einem Durchmesser von $4.8 \mu\text{m}$ (1) wird durch die lichtinduzierten Kräfte von Kammer 1 in Kammer 2 überführt ($t = 3 \text{ s}$), während der photophoretische Versatz eines $1.0\text{-}\mu\text{m}$ -Partikels zu klein ist, um über die Trennwand zu gelangen. Auf diese Weise kann kontinuierlich eine Partikelmischung aufgetrennt werden

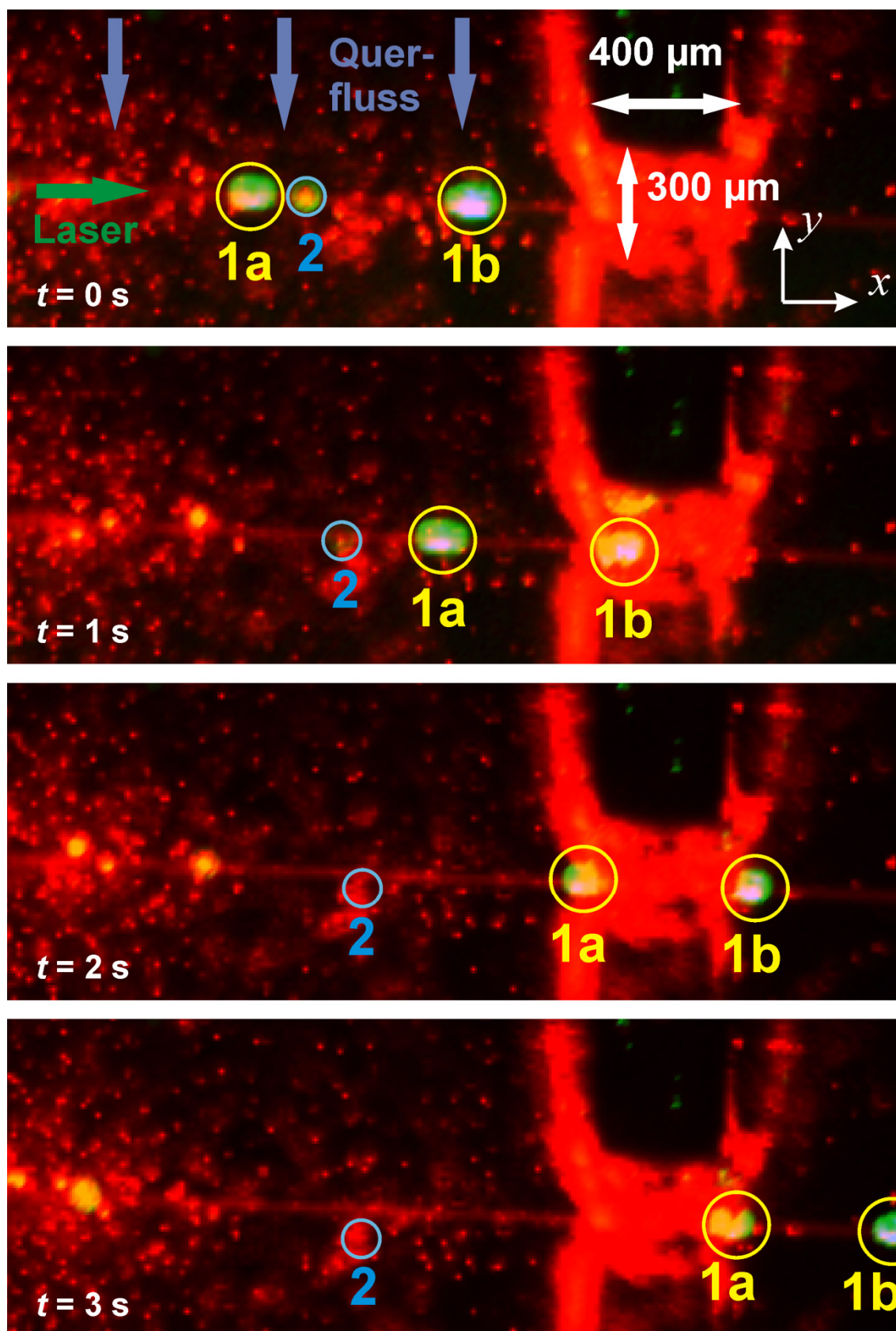


Abbildung 6.56: Bildsequenz einer Abtrennung von $4.8\text{-}\mu\text{m}$ -Partikeln (1a und 1b) aus einer Mischung mit den Durchmessern $1.0 \mu\text{m}$ (2) und $4.8 \mu\text{m}$. Die Breite der Kammeröffnung beträgt $300 \mu\text{m}$.

6.4.4 Lage des Fokus

Der Verlauf der photophoretischen Geschwindigkeit von zehn Polystyrolkolloiden mit einem Durchmesser von $4.1 \mu\text{m}$ entlang der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls ist in Abbildung 6.57 dargestellt. Die Geschwindigkeit wurde aus Bildsequenzen mit Hilfe der manuellen Methode (Abschnitt 4.1.4) ermittelt. Der Ursprung befindet sich in der Mitte der Trennwand, deren Abmessungen im Bereich $-200 \mu\text{m} < x < 200 \mu\text{m}$ als senkrechte Linien eingezeichnet sind.

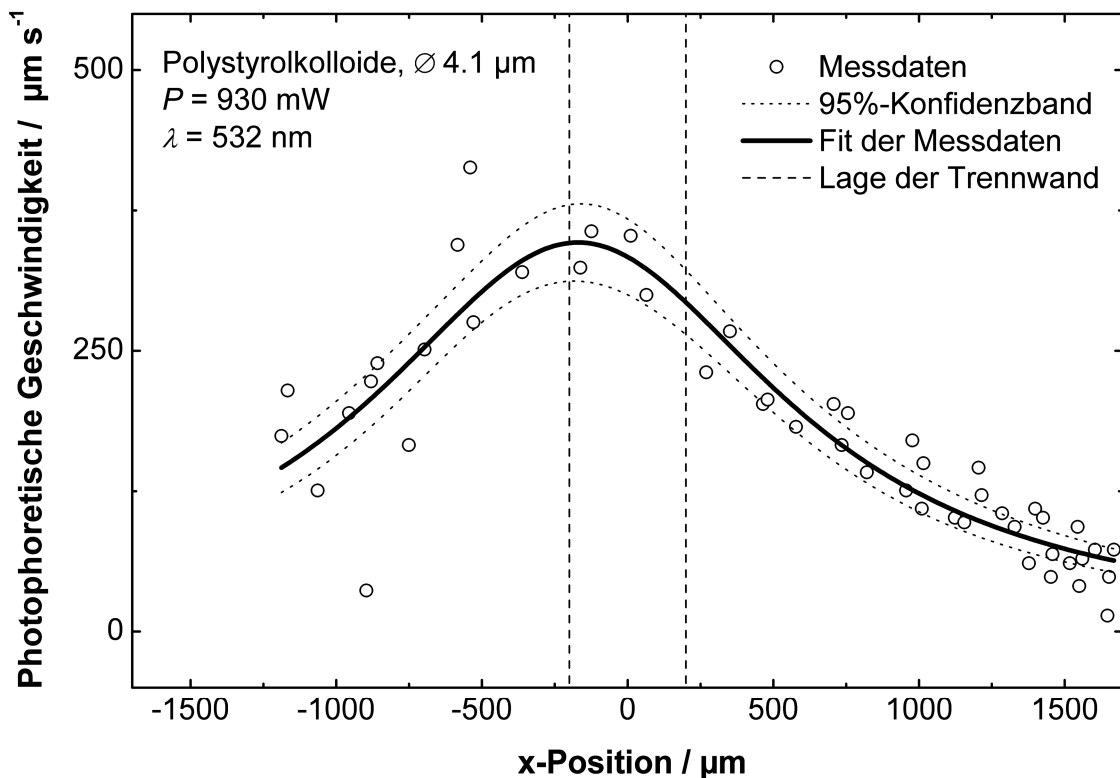


Abbildung 6.57: Photophoretische Geschwindigkeit von $4.1\text{-}\mu\text{m}$ -Partikeln in Abhängigkeit von der x -Position.

Die Lage des Fokus des Laserstrahles ergibt sich an dem Ort der maximalen photophoretischen Geschwindigkeit der Partikel. Der transversale Verlauf der Intensität eines Laserstrahls wird durch Gleichung (3.13) beschrieben. Gemäß dieser Gleichung wurde durch nichtlineare Regression eine Funktion der Form

$$v_{PP} = \frac{a}{b + (x - z)^2} \quad (6.16)$$

an die Datenpunkte angepasst. Der Bestimmtheitsmaß beträgt 0.828 ($n = 49$, $m = 10$). Die Verschiebung des Graphen in x -Richtung wird durch den Parameter z bestimmt, der den Abstand zwischen der Mitte der Trennwand und der Lage des Fokus bezeichnet. Durch die Regression wurde $z = -170.0 \mu\text{m}$ bestimmt, womit sich der Fokus auf der Eingangsseite der Öffnung befindet.

Durch eine Mikrometerschraube wurde die Position der Linse und damit die Lage des Fokus bezüglich der Trennwand eingestellt. Die sich ergebenden Geschwindigkeitsverläufe für einen Abstand des Fokus von der Trennwand = $-2000 \mu\text{m}$, $-1000 \mu\text{m}$, $0 \mu\text{m}$, $1000 \mu\text{m}$ und $2000 \mu\text{m}$ sind in Abbildung 6.58 dargestellt. Aufgrund der verringerten Laserleistung von $P = 390 \text{ mW}$ ergeben sich im Vergleich zu den in Abbildung 6.57 dargestellten Ergebnissen niedrigere Werte der Geschwindigkeit. Die Trennwand ist schematisch durch unterbrochene gezeichnete Linien bei $x = \pm 200 \mu\text{m}$ dargestellt.

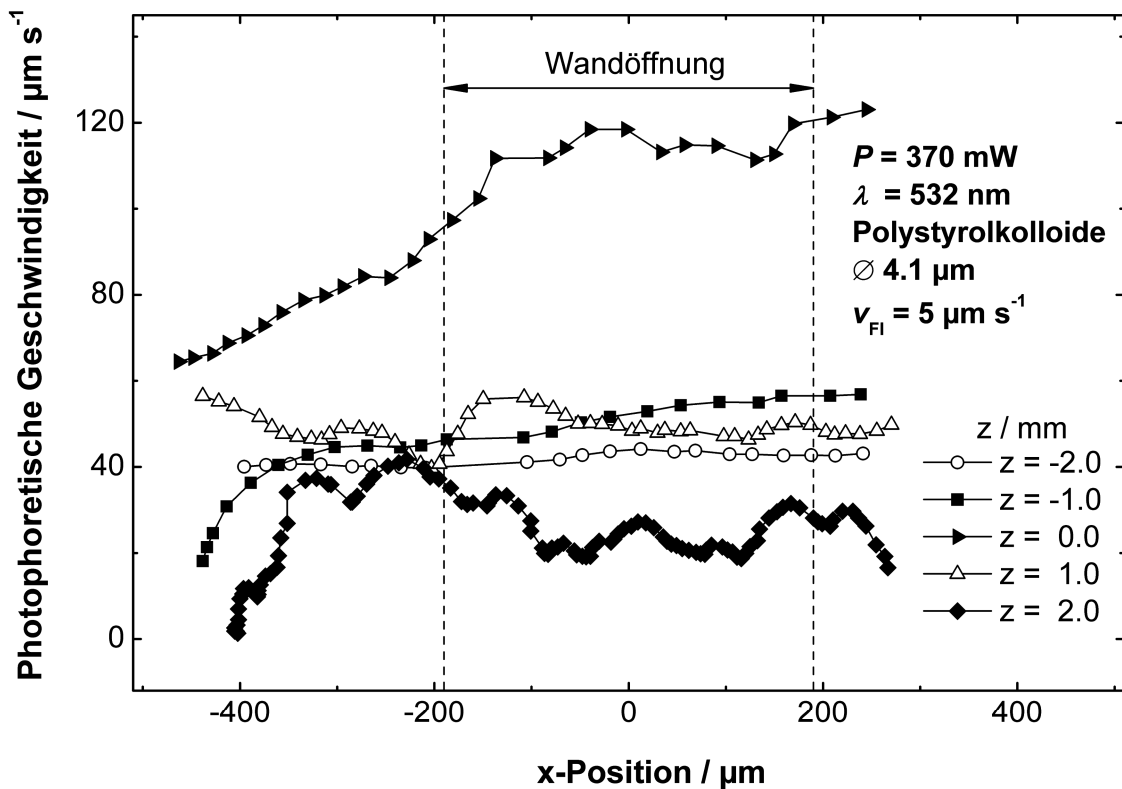


Abbildung 6.58: Verlauf der photophoretischen Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Lage vom Fokus.

In Abbildung 6.59 sind die Mittelwerte und die Standardabweichungen der maximalen photophoretischen Geschwindigkeiten von jeweils fünf Trajektorien in Abhängigkeit von z dargestellt. Zum Vergleich ist das Ergebnis des gemäß Gleichung (3.12) mit den Werten $\omega_0 = 75 \mu\text{m}$ und $I_{\text{Max}} = 44 \text{ kW cm}^{-2}$ berechneten Verlaufs der photophoretischen Geschwindigkeit eingezeichnet.

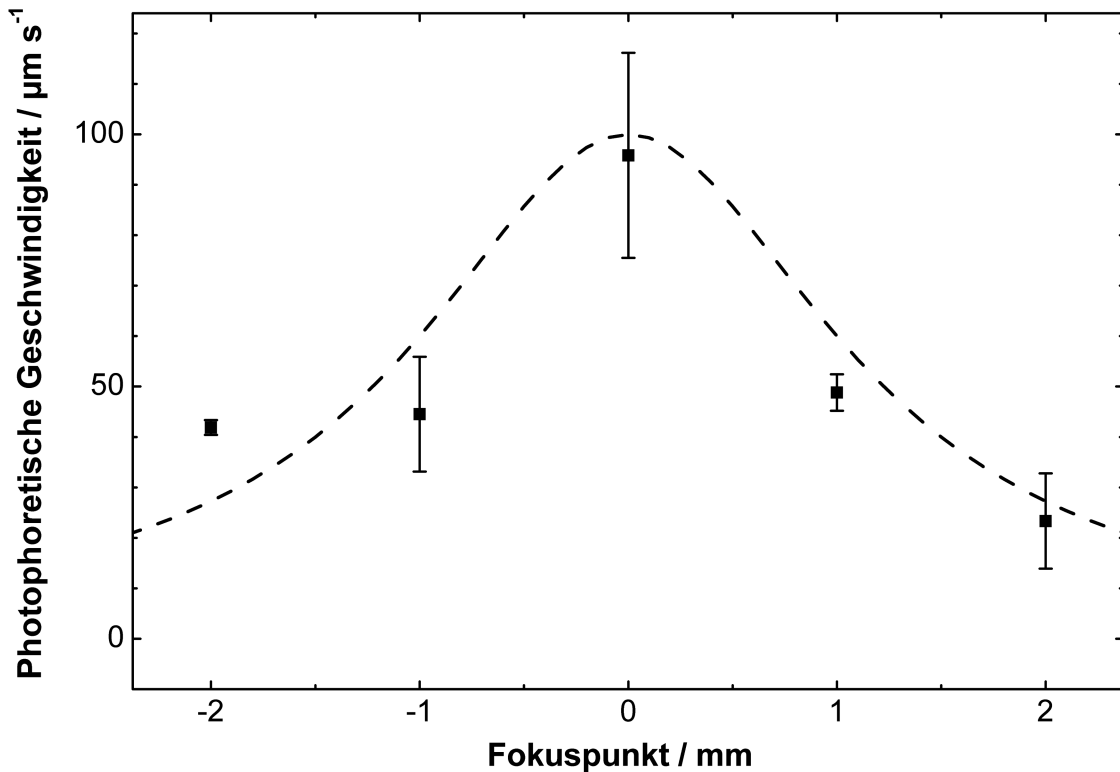


Abbildung 6.59: PP-Geschwindigkeit der abgetrennten Partikel an der Öffnung in Abhängigkeit von der Lage der Strahltaile bezogen auf die Mitte der Wandöffnung.

Aus dem Verlauf der Geschwindigkeitsmaxima ist der Einfluss der Fokussierung des Laserstrahls in einem Bildfeldes mit den Abmessungen $2\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ deutlich sichtbar. Die Lage des Fokus spielt eine wichtige Rolle, da bei der photophoretischen Trennung Partikel über eine Distanz von mehr als 2 mm bewegt werden. Bei einem Abstand von $z = 1\text{ mm}$ vom Fokus ist die Intensität bereits um mehr als 60% gegenüber von $I_{\text{Max}} (z = 0)$ abgesunken. Aufgrund der durch die Aufweitung des Strahles verringerten Intensitäten ist auch die photophoretische Geschwindigkeit geringer. Die Gradientenkraft, die das Partikel im Strahl radial stabilisiert, nimmt dabei ebenfalls niedrigere Werte an. Als Folge bei einem Betrieb der Trennung ausserhalb des Fokus muss der Querfluss herabgesetzt werden, und der Durchsatz der Trennung sinkt. Optimale Ergebnisse für eine Trennung ergeben sich, wenn sich der Fokus in unmittelbarer Nähe zur Öffnung befindet.

6.4.5 Querfluss

Die Trennung einer Kolloidmischung mit 1- μm - und 4.8- μm -Polystyrolpartikel wurde in Abhängigkeit vom Querfluss untersucht. Das Trennvermögen wird im Folgenden als Quotient aus der Anzahl der Partikel des Durchmessers 4.8 μm $N_{\phi 4.8\mu\text{m}}$ und Gesamtzahl der Partikel definiert, die durch die Öffnung von Kammer 1 in Kammer 2 gelangen:

$$Y_{\phi 4.8\mu\text{m}} = \frac{N_{\phi 4.8\mu\text{m}}}{N_{\phi 4.8\mu\text{m}} + N_{\phi 1.0\mu\text{m}}} \quad (6.17)$$

Von jeder Trennung wurden für jede Querflusseinstellung jeweils fünf Bildsequenzen über eine Zeitspanne von 70 s aufgezeichnet. Die Unterscheidung der Partikel erfolgte zum einen anhand der photophoretischen Geschwindigkeit und zum anderen durch die Intensität des 90°-Streulichtes. Partikel der Größe 4.8 μm zeigen gegenüber den 1.0- μm -Partikeln eine deutlich höhere photophoretische Geschwindigkeit und eine intensive Streuung des Laserlichtes. In Abbildung 6.60 ist das Trennvermögen in Abhängigkeit vom Querfluss dargestellt. Aus fünf Bildsequenzen pro Querflusseinstellung wurde der Mittelwert und die Standardabweichung des Trennvermögens bestimmt.

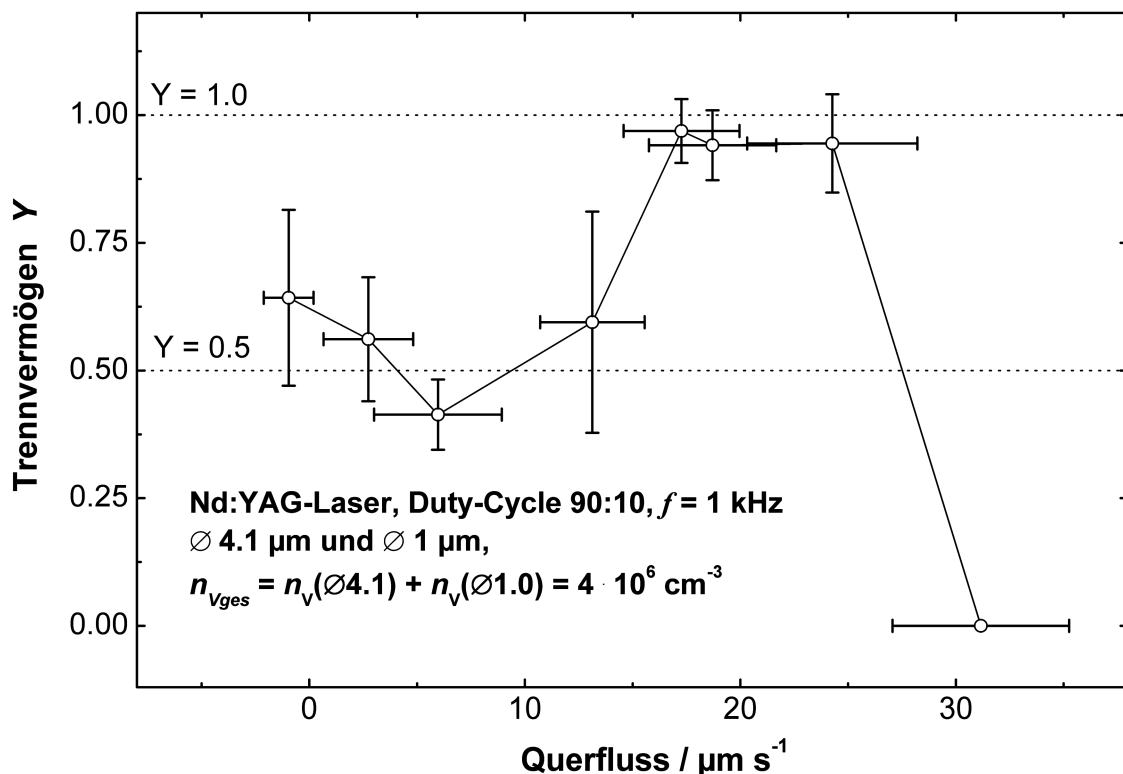


Abbildung 6.60: Trennvermögen für 4.8- μm -Partikel in Abhängigkeit vom Querfluss für eine Mischung aus 1- μm - und 4.8- μm -Partikel.

Für Querflüsse bis $15 \mu\text{m s}^{-1}$ können beide Partikelgrößen in Kammer 2 gelangen. Es findet praktisch keine Trennung statt und das Trennvermögen liegt zwischen 0.35 und 0.65. Der Bereich zwischen $17 \mu\text{m s}^{-1}$ bis $25 \mu\text{m s}^{-1}$ für den Querfluss kennzeichnet die Trennung der Partikel, was sich in einem Plateau für das Trennvermögens mit $Y_{\varnothing 4.8\mu\text{m}} > 0.94$ äußert. Bei einer weiteren Erhöhung des Querflusses schließlich können keine Partikel mehr durch die Öffnung gelangen. Die durch den Querfluss verursachte Reibungskraft auf die Partikel ist nun so hoch, dass der photophoretische Versatz für beide Partikel unter $400 \mu\text{m}$ sinkt. Dadurch können Partikel die Distanz bis zur Trennwand nicht mehr zurücklegen und verbleiben in Kammer 1.

6.4.6 Optimierung der Trennung

Aus den Bildserien der Trennung in Abhängigkeit vom Querfluss (oberer Abschnitt) wurde für die $1.0\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel der photophoretische Versatz durch manuelle Auswertung bestimmt. In Abbildung 6.61 ist der photophoretische Versatz der $1.0\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel in Abhängigkeit vom Abstand zur Öffnung dargestellt. Bei einem Querfluss von $6.0 \mu\text{m s}^{-1}$ können neben $4.8\text{-}\mu\text{m}$ -Partikeln auch $1.0\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel, die bis zu $600 \mu\text{m}$ von der Trennwand entfernt sind, durch die Öffnung in Kammer 2 gelangen. Bei einer Erhöhung des Querflusses nimmt der photophoretische Versatz ab. Bei einem Querfluss von $19 \mu\text{m s}^{-1}$ beträgt die maximale Entfernung, von der $1.0\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel in die Öffnung gelangen können, nur noch $125 \mu\text{m}$. Bei einem Querfluss von $24 \mu\text{m s}^{-1}$ wird die Entfernung mit $18 \mu\text{m}$ vernachlässigbar klein gegenüber einem photophoretischen Versatz der $4.8\text{-}\mu\text{m}$ -Partikel von mehr als 2 mm .

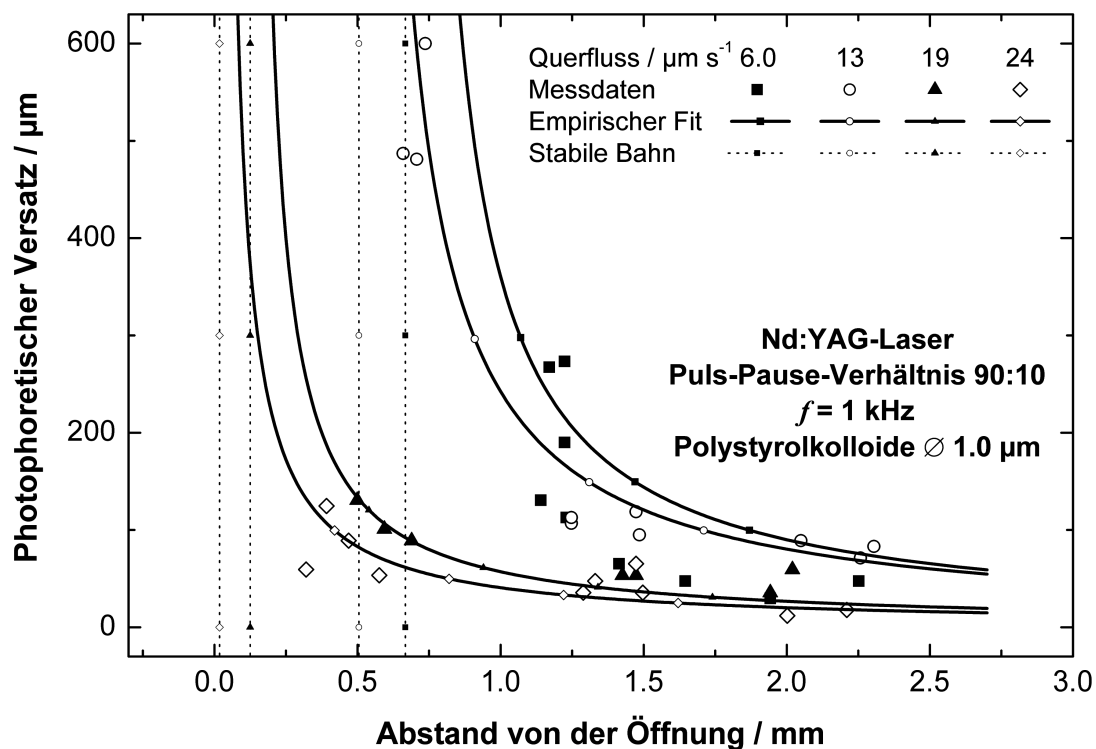


Abbildung 6.61: Photophoretischer Versatz von $1\text{-}\mu\text{m}$ -PS-Partikeln in Abhängigkeit vom Abstand zur Öffnung. An die Messdaten sind empirisch ermittelte Funktionen angenähert.

Die Trajektorienlängen der 1.0- μm -Partikel in Abhängigkeit vom Querfluss zeigt Abbildung 6.62. Für den Laserstrahl, der sich in positiver x -Richtung ausbreitet, wurde eine konstante Strahltaillie von $\omega_0 = 75 \mu\text{m}$ angenommen. Der Querfluss ist dazu senkrecht in negativer y -Richtung angelegt. In das Schema sind maßstabsgetreu die maximalen Abstände zur Öffnung aus Abbildung 6.61 eingezeichnet, bis zu denen bei dem jeweiligen Querfluss 1.0- μm -Partikel gerade noch in die Öffnung gelangen können. Wirkt kein Querfluss ($v_{\text{Fl}} = 0$), so weisen sowohl 1- μm -Partikel wie 4.8- μm -Partikel stabile Bahnen über mehr als 2 mm auf. Es werden beide Partikelgrößen von Kammer 1 in Kammer 2 befördert, und eine Auftrennung erfolgt nicht ($Y = 0.50$). Zur Optimierung der Trennung wird der Querfluss nun so weit erhöht, bis die Trajektorienlänge der Partikelgröße, die in Kammer 1 verbleiben soll, klein im Gegensatz zu der Trajektorienlänge der abzutrennenden Partikelgröße wird. Wie auch aus Abbildung 6.60 entnommen werden kann, erweisen sich Querflüsse zwischen $19 \mu\text{m s}^{-1}$ und $24 \mu\text{m s}^{-1}$ als optimal für die Abtrennung der 4.8 - μm -Partikel.

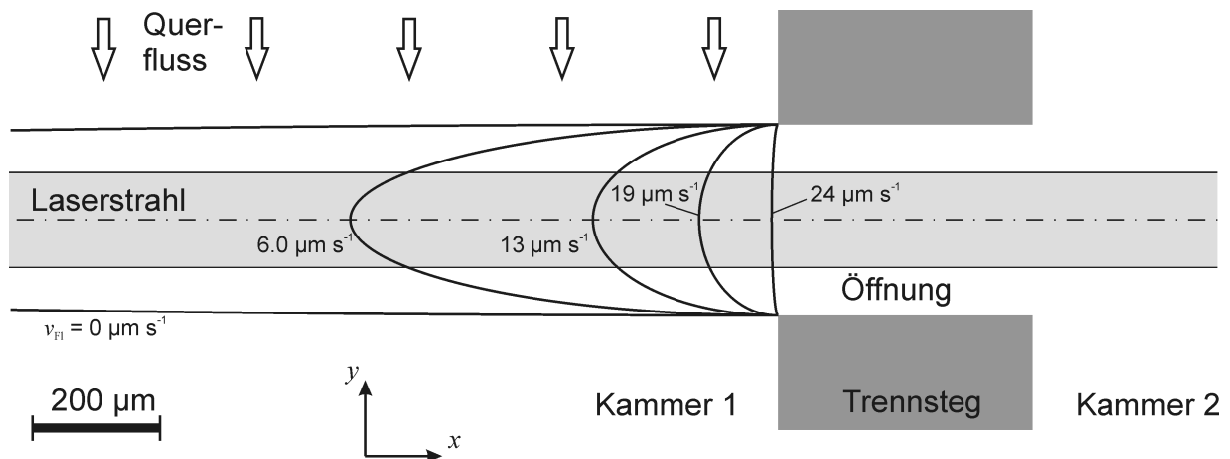


Abbildung 6.62: Maßstabsgetreue Darstellung der Trajektorienlänge der 1.0- μm -Partikel.

Eine wirksame Möglichkeit zur Optimierung des Trennvermögens könnte darin bestehen, dass ein gewisser Mindestabstand zwischen Probe und Trennwand gewährleistet wird. Durch eine einfache hydrodynamische Fokussierung könnte der Abstand der Probe zur Trennwand so eingestellt werden, dass der Einflussbereich der unerwünschten Partikel klein gegen den Abstand wird. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass nur die Partikel von Interesse über die Öffnung in Kammer 2 gelangen.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und Charakterisierung photophoretischer Systeme zur Trennung und Charakterisierung von kolloidalen Suspensionen in Kreuzstromanordnung. Die Messsysteme basieren auf lichtinduzierten Kräften, die durch Lasersysteme auf Mikropartikel generiert wurden. Der Schwerpunkt lag auf der kontinuierlichen Analytik von Modellkolloiden und Realproben in Form von absorbierenden Proben und Mikroorganismen. Dabei wurde die Fragestellung untersucht, inwieweit mit Hilfe optischer Kräfte analytisch-chemische Aussagen über partikuläre Proben gemacht werden können.

Charakterisierung

Zur Charakterisierung von Hydrokolloiden wurde ein Messsystem entwickelt, mit dem die Bewegung eines Partikels im Laserstrahl beobachtet und quantifiziert werden konnte. Durch sukzessive Optimierung des Versuchsaufbaus wurden reproduzierbare Bedingungen für die Messung der photophoretischen Geschwindigkeit erarbeitet. Zur Quantifizierung der Partikelgeschwindigkeit wurde ein HeNe-Laser mit einem annähernd Gaußförmigen Strahlprofil eingesetzt. Die Flusszelle zur Geschwindigkeitsmessung wies einen rechteckigen Querschnitt mit einem niedrigen Seitenverhältnis auf.

Im Rahmen der Arbeit wurden drei verschiedene Methoden entwickelt, mit denen die Auswertung der Bildsequenzen erfolgte. Bei der manuellen Methode wird die Bewegung per Hand durch Markierung der Partikel analysiert. Mit Hilfe der PIV-Methode, die auf dem Prinzip des Bildvergleichs durch Kreuzkorrelation arbeitet, konnten Geschwindigkeiten von Partikeln bis zu einer Konzentration von 100 mg L^{-1} bestimmt werden. Durch die PT-Methode wurden photophoretische Geschwindigkeiten einzelner Partikel aus den Trajektorien unter Berücksichtigung des transversalen Strahlprofils berechnet. Die PT-Methode eignet sich im Vergleich mit den anderen beiden Methoden am besten für die Bestimmung der photophoretischen Geschwindigkeiten, da die Geschwindigkeit von Einzelpartikeln am genauesten und mit dem geringsten zeitlichen Aufwand berechnet wird.

Die Analyse der photophoretischen Geschwindigkeit lieferte wertvolle Erkenntnisse zur Bestimmung von optischen Eigenschaften von Partikeln. Bei Kenntnis des Brechungsindex des Partikels können Partikelgrößen im Bereich von $1 \text{ }\mu\text{m}$ bis $5 \text{ }\mu\text{m}$ bestimmt werden. Die aus den Geschwindigkeitsverteilungen berechneten Partikeldurchmesser zeigen gute Übereinstimmung mit den durch den Hersteller vorgegebenen Werten. Für die Bestimmung der Partikelgröße ergibt sich eine Auflösung von $\Delta r/r = 0.03$. Neben der Bestimmung der Größe ein-

zelter Partikel wurden die Mischungsverhältnisse von kolloidalen Suspensionen mit den Größen $1.0\ \mu\text{m}$ und $4.1\ \mu\text{m}$ im Rahmen einer Messungenauigkeit von $5.2\ \%$ ermittelt.

Zur Bestimmung des Brechungsindex wurden zunächst die theoretischen Grundlagen gelegt. Dazu wurde der Zusammenhang zwischen der photophoretischen Effizienz und dem Brechungsindex in der Näherung der geometrischen Optik berechnet. Dadurch konnte der Brechungsindex von Partikeln auf der Basis der Messung der photophoretischen Geschwindigkeit bestimmt werden. Die Bestimmung des Brechungsindex im Bereich von $1.37 > n_1 > 1.68$ ergibt eine Abweichung von weniger als $4\ \%$ vom Literaturwert. Die Auflösung für Partikel im Größenbereich von $3\ \mu\text{m}$ beträgt $\Delta\text{RIU}/\text{RIU} = 0.04$. Der Bestimmung des integralen Brechungsindex von Partikeln kommt besonderer Bedeutung zu, da damit zerstörungsfrei auf die chemische Zusammensetzung einzelner Partikel geschlossen werden kann.

Das Potenzial der photophoretischen Geschwindigkeitsmessung zeigt sich bei der Untersuchung von Mikroorganismen. Deutlich konnten die Geschwindigkeitsverteilungen der Bakterienstämme von hitzegetöteten *E. coli* und *S. enteritidis* voneinander unterschieden werden. Aus den gemessenen photophoretischen Geschwindigkeiten wurden erste Abschätzungen der Brechungsindices von Mikroorganismen vorgenommen.

Partikel, die Licht absorbieren, unterscheiden sich im Vergleich zu transparenten Partikeln deutlich in ihrem Verhalten bei der Wechselwirkung mit dem Laserstrahl. Ein Partikel, dessen Absorption im Bereich der Wellenlänge des eingesetzten Lasersystems liegt, bewegt sich in radialer Richtung weg vom Laserstrahl. Durch Wahl der Wellenlänge des eingesetzten Lasers ist somit eine Unterscheidung von absorbierenden und nichtabsorbierenden Spezies möglich, was zu Trennzwecken eingesetzt werden kann.

Die photophoretische Geschwindigkeitsmessung (engl. *photophoretic velocimetry*, PPV) stellt somit einen wertvollen Beitrag in der zerstörungsfreien, markierungsfreien Analytik von biologischen Proben dar.

Trennung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Entwicklung und Charakterisierung eines kontinuierlich arbeitenden photophoretischen Trennsystems in Kreuzstromanordnung. Aus einer Vielzahl von Fragestellungen aus den Gebieten der Chemie, Pharmazie, Lebenswissenschaften, Ernährungswissenschaften oder Biologie erwächst die Notwendigkeit der Kenntnis weiterer diskreter Partikeleigenschaften zusätzlich zur Partikelgröße. Gerade Realproben stellen jedoch häufig komplexe Mischungen aus Partikeln mit verschiedenen Eigenschaften dar, was ein zerstörungsfreies Monitoring erschwert. Eine Fraktionierung von Hydrokolloiden ist in vielen Fällen für eine weitergehende Partikelcharakterisierung notwendig. Die erstmalige Anwendung von Photophorese zeigt die Möglichkeiten dieser Methode auf dem Gebiet der kontinuierlichen Trennung von kolloidalen Suspensionen aufgrund ihrer optischen Eigenschaften.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Partikelcharakterisierung durch Bewegung im Laserstrahl flossen in die Entwicklung des photophoretischen Trennsystems ein. Ein fokussierter Laserstrahl wurde quer zur Strömung ausgerichtet, deren Fließgeschwindigkeit sowohl hydrodynamisch als auch elektrodynamisch eingestellt werden konnte.

Die Bewegung von Partikeln im Laserstrahl wurde für verschiedene Querflüsse charakterisiert. Für die Verhältnisse der Partikelgeschwindigkeiten $v_{Fl}/v_{PP} > 1$ erfahren Partikel, die mit dem Laserstrahl wechselwirken, einen photophoretischen Versatz. Bei Verringerung des Verhältnisses $v_{Fl}/v_{PP} < 0.1$ erfolgt ein Transport der Partikel über mehr als 500 μm . Dieser Transport über ausgedehnte Strecken wurde für eine Trennung in der Weise verwendet, dass aus einer Suspension gezielt Kolloide in eine zweite Kammer überführt wurden.

Ausgehend von Modellrechnungen wurden die Abmessungen einer Trennzelle dimensioniert und gefertigt. Die photophoretische Trennung wurde an einer kolloidalen Suspension von Polystyrolpartikeln der Größen 1 μm und 4.8 μm untersucht. Die Trennungen wurden mittels einer Kamera verfolgt und die Bilder wurden zur Evaluierung der Trennung herangezogen. Es zeigte sich, dass sowohl die Lage des Laserstrahlfokus, als auch der Querfluss entscheidend für die Trennung eines Partikelgemisches sind. Die Auflösung des Systems wird durch die Einstellung des Querflusses eingestellt. Eine optimale Bedingung der Trennung der Kolloidmischung ergab sich für Querflüsse im Bereich von 17 $\mu\text{m s}^{-1}$ bis 25 $\mu\text{m s}^{-1}$.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit einem eigens entwickelten System die Separation eines Partikelgemisches durch ein neuartiges, auf optischen Kräften beruhendes Prinzip zur kontinuierlichen Trennung von Partikeln gemäß ihrer optischen Eigenschaften aufgezeigt.

Ausblick

Bislang wurden nur transparente, sphärische Partikel untersucht. Wünschenswert wäre die Anwendung von Lichtkräften auf absorbierende Systeme und irreguläre Partikel. Im Falle von stark absorbierenden Partikeln ergibt sich das Problem der Erwärmung. Die Erwärmung führt zur Ausbildung eines Temperaturgradienten. Partikel bewegen sich nunmehr aufgrund der Erwärmung und nicht mehr unmittelbar aufgrund von Impulsübertrag von Photonen. Das Design des Strahlprofils muss nun so gewählt werden, dass Partikel im Strahl zweidimensional stabil gehalten werden können. Neben der Absorption hat auch die Form eine entscheidende Rolle bei der Trennung. Aufgrund der Reibung, die formabhängig ist, kann so Charakterisierung und gegebenenfalls Trennung von irregulär geformten Partikeln erfolgen.

8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------------------|--|
| AC | Alternating current, Wechselstrom |
| AcFFF | Acoustical Field-Flow Fractionation, Akustische Feldflussfraktionierung |
| AFFFF (AF ⁴) | Asymmetrische Flussfeldflussfraktionierung |
| BK7 | Borkron 7 |
| CCD | Charged coupled device |
| CFFF | Continual Field-Flow Fractionation, kontinuierliche Feldflussfraktionierung |
| CNC | Computer numerical controlled |
| COM | Center of mass, Flächenschwerpunkt |
| cw | Continuous wave, Dauerstrich |
| DC | Direct Current, Gleichstrom |
| DLS | Dynamische Lichtstreuung |
| DPSSL | Diode pumped solid state laser, Diodengepumpter Festkörperlaser |
| E. coli | Escherichia coli |
| FFF | Feldflussfraktionierung |
| GPC | Gelpermeations-Chromatographie |
| GR2BIN | Grey to Binary, Routine zur automatischen Bildvorverarbeitung |
| GrFFF | Gravitations-Feldflussfraktionierung |
| HeNe | Helium-Neon |
| ICP-MS | Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektroskopie |
| IEEE | Institute of Electrical and Electronics Engineers |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |

| | |
|-----------------------|---|
| LS | Lichtstreuung |
| LIBD | Laserinduzierte Breakdown-Spektroskopie |
| MALLS | Multi Angle Laser Light Scattering |
| MF | Melaminharz |
| MgFFF | Magnetische Feldflussfraktionierung |
| μTAS | Micro Total Analysis Systems |
| Nd:YAG | Neodymdotierter Yttrium-Aluminium-Granat |
| ND | Neutral density, neutrale Dichte eines Filters |
| OEM | Original equipment manufacturer |
| OPO | Optisch parametrischer Oszillator |
| PAS | Photoakustische Spektroskopie |
| PEEK | Polyetheretherketon |
| PIV | Particle image velocimetry, Partikelbasierte Geschwindigkeitsmessung |
| PIVAL | Particle image velocimetry analysis, Routine zur Auswertung von Sequenzen von Geschwindigkeitsfeldern |
| PP | Photophoresis |
| PPV | Photophoretic velocimetry, Photophoretische Geschwindigkeitsmessung |
| PS | Polystyrol |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| PVDF | Polyvinylidendifluorid |
| ppt | parts per trillion |
| PT | Particle Tracking, Spurverfolgung von Partikeln |
| px | Pixel |
| RALLS | Right Angle Laser Light Scattering |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RIU | Refractive index unit, Brechungsindexinkrement |
| <i>S. cerevisiae</i> | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> |
| <i>S. enteritidis</i> | <i>Salmonella enteritidis</i> |
| SG | Savitzky-Golay |
| SdFFF | Sedimentations-Feldflussfraktionierung |
| TE | Transversal elektrisch |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |

| | |
|-------------------|--|
| TEM ₀₀ | Transversal elektrische Mode, Transversale Grundmode eines Lasers |
| ThFFF | Thermische Feldflussfraktionierung |
| TIRM | Total Internal Reflection Microscope |
| TRACK | Routine zur automatischen Erstellung von Partikeltrajektorien |
| TRAN | Trajectory Analyzer, Auswertprogramm zur Berechnung der photophysikalischen Geschwindigkeit aus Trajektorien |
| TTL | Transistor-Transistor-Logik |
| TXRF | Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse |
| USB | Universeller serieller Bus |

8.2 Symbolverzeichnis

8.2.1 Griechische Formelbuchstaben

| | | |
|-----------------|---|--|
| α | Winkel, um den zwei Polarisatoren zueinander stehen | $^{\circ}$ |
| β | Volumenausdehnungskoeffizient | m^{-3} |
| γ | Divergenzwinkel | rad |
| δ | Eindringtiefe | m |
| ε | Dekadische Extinktionskoeffizient | $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
| ε_0 | Elektrische Feldkonstante | $\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$ |
| ε_r | Relative Permittivitätszahl | |
| ζ | Zeta-Potential | mV |
| η | Dynamische Viskosität | N s m^{-2} |
| θ | Einfallswinkel | rad |
| κ | Debye-Länge | m^{-1} |
| λ | Wellenlänge | nm |
| λ_n | Korrelationslänge | px |
| μ | Elektrophoretische Mobilität | $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ |
| μ_a | Absorptionskoeffizienten | m^{-1} |
| π | Kreiszahl | |
| ρ | Dichte | g cm^{-3} |
| φ | Ausfallswinkel | rad |
| $\omega(x)$ | Strahlradius | μm |
| ω_0 | Strahltaile | μm |

8.2.2 Lateinische Formelbuchstaben

| | | |
|-------------|-----------------------|---------------|
| A | Fläche | m^2 |
| A_λ | Absorption | |
| a | Partikelradius | μm |
| a_n | Fitparameter | |
| b_g | Grauwert eines Bildes | |

| | | |
|---------------------|--|---------------------|
| b_{\max} | Maximale Helligkeit eines Bildes | |
| b_n | Fitparameter | |
| C_p | Wärmekapazität | J K^{-1} |
| c | Konzentration | |
| c_0 | Lichtgeschwindigkeit im Vakuum | m s^{-1} |
| c_{ak} | Schallgeschwindigkeit | m s^{-1} |
| c_n | Fitparameter | |
| d | Abstand, Breite, Schichtdicke | m |
| d_F | Mittlerer Abstand von auf eine Fläche projizierte Partikel | μm |
| d_{PP} | Photophoretischer Versatz | μm |
| d_V | Mittlerer Partikelabstand von Partikeln im Volumen | μm |
| E | Elektrische Feldstärke | V m^{-1} |
| E_0 | Anregungsenergie | mJ |
| e | Eulersche Zahl | |
| e | Länge der Öffnung der Trennzelle | μm |
| F' | Digitales Bild | |
| F'' | Digitales Bild | |
| F_{PP} | Photophoretische Kraft | N |
| F_{Stokes} | Reibungskraft | N |
| f | Breite der Öffnung der Trennzelle | μm |
| f_E | Frequenz | Hz |
| f' | Brennweite einer Linse | mm |
| h | Plancksches Wirkungsquantum | J s |
| I | Intensität eines Lichtstrahls | kW cm^{-2} |
| I_0 | Intensität | kW cm^{-2} |
| I_{Max} | Maximale Intensität eines Laserstrahls | kW cm^{-2} |
| $I(r)$ | Intensität eines Laserstrahls am Ort r | kW cm^{-2} |
| l | Länge, Dimension | m |
| M^2 | Beugungsmaßzahl | |
| m | Anzahl der Wiederholungsmessungen | |
| m_p | Partikelmasse | |

| | | |
|--------------------|---|----------------------|
| N | Anzahl von Partikeln, Photonen | |
| NA | Numerische Apertur | |
| N_b | Zahl der Graustufen eines digitalen Bildes | |
| n | Anzahl der Datenpunkte | |
| n_1 | Brechungsindex Partikel | |
| n_2 | Brechungsindex Medium | |
| n_A | Partikelanzahl pro Fläche | cm^{-2} |
| n_V | Partikelanzahldichte | cm^{-3} |
| P | Laserleistung | W |
| P_{eff} | Effektive, auf ein Partikel deponierte Leistung | W |
| p | Impuls | kg m s^{-1} |
| Δp | Druckamplitude eines PA-Signals | |
| p_h | Hydrodynamischer Druck | N m^{-2} |
| p_{im} | Pixelanzahl einer Fläche des Größenfilters | px |
| Q | Photophoretische Effizienz | |
| Q_r | Photophoretische Effizienz, radiale Komponente | |
| Q_a | Photophoretische Effizienz, axiale Komponente | |
| $q(\theta)$ | Photophoretische Effizienz eines Einzelstrahls | |
| R^2 | Bestimmtheitsmaß | |
| Re | Reynolds-Zahl | |
| R_{TE} | Reflexionsgrad für eine transversale elektrische Welle | |
| r | Radialer Abstand, Laufparameter | μm |
| r_{im} | Filtergröße des Medianfilters | px |
| r_{TE} | Reflexionsfaktor für eine transversale elektrische Welle | |
| s | Standardabweichung | |
| s_{im} | Größe der Maske eines strukturbildenden Elements | px |
| T | Transmission | % |
| T_{TE} | Transmissionsgrad für eine transversale elektrische Welle | |
| $t(v_{\text{Fl}})$ | Wechselwirkungszeit eines Partikels mit einem Laserstrahl in Abhängigkeit vom Querfluss | s |
| t_{TE} | Transmissionsfaktor für eine transversale elektrische Welle | |
| Δt | Zeitspanne | s |

| | | |
|-----------|---|----------------------|
| t | Zeit | s |
| t_{im} | Schwellwert für Bildhelligkeit | |
| t_s | Tiefenschärfe | μm |
| U | Elektrische Spannung | V |
| u | Geschwindigkeit in x-Richtung | m s^{-1} |
| V | Volumen | m^3 |
| \dot{V} | Volumenstrom | mL min^{-1} |
| v | Geschwindigkeit | m s^{-1} |
| v_E | Elektrophoretische Geschwindigkeit | m s^{-1} |
| v_{Fl} | Querfluss | $\mu\text{m s}^{-1}$ |
| v_{PP} | Photophoretische Geschwindigkeit | $\mu\text{m s}^{-1}$ |
| w_{ij} | Bildpunkte | |
| x | Kartesische Koordinate | μm |
| x_s | Kartesische x -Koordinate des Flächenschwerpunkts | px |
| x_R | Rayleigh-Länge | μm |
| Y | Trennvermögen | |
| y | Kartesische Koordinate | μm |
| y_s | Kartesische y -Koordinate des Flächenschwerpunkts | px |
| z | Kartesische Koordinate | μm |

9 Literaturverzeichnis

- [1] T. Graham (1861): Liquid diffusion applied to analysis. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **151**, 183-224.
- [2] H.-D. Dörfler (2002): *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer Verlag, Berlin.
- [3] W. Ostwald (1914): *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie. Mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen*. T. Steinkopf, Dresden/Leipzig.
- [4] J. Buffle and H. P. v. Leeuwen (1992): *Environmental Particles Bd. 1*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea.
- [5] G. Brezesinsky and H.-J. Mögel (1993): *Grenzflächen und Kolloide*. Spektrum, akademischer Verlag, Heidelberg.
- [6] D. F. Evans and H. Wennerström (1999): *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. Wiley-VCH, New York.
- [7] T. F. Tadros (2008): *Colloids in Cosmetics and Personal Care*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [8] M. C. Michalski, V. Briard, F. Michel, F. Tasson and P. Poulain (2005): Size distribution of fat globules in human colostrum, breast milk, and infant formula. *Journal of Dairy Science*, **88**, 1927-1940.
- [9] E. Dickinson (2003): Food colloids ... drifting into the age of nanoscience. *Current opinion in Colloid and Interface science*, **8**, 346-348.
- [10] T. Hofmann (2004): Die Welt der vernachlässigten Dimensionen; Kolloide. *Chemie in unserer Zeit*, **38**, 24-35.

-
- [11] T. Hofmann, T. Baumann, T. Bundschuh, F. v. d. Kammer, A. Leis, D. Schmitt, T. Schäfer, J. Thieme, K.-U. Totsche and H. Zänker (2003): Aquatische Kolloide I: Eine Übersichtsarbeit zur Definition, zu Systemen und zur Relevanz. *Grundwasser*, **4**, 203-212.
- [12] T. Hofmann, T. Baumann, T. Bundschuh, F. v. d. Kammer, A. Leis, D. Schmitt, T. Schäfer, J. Thieme, K.-U. Totsche and H. Zänker (2003): Aquatische Kolloide II: Eine Übersichtsarbeit zur Probennahme, Probenaufbereitung und Charakterisierung. *Grundwasser*, **4**, 213-223.
- [13] J. F. McCarthy and J. M. Zachara (1989): Subsurface transport of contaminants - mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants. *Environmental Science & Technology*, **23**, 496-502.
- [14] R. W. Buddemeier and J. R. Hunt (1987): Radionuclides in Nevada test site groundwater - transport by clay colloids. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **193**, 185-ENVR.
- [15] G. Furrer, B. L. Phillips, K. U. Ulrich, R. Pothig and W. H. Casey (2002): The origin of aluminum flocs in polluted streams. *Science*, **297**, 2245-2247.
- [16] G. Riise, P. Van Hees, U. Lundstrom and L. T. Strand (2000): Mobility of different size fractions of organic carbon, Al, Fe, Mn and Si in podzols. *Geoderma*, **94**, 237-247.
- [17] M. Egli, P. Fitze and M. Oswald (1999): Changes in heavy metal contents in an acidic forest soil affected by depletion of soil organic matter within the time span 1969-93. *Environmental Pollution*, **105**, 367-379.
- [18] H. C. Ross and J. W. Cropper (1913): An investigation of the "chronic irritation" caused by fumes and dust produced in the process of manufacturing tin-plates. *Lancet*, **2**, 386-387.
- [19] H. I. Inyang (2006): Impacts of dust on environmental systems and human health. *Journal of Hazardous Materials*, **132**, V-VI.
- [20] W. H. Walton (1982): The nature, hazards and assessment of occupational exposure to airborne asbestos dust: a review. *Annals of Occupational Hygiene*, **25**, 117-247.
- [21] E. Fireman (2003): Induced sputum as a diagnostic tactic in pulmonary diseases. *Israel Medical Association Journal*, **5**, 524-527.
- [22] A. M. de Campos, Y. Diebold, E. L. S. Carvalho, A. Sainchez and M. J. Alonso (2005): Chitosan nanoparticles as new ocular drug delivery systems: in vitro stability, in vivo fate, and cellular toxicity (vol 21, pg 803, 2004). *Pharmaceutical Research*, **22**, 1007-1007.

-
- [23] A. J. Hickey and N. M. Concessio (1997): Descriptors of irregular particle morphology and powder properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **26**, 29-40.
- [24] N. M. Concessio, M. M. VanOort, M. R. Knowles and A. J. Hickey (1999): Pharmaceutical dry powder aerosols: correlation of powder properties with dose delivery and implications for pharmacodynamic effect. *Pharmaceutical Research*, **16**, 828-834.
- [25] S. M. Moghimi and T. Kissel (2006): Particulate nanomedicines. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **58**, 1451-1455.
- [26] C. Bechinger (2000): Physik mit kolloidalen Suspensionen. *Physikalische Blätter*, **56**, 75.
- [27] H. Löwen (1995): Kolloide - auch für Physiker interessant? *Physikalische Blätter*, **51**, 165.
- [28] H. Masuda, K. Higashitani and H. Yoshida (2006): *Powder Technology Handbook, 3rd edition*. CRC Press, Boca Raton.
- [29] M. Alderliesten (1990): Mean particle diameters. Part I: Evaluation of definition systems. *Particle & Particle Systems Characterization*, **7**, 233-241.
- [30] M. Alderliesten (1991): Mean particle diameters. Part II: Standardization of nomenclature. *Particle & Particle Systems Characterization*, **8**, 237-241.
- [31] M. Alderliesten (2002): Mean particle diameters. Part III: An empirical evaluation of integration and summation methods for estimating mean particle diameters from histogram data. *Particle & Particle Systems Characterization*, **19**, 373-386.
- [32] M. Alderliesten (2004): Mean particle diameters. Part IV: Empirical selection of the proper type of mean particle diameter describing a product or material property. *Particle & Particle Systems Characterization*, **21**, 179-196.
- [33] M. Alderliesten (2006): Mean particle diameters. Part V: Theoretical derivation of the proper type of mean particle diameter describing a product or process property. *Particle & Particle Systems Characterization*, **22**, 233-245.
- [34] M. Alderliesten (2005): Mean particle diameters. From statistical definition to physical understanding. *Journal of Biopharmaceutical Statistics*, **15**, 295-325.
- [35] J. P. Mitchell (2000): Particle Standards: Their Development and Application. *KONA Powder and Particle*, **18**, 41-65.
- [36] R. F. Egerton (2005): *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM* Springer, Berlin.

- [37] G. K. Auernhammer, K. Fauth, B. Ullrich, J. Zhao, M. Weigand and D. Vollmer (2008): Time-resolved X-ray microscopy of nanoparticle aggregates under oscillatory shear. *Condensed Matter*, **arXiv:0812.1143v1**, 1-5.
- [38] K. Shinohara, A. Ito, Y. Kinjo and Y. Yamamoto (2006): Soft X-Ray microscopy in biology. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, **2**, 79-82.
- [39] H. F. Poulsen (2002): 3DXRD microscopy - a comparison with neutron diffraction. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, **74**, S1673-S1675.
- [40] H. F. Poulsen (2004): Three-dimensional X-ray diffraction microscopy - Mapping polycrystals and their dynamics. *Three-Dimensional X-Ray Diffraction Microscopy: Mapping Polycrystals and Their Dynamics*, **205**, 1-5.
- [41] P. Kilz (2003): GPC-Analytik von (Bio)Polymeren mit Lichtstreuung. *LaborPraxis*, 56-60.
- [42] B. Chu (1991): *Laser light scattering*. Academic Press, New York.
- [43] N. Zhelev and S. Barudov (2005): Laser light scattering applications in biotechnology. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, **19**, 3-8.
- [44] C. S. Johnson and D. A. Gabriel (1995): *Laser light scattering*. Dover Publications, New York.
- [45] C. F. Bohren and D. R. Huffman (1983): *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, New York.
- [46] F. M. Etzler and M. S. Sanderson (1995): Particle size analysis: a comparative study of various methods. *Particle & Particle Systems Characterization*, **12**, 217-224.
- [47] A. Beekman, D. X. Shan, A. Ali, W. G. Dai, S. Ward-Smith and M. Goldenberg (2005): Micrometer-scale particle sizing by laser diffraction: critical impact of the imaginary component of refractive index. *Pharmaceutical Research*, **22**, 518-522.
- [48] A. Wagner, T. Bundschuh, R. Schick, T. Schartz and R. Köster (2002): Investigation of colloidal water content with laser-induced breakdown detection during drinking water purification. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, **30**, 266-274.
- [49] T. Kitamori, K. Yokose, M. Sakagami and T. Sawada (1989): Detection and counting of ultrafine particles in ultrapure water using laser breakdown acoustic method. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **28**, 1195-1198.

-
- [50] R. Knopp, F. J. Scherbaum and J. I. Kim (1996): Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **355**, 16-20.
- [51] D. J. Winzor (2003): Analytical exclusion chromatography. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, **56**, 15-52.
- [52] S. Rippinger (1992): *Mikrofiltration mit Membranen*. VCH Verlag, Weinheim.
- [53] M. Schimpf, K. Caldwell and J. C. Giddings (2000): *Field-Flow Fractionation Handbook*. A. John Wiley & Sons, New York.
- [54] J. C. Giddings, M. N. Myers and J. F. Moellmer (1978): Fine-particle separation and characterization by field-flow fractionation. *Journal of Chromatography A*, **149**, 501-517.
- [55] J. C. Giddings, F. J. F. Yang and M. N. Myers (1976): Flow field-flow fractionation - versatile new separation method. *Science*, **193**, 1244-1245.
- [56] J. C. Giddings (1993): Field-flow fractionation - analysis of macromolecular, colloidal, and particulate materials. *Science*, **260**, 1456-1465.
- [57] J. C. Giddings, F. J. Yang and M. N. Myers (1977): Flow field-flow fractionation as a methodology for protein separation and characterization. *Analytical Biochemistry*, **81**, 395-407.
- [58] M. H. Moon and J. C. Giddings (1996): Upper particle size limit for high-speed analysis by sedimentation/steric field-flow fractionation in thin channels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 1072-1077.
- [59] M. H. Moon and J. C. Giddings (1993): Rapid separation and measurement of particle-size distribution of starch granules by sedimentation steric field-flow fractionation. *Journal of Food Science*, **58**, 1166-1171.
- [60] J. C. Giddings and M. H. Moon (1991): Measurement of particle density, porosity, and size distributions by sedimentation steric field-flow fractionation - application to chromatographic supports. *Analytical Chemistry*, **63**, 2869-2877.
- [61] J. C. Giddings, M. N. Myers, M. H. Moon and B. N. Barman (1991): Particle separation and size characterization by sedimentation field-flow fractionation. *ACS Symposium Series*, **472**, 198-216.
- [62] J. C. Giddings, M. H. Moon, P. S. Williams and M. N. Myers (1991): Particle-size distribution by sedimentation steric field-flow fractionation - development of a calibration procedure based on density compensation. *Analytical Chemistry*, **63**, 1366-1372.

- [63] P. F. Geelhoed, R. Lindken and J. Westerweel (2006): Thermophoretic separation in microfluidics. *Chemical Engineering Research & Design*, **84**, 370-373.
- [64] J. C. Giddings, P. M. Shinudu and S. N. Semenov (1995): Thermophoresis of metal particles in a liquid. *Journal of Colloid and Interface Science*, **176**, 454-458.
- [65] G. H. Thompson, M. N. Myers and J. C. Giddings (1969): Thermal field-flow fractionation of polystyrene samples. *Analytical Chemistry*, **41**, 1219-1224.
- [66] P. Reschiglian, D. Melucci and G. Torsi (1996): Experimental study on the retention of silica particles in gravitational field-flow fractionation effects of the mobile phase composition. *Journal of Chromatography A*, **740**, 245-252.
- [67] S. N. Semyonov and K. I. Maslow (1988): Acoustic field-flow fractionation. *Journal of Chromatography A*, **446**, 151-156.
- [68] J. C. Giddings (1990): Two-dimensional field-flow fractionation. *Journal of Chromatography A*, **504**, 247-258.
- [69] P. Vastamäki, M. Jassila and M.-L. Riekkola (2005): Continuous two-dimensional field-flow fractionation: a novel technique for continuous separation and collection of macromolecules and particles. *The Analyst*, **130**, 427-432.
- [70] H. Prestel, R. Niessner and U. Panne (2006): Increasing the sensitivity of asymmetrical flow field-flow fractionation: Slot outlet technique. *Analytical Chemistry*, **78**, 6664-6669.
- [71] H. Lee, S. K. R. Williams and J. C. Giddings (1998): Particle size analysis of dilute environmental colloids by flow field-flow fractionation using an opposed flow sample concentration technique. *Analytical Chemistry*, **70**, 2495-2503.
- [72] P. Reschiglian, A. Zattoni, B. Roda, E. Michelini and A. Roda (2005): Field-flow fractionation and biotechnology. *Trends in Biotechnology*, **23**, 475-483.
- [73] D. Matschulat, H. Prestel, F. Haider, R. Niessner and D. Knopp (2006): Immunization with soot from a non-combustion process provokes formation of antibodies against polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Immunological Methods*, **310**, 159-170.
- [74] T. Klein and C. Hürzeler (1999): Charakterisierung von Biopolymeren, Proteinen, Partikeln und Kolloiden mit Feldflußfraktionierung. *GIT*, **11**, 1224-1228.
- [75] J. C. Giddings, G. C. Lin and M. N. Myers (1978): Fractionation and size analysis of colloidal silica by flow field-flow fractionation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **65**, 67-78.

-
- [76] G. Karaiskakis, A. Athanasopoulou and A. Koliadima (1997): Adhesion studies of colloidal materials on solid surfaces by field-flow fractionation. *Journal of Microcolumn Separations*, **9**, 275-280.
- [77] J. C. Giddings, S. K. Ratanathanawongs, B. N. Barman, M. H. Moon, G. Y. Liu, B. L. Tjelta and M. E. Hansen (1994): Characterization of colloidal and particulate silica by field-flow fractionation. *Colloid Chemistry of Silica*, **234**, 309-340.
- [78] M. Baalousha, F. V. D. Kammer, M. Motelica-Heino, M. Baborowski, C. Hofmeister and P. Le Coustumer (2006): Size-based speciation of natural colloidal particles by flow field flow fractionation, inductively coupled plasma-mass spectroscopy, and transmission electron microscopy/X-ray energy dispersive spectroscopy: Colloids-trace element interaction. *Environmental Science & Technology*, **40**, 2156-2162.
- [79] A. Exner (2001): *Einsatz der asymmetrischen Fluß-Feldflußfraktionierung in der Hydrokolloidanalytik unter Verwendung Thermischer-Linsen-Spektroskopie und anderer spektroskopischer Methoden zur Detektion*. Dissertation, TU München.
- [80] H. Prestel, L. Schott, R. Niessner and U. Panne (2005): Characterization of sewage plant hydrocolloids using asymmetrical flow field-flow fractionation and ICP-mass spectrometry. *Water Research*, **39**, 3541-3552.
- [81] A. Siripinyanond, R. M. Barnes and D. Amarasiriwardena (2002): Flow field-flow fractionation-inductively coupled plasma mass spectrometry for sediment bound trace metal characterization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **17**, 1055-1064.
- [82] M. Baalousha, F. V. D. Kammer, M. Motelica-Heino, H. S. Hilal and P. Le Coustumer (2006): Size fractionation and characterization of natural colloids by flow-field flow fractionation coupled to multi-angle laser light scattering. *Journal of Chromatography A*, **1104**, 272-281.
- [83] M. Baalousha, F. V. D. Kammer, M. Motelica-Heino and P. Le Coustumer (2005): 3D characterization of natural colloids by FIFFF-MALLS-TEM. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **383**, 549-556.
- [84] M. Baalousha, F. V. D. Kammer, M. Motelica-Heino and P. Le Coustumer (2005): Natural sample fractionation by FIFFF-MALLS-TEM: Sample stabilization, preparation, pre-concentration and fractionation. *Journal of Chromatography A*, **1093**, 156-166.
- [85] H. Lee, H. Kim and M. H. Moon (2005): Field programming in frit inlet asymmetrical flow field-flow fractionation/multiangle light scattering: Application to sodium hyaluronate. *Journal of Chromatography A*, **1089**, 203-210.
- [86] H. Morgan, M. P. Hughes and N. G. Green (1999): Separation of submicron bioparticles by dielectrophoresis. *Biophysical Journal*, **77**, 516-525.

- [87] P. R. C. Gascoyne and J. Vykoukal (2002): Particle separation by dielectrophoresis. *Electrophoresis*, **23**, 1973-1983.
- [88] J. G. Kralj, M. T. W. Lis, M. A. Schmidt and K. F. Jensen (2006): Continuous dielectrophoretic size-based particle sorting. *Analytical Chemistry*, **78**, 5019-5025.
- [89] Y. L. Li, C. Dalton, H. J. Crabtree, G. Nilsson and K. V. I. S. Kaler (2007): Continuous dielectrophoretic cell separation microfluidic device. *Lab on a Chip*, **7**, 239-248.
- [90] K. H. Kang, Y. J. Kang, X. C. Xuan and D. Q. Li (2006): Continuous separation of microparticles by size with direct current-dielectrophoresis. *Electrophoresis*, **27**, 694-702.
- [91] H. Watarai, M. Suwa and Y. Iiguni (2004): Magnetophoresis and electromagnetophoresis of microparticles in liquids. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **378**, 1693-1699.
- [92] S. N. Rasuli and R. Golestanian (2005): Thermophoresis for a single charged colloidal particle. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **17**, S1171-S1176.
- [93] H. Watarai, H. Monjushiro, S. Tsukahara, M. Suwa and Y. Iiguni (2004): Migration analysis of micro-particles in liquids using microscopically designed external fields. *Analytical Sciences*, **20**, 423-434.
- [94] O. D. Velev and K. H. Bhatt (2006): On-chip micromanipulation and assembly of colloidal particles by electric fields. *Soft Matter*, **2**, 738-750.
- [95] R. Johann and P. Renaud (2004): A simple mechanism for reliable particle sorting in a microdevice with combined electroosmotic and pressure-driven flow. *Electrophoresis*, **25**, 3720-3729.
- [96] G. B. Lee, C. H. Lin and S. C. Chang (2005): Micromachine-based multi-channel flow cytometers for cell/particle counting and sorting. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **15**, 447-454.
- [97] R. Bharadwaj, J. G. Santiago and B. Mohammadi (2002): Design and optimization of on-chip capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, **23**, 2729-2744.
- [98] T. L. Edwards, B. K. Gale and A. B. Frazier (2002): A microfabricated thermal field-flow fractionation system. *Analytical Chemistry*, **74**, 1211-1216.
- [99] T. Laurell, F. Petersson and A. Nilsson (2007): Chip integrated strategies for acoustic separation and manipulation of cells and particles. *Chemical Society Reviews*, **36**, 492-506.

-
- [100] A. Nilsson, F. Petersson, H. Jonsson and T. Laurell (2004): Acoustic control of suspended particles in micro fluidic chips. *Lab on a Chip*, **4**, 131-135.
- [101] C. H. Ahn, J. W. Choi, G. Beaucage, J. H. Nevin, J. B. Lee, A. Puntambekar and J. Y. Lee (2004): Disposable smart lab on a chip for point-of-care clinical diagnostics. *Proceedings of the IEEE*, **92**, 154-173.
- [102] P. S. Dittrich and A. Manz (2005): Single-molecule fluorescence detection in microfluidic channels - the Holy Grail in μ TAS? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **382**, 1771-1782.
- [103] P. S. Dittrich and A. Manz (2006): Lab-on-a-chip: microfluidics in drug discovery. *Nature Reviews Drug Discovery*, **5**, 210-218.
- [104] D. Mijatovic, J. C. T. Eijkel and A. van den Berg (2005): Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up - a review. *Lab on a Chip*, **5**, 492-500.
- [105] T. M. Squires and S. R. Quake (2005): Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews of Modern Physics*, **77**, 977-1026.
- [106] H. A. Stone, A. D. Stroock and A. Ajdari (2004): Engineering flows in small devices: Microfluidics toward a lab-on-a-chip. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **36**, 381-411.
- [107] P. S. Dittrich, K. Tachikawa and A. Manz (2006): Micro total analysis systems. Latest advancements and trends. *Analytical Chemistry*, **78**, 3887-3907.
- [108] J. Hamel (1996): *Astronomiegeschichte in Quelltexten*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- [109] J. C. Maxwell (1873): *A treatise on electricity and magnetism*. Clarendon Press, Oxford.
- [110] E. F. Nichols and G. F. Hull (1901): A preliminary communication on the pressure of heat and light radiation. *Physical Review*, **13**, 307-320.
- [111] E. F. Nichols and G. F. Hull (1903): The pressure due to radiation. *Astrophysical Journal*, **17**, 315-351.
- [112] P. N. Lebedev (1901): Untersuchungen über die Druckkräfte des Lichtes. *Annalen der Physik*, **6**, 433-458.
- [113] P. Debye (1909): Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material. *Annalen der Physik*, **4**, 57-136.

- [114] F. Ehrenhaft (1918): Photophoresis. *Annalen der Physik*, **56**, 81-132.
- [115] A. Ashkin (1970): Acceleration and trapping of particles by radiation pressure. *Physical Review Letters*, **24**, 156-159.
- [116] A. Ashkin and J. M. Dziedzic (1971): Optical levitation by radiation pressure. *Applied Physics Letters*, **19**, 283-285.
- [117] A. Ashkin (1978): Trapping of atoms by resonance radiation pressure. *Physical Review Letters*, **40**, 729-732.
- [118] A. Ashkin (1976): Recent experiments with optical levitation. *Optics Communications*, **18**, 190-191.
- [119] A. Ashkin (1970): Atomic-beam deflection by resonance-radiation pressure. *Physical Review Letters*, **25**, 1321.
- [120] S. Chu (1991): Laser manipulation of atoms and particles. *Science*, **253**, 861-866.
- [121] S. Chu (1992): Laser trapping of neutral particles. *Scientific American*, **266**, 70-76.
- [122] P. Ball (1997): Nobel prizes honour atom-trappers. *Nature*, **389**, 770-770.
- [123] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm and S. Chu (1986): Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles. *Optics Letters*, **11**, 288-290.
- [124] A. Ashkin (1992): Forces of a single-beam gradient laser trap on a dielectric sphere in the ray optics regime. *Biophysical Journal*, **61**, 569-582.
- [125] M. P. Sheetz (1998): *Methods in Cell Biology*. Academic Press, San Diego.
- [126] C. Auerbach (1976): *Mutation Research*. Chapman & Hall, London.
- [127] A. Ashkin and J. M. Dziedzic (1987): Optical trapping and manipulation of viruses and bacteria. *Science*, **235**, 1517-1520.
- [128] A. Ashkin, J. M. Dziedzic and T. Yamane (1987): Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams. *Nature*, **330**, 769-771.
- [129] D. C. Prieve (1999): Measurement of colloidal forces with TIRM. *Advances in Colloid and Interface Science*, **82**, 93-125.
- [130] C. Hertlein, L. Helden, A. Gambassi, S. Dietrich and C. Bechinger (2008): Direct measurement of critical Casimir forces. *Nature*, **451**, 172-175.

-
- [131] C. Hertlein, N. Riefler, E. Eremina, T. Wriedt, Y. Eremin, L. Helden and C. Bechinger (2008): Experimental verification of an exact evanescent light scattering model for TIRM. *Langmuir*, **24**, 1-4.
- [132] T. X. Phuoc (2005): A comparative study of the photon pressure force, the photophoretic force, and the adhesion van der Waals force. *Optics Communications*, **245**, 27-35.
- [133] A. Hirai, H. Monjushiro and H. Watarai (1996): Laser photophoresis of a single droplet in oil in water emulsions. *Langmuir*, **12**, 5570-5575.
- [134] H. Monjushiro, A. Hirai and H. Watarai (2000): Size dependence of laser-photophoretic efficiency of polystyrene microparticles in water. *Langmuir*, **16**, 8539-8542.
- [135] G. Knöner, S. Parkin, T. A. Nieminen, N. R. Heckenberg and H. Rubinsztein-Dunlop (2006): Measurement of the index of refraction of single microparticles. *Physical Review Letters*, **97**, 57402.
- [136] T. Imasaka, Y. Kawabata, T. Kaneta and Y. Ishidzu (1995): Optical chromatography. *Analytical Chemistry*, **67**, 1763-1765.
- [137] T. Kaneta, Y. Ishidzu, N. Mishima and T. Imasaka (1997): Theory of optical chromatography. *Analytical Chemistry*, **69**, 2701-2710.
- [138] J. Makihara, T. Kaneta and T. Imasaka (1999): Optical chromatography: Size determination by eluting particles. *Talanta*, **48**, 551-557.
- [139] S. J. Hart and A. V. Terray (2003): Refractive-index-driven separation of colloidal polymer particles using optical chromatography. *Applied Physics Letters*, **83**, 5316-5318.
- [140] T. Kaneta, J. Makihara and T. Imasaka (2001): An "optical channel": A technique for the evaluation of biological cell elasticity. *Analytical Chemistry*, **73**, 5791-5795.
- [141] T. Kaneta, N. Mishima and T. Imasaka (2000): Determination of motility forces of bovine sperm cells using an "optical funnel". *Analytical Chemistry*, **72**, 2414-2417.
- [142] S. J. Hart, A. Terray, T. A. Leski, J. Arnold and R. Stroud (2006): Discovery of a significant optical chromatographic difference between spores of *Bacillus anthracis* and its close relative, *Bacillus thuringiensis*. *Analytical Chemistry*, **78**, 3221-3225.
- [143] S. J. Hart, A. Terray, K. L. Kuhn, J. Arnold and T. A. Leski (2004): Optical chromatography of biological particles. *American Laboratory*, **36**, 13-17.

-
- [144] T. Hatano, T. Kaneta and T. Imasaka (1997): Application of optical chromatography to immunoassay. *Analytical Chemistry*, **69**, 2711-2715.
- [145] N. Mishima, T. Kaneta and T. Imasaka (1998): The "Optical Funnel". A technique for measuring a microorganism's power. *Analytical Chemistry*, **70**, 3513-3515.
- [146] T. N. Buican, M. J. Smyth, H. A. Crissman, G. C. Salzman, C. C. Stewart and J. C. Martin (1987): Automated single-cell manipulation and sorting by light trapping. *Applied Optics*, **26**, 5311-5316.
- [147] A. Ashkin (1997): Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **94**, 4853-4860.
- [148] W. H. Wright, G. J. Sonek, Y. Tadir and M. W. Berns (1990): Laser trapping in cell biology. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **26**, 2148-2157.
- [149] R. W. Applegate Jr., J. Squier, T. Vestad, J. Oakey and D. W. M. Marr (2004): Optical trapping, manipulation, and sorting of cells and colloids in microfluidic systems with diode laser bars. *Optics Express*, **12**, 4390-4398.
- [150] R. W. Applegate Jr., J. Squier, T. Vestad, J. Oakey, D. W. M. Marr, P. Bado, M. A. Dugan and A. A. Said (2006): Microfluidic sorting system based on optical waveguide integration and diode laser bar trapping. *Lab on a Chip*, **6**, 422-426.
- [151] M. M. Wang, E. Tu, D. E. Raymond, J. M. Yang, H. Zhang, N. Hagen, B. Dees, E. M. Mercer, A. H. Forster, I. Kariv, P. J. Marchand and W. F. Butler (2005): Microfluidic sorting of mammalian cells by optical force switching. *Nature Biotechnology*, **23**, 83-87.
- [152] K. Dholakia, W. M. Lee, L. Paterson, M. P. MacDonald, R. McDonald, I. Andreev, P. Mthunzi, C. T. A. Brown, R. F. Marchington and A. C. Riches (2007): Optical separation of cells on potential energy landscapes: Enhancement with dielectric tagging. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **13**, 1646-1654.
- [153] K. Dholakia, M. P. MacDonald, P. Zemanek and T. Cizmar (2007): Cellular and colloidal separation using optical forces. *Laser Manipulation of Cells and Tissues*, **82**, 467-495.
- [154] L. Paterson, E. Papagiakoumou, G. Milne, V. Garces-Chavez, S. A. Tatarkova, W. Sibbett, F. J. Gunn-Moore, P. E. Bryant, A. C. Riches and K. Dholakia (2005): Light-induced cell separation in a tailored optical landscape. *Applied Physics Letters*, **87**, 123901.
- [155] M. P. MacDonald, G. C. Spalding and K. Dholakia (2003): Microfluidic sorting in an optical lattice. *Nature*, **426**, 421-424.

-
- [156] A. M. Lacasta, M. Khoury, J. M. Sancho and K. Lindenberg (2006): Sorting of mesoscopic particles driven through periodic potential landscapes. *Modern Physics Letters B*, **20**, 1427-1442.
- [157] S. B. Kim, J. H. Kim and S. S. Kim (2006): Theoretical development of in situ optical particle separator: cross-type optical chromatography. *Applied Optics*, **45**, 6919-6924.
- [158] S. B. Kim, D. K. Song and S. S. Kim (2007): Optical differential mobility analyzer for micron size colloidal particles: theoretical approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, **311**, 102-109.
- [159] S. B. Kim, S. Y. Yoon, H. J. Sung and S. S. Kim (2008): Cross-type optical particle separation in a microchannel. *Analytical Chemistry*, **80**, 2628-2630.
- [160] C. Helmbrecht, R. Niessner and C. Haisch (2007): Photophoretic velocimetry for colloid characterization and separation in a cross-flow setup. *Analytical Chemistry*, **79**, 7097-7103.
- [161] K. Dholakia and P. Reece (2006): Optical micromanipulation takes hold. *Nano Today*, **1**, 18-27.
- [162] J. Glückstad (2004): Microfluidics - sorting particles with light. *Nature Materials*, **3**, 9-10.
- [163] K. Dholakia, P. Reece and M. Gu (2008): Optical micromanipulation. *Chemical Society Reviews*, **37**, 42-55.
- [164] K. Dholakia (2005): Optoelectronic tweezers. *Nature Materials*, **4**, 579-580.
- [165] R. B. Liebert and D. C. Prieve (1995): Force exerted by a laser-beam on a microscopic sphere in water - designing for maximum axial force. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **34**, 3542-3550.
- [166] S. B. Kim and S. S. Kim (2006): Radiation forces on spheres in loosely focused Gaussian beam: ray-optics regime. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, **23**, 897-903.
- [167] S. H. Simpson and S. Hanna (2007): Optical trapping of spheroidal particles in Gaussian beams. *Journal of the Optical Society of America A*, **24**, 430-443.
- [168] F. J. Gracia de Abajo (2004): Electromagnetic forces and torques in nanoparticles irradiated by plane waves. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, **89**, 3-9.

- [169] T. A. Nieminen, H. Rubinsztein-Dunlop and N. R. Heckenberg (2001): Calculation and optical measurement of laser trapping forces on non-spherical particles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **70**, 627-637.
- [170] W. Zulehner and H. Rohatschek (1995): Representation and calculation of photophoretic forces and torques. *Journal of Aerosol Science*, **26**, 201-210.
- [171] J. P. Barton, D. R. Alexander and S. A. Schaub (1989): Theoretical determination of net radiation force and torque for a spherical particle illuminated by a focused laser beam. *Journal of Applied Physics*, **66**, 4594-4602.
- [172] L. de Broglie (1924): *Recherches sur la théorie des quanta*. Dissertation, Paris.
- [173] C. Davisson and L. H. Germer (1927): The scattering of electrons by a single crystal of nickel. *Nature*, **119**, 558-560.
- [174] C. J. Davisson and L. H. Germer (1928): Reflection of electrons by a crystal of nickel. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **14**, 317-322.
- [175] G. P. Thomson (1928): The waves of an electron. *Nature*, **122**, 279-282.
- [176] J. Eichler and H. J. Eichler (2003): *Laser, Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*. Springer Verlag, Berlin.
- [177] A. D. McNaught and A. Wilkinson (1997): *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- [178] E. Hecht (2005): *Optik*. Oldenburg Verlag München.
- [179] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch and H. Schmidt (2002): *Optik für Ingenieure*. Springer, Berlin.
- [180] W. Demtröder (1993): *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer, Berlin.
- [181] H. Rohatschek (1999): *History of Photophoresis*. Österreichische Akademie der Wissenschaften, Vienna.
- [182] N. A. Fuchs and N. A. Fuks (1989): *The Mechanics of Aerosols*. Dover Publications, New York.
- [183] C. Haisch, C. Kykal and R. Niessner (2008): Photophoretic velocimetry for the characterization of aerosols. *Analytical Chemistry*, **80**, 1546-1551.

-
- [184] H. C. van de Hulst (1981): *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, New York.
- [185] M. Kerker (1969): *The Scattering of Light*. Academic Press, New York and London.
- [186] J. S. Kim and S. S. Lee (1983): Scattering of laser-beams and the optical-potential well for a homogeneous sphere. *Journal of the Optical Society of America*, **73**, 303-312.
- [187] G. Roosen and C. Imbert (1976): Optical levitation by means of 2 horizontal laser-beams - theoretical and experimental study. *Physics Letters A*, **59**, 6-8.
- [188] R. C. Weast (1983): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 64th Ed., Boca Raton.
- [189] W. H. Wright, G. J. Sonek and M. W. Berns (1993): Radiation trapping forces on microspheres with optical tweezers. *Applied Physics Letters*, **63**, 715-717.
- [190] K. Svoboda and S. M. Block (1994): Biological applications of optical forces. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, **23**, 247-285.
- [191] M. Namba, H. Watarai and T. Takeuchi (2000): Migration of polystyrene microparticles in aqueous media caused by electromagnetic buoyancy. *Analytical Sciences*, **16**, 5-9.
- [192] Y. Solomentsev and J. L. Anderson (1995): Electrophoretic transport of spheroidal colloids in nonhomogeneous electric-fields. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **34**, 3231-3238.
- [193] N. Garbow, M. Evers, T. Palberg and T. Okubo (2004): On the electrophoretic mobility of isolated colloidal spheres. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **16**, 3835-3842.
- [194] A. C. Tam (1986): Applications of photoacoustic sensing techniques. *Reviews of Modern Physics*, **58**, 381-431.
- [195] P. W. Atkins (1996): *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [196] D. A. Skoog and J. J. Leary (1996): *Instrumentelle Analytik*. Springer, Berlin.
- [197] C. K. N. Patel and A. C. Tam (1979): Optoacoustic spectroscopy of liquids. *Applied Physics Letters*, **34**, 467-470.
- [198] C. K. N. Patel and A. C. Tam (1981): Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter. *Reviews of Modern Physics*, **53**, 517-550.

- [199] T. Schmid (2003): *Laserinduzierte photoakustische Spektroskopie als Sensorprinzip*. Dissertation, Technische Universität München.
- [200] H. A. Mackenzie, G. B. Christison, P. Hodgson and D. Blanc (1993): A laser photoacoustic sensor for analyte detection in aqueous systems. *Sensors and Actuators B-Chemical*, **11**, 213-220.
- [201] K. M. Quan, H. A. Mackenzie, P. Hodgson and G. B. Christison (1994): Photoacoustic generation in liquids with low optical-absorption. *Ultrasonics*, **32**, 181-186.
- [202] S. Oda, T. Sawada, T. Moriguchi and H. Kamada (1980): Analysis of turbid solutions by laser-induced photoacoustic-spectroscopy. *Analytical Chemistry*, **52**, 650-653.
- [203] S. Oda, T. Sawada, M. Nomura and H. Kamada (1979): Simultaneous determination of mixtures in liquid by laser-induced photoacoustic-dspectroscopy. *Analytical Chemistry*, **51**, 686-688.
- [204] Y. Shen, S. Spiers and H. A. MacKenzie (2001): Time resolved aspects of pulsed photoacoustic spectroscopy. *Analytical Sciences*, **17**, S221-S222.
- [205] P. S. Grashin, A. A. Karabutov, A. A. Oraevsky, I. M. Pelivanov, N. B. Podymova, E. V. Savateeva and V. S. Solomatin (2002): Distribution of the laser radiation intensity in turbid media: Monte Carlo simulations, theoretical analysis, and results of optoacoustic measurements. *Quantum Electronics*, **32**, 868-874.
- [206] C. Helmbrecht (2002): *Entwicklung eines photoakustischen Sensorsystems zur Online-Analytik opaker flüssiger Proben*. Diplomarbeit, Technische Universität München.
- [207] W. Abmayr (1994): *Einführung in die digitale Bildverarbeitung*. B. G. Teubner, Stuttgart.
- [208] R. C. Gonzalez and R. E. Woods (2002): *Digital Image Processing*. Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey.
- [209] J. C. Crocker and D. G. Grier (1994): Microscopic measurement of the pair Interaction potential of charge-stabilized colloid. *Physical Review Letters*, **73**, 352-355.
- [210] R. van den Boomgaard and R. van Balen (1992): Methods for fast morphological image transforms using bitmapped binary images. *CVGIP: Graphical Models and Image Processing*, **54**, 252-258.
- [211] R. Adams (1993): Radial decomposition of disks and spheres. *CVGIP: Graphical Models and Image Processing*, **55**, 325-332.
- [212] R. Jones and P. Soille (1996): Periodic lines: Definition, cascades, and application to granulometries. *Pattern Recognition Letters*, **17**, 1057-1063.

-
- [213] A. Melling (1997): Tracer particles and seeding for particle image velocimetry. *Measurement Science & Technology*, **8**, 1406-1416.
- [214] C. Steger, M. Ulrich and C. Wiedemann (2008): *Machine Vision Algorithms and Applications*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [215] R. J. Adrian (2005): Twenty years of particle image velocimetry. *Experiments in Fluids*, **39**, 159-169.
- [216] D. Sinton (2004): Microscale flow visualization. *Microfluidics and Nanofluidics*, **1**, 2-21.
- [217] S. Devasenathipathy, J. G. Santiago, S. T. Wereley, C. D. Meinhart and K. Takehara (2003): Particle imaging techniques for microfabricated fluidic systems. *Experiments in Fluids*, **34**, 504-514.
- [218] S. Devasenathipathy and J. G. Santiago (2000): Particle-image velocimetry measurements in electrokinetic flow. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **219**, U578-U578.
- [219] M. J. Kim, A. Beskok and K. D. Kihm (2002): Electro-osmosis-driven micro-channel flows: A comparative study of microscopic particle image velocimetry measurements and numerical simulations. *Experiments in Fluids*, **33**, 170-180.
- [220] M. H. Oddy and J. G. Santiago (2004): A method for determining electrophoretic and electroosmotic mobilities using AC and DC electric field particle displacements. *Journal of Colloid and Interface Science*, **269**, 192-204.
- [221] E. A. Cowen, K. A. Chang and Q. Liao (2001): A single-camera coupled PTV-LIF technique. *Experiments in Fluids*, **31**, 63-73.
- [222] S. P. McKenna and W. R. McGillis (2002): Performance of digital image velocimetry processing techniques. *Experiments in Fluids*, **32**, 106-115.
- [223] J. C. Crocker and D. G. Grier (1996): Methods of digital video microscopy for colloidal studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, **179**, 298-310.
- [224] S. Devasenathipathy, J. G. Santiago and K. Takehara (2002): Particle tracking techniques for electrokinetic microchannel flows. *Analytical Chemistry*, **74**, 3704-3713.
- [225] T. T. Perkins, S. R. Quake, D. E. Smith and S. Chu (1994): Relaxation of a single DNA molecule observed by optical microscopy. *Science*, **264**, 822-826.
- [226] T. T. Perkins, D. E. Smith and S. Chu (1994): Direct observation of tube-like motion of a single polymer-chain. *Science*, **264**, 819-822.

- [227] P. N. Pusey and R. J. A. Tough (1982): Dynamic light-scattering: A probe of brownian particle dynamics. *Advances in Colloid and Interface Science*, **16**, 143-159.
- [228] P. N. Pusey and R. J. A. Tough (1983): Hydrodynamic interactions and diffusion in concentrated particle suspensions. *Faraday Discussions*, 123-136.
- [229] G. Nägele, M. Medina-Noyola, R. Klein and J. L. Arauz-Lara (1988): Time-dependent self-diffusion in model suspensions of highly charged brownian particles. *Physica A*, **149**, 123-163.
- [230] R. Rajagopalan (1992): Probing interaction forces in colloidal fluids through static structural data - the inverse problem. *Langmuir*, **8**, 2898-2906.
- [231] G. M. Kepler and S. Fraden (1994): Video microscopy study of the potential-energy of a colloidal particle confined between 2 plates. *Langmuir*, **10**, 2501-2506.
- [232] G. M. Kepler and S. Fraden (1994): Attractive potential between confined colloids at low ionic-strength. *Physical Review Letters*, **73**, 356-359.
- [233] J. K. Sveen (2004): *MatPIV 1.6.1*. <http://www.math.uio.no/~jks/matpiv/>.
- [234] E. M. Witkin (1966): Radiation-induced mutations and their repair. *Science*, **152**, 1345-1353.
- [235] K. Takeshita, J. Shibato, T. Sameshima, S. Fukunaga, S. Isobe, K. Arihara and M. Itoh (2003): Damage of yeast cells induced by pulsed light irradiation. *International Journal of Food Microbiology*, **85**, 151-158.
- [236] K. S. Voskanyan (1990): 633 nm light induces mutations. *Studia Biophysica*, **139**, 43-46.
- [237] A. Ashkin and J. M. Dziedzic (1989): Optical trapping and manipulation of single living cells using infrared-laser beams. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **93**, 254-260.
- [238] M. Castelain, F. Pignon, J. M. Piau, A. Magnin, M. Mercier-Bonin and P. Schmitz (2007): Removal forces and adhesion properties of *Saccharomyces cerevisiae* on glass substrates probed by optical tweezer. *Journal of Chemical Physics*, **127**, 135104.
- [239] H. Becker and C. Gartner (2000): Polymer microfabrication methods for microfluidic analytical applications. *Electrophoresis*, **21**, 12-26.
- [240] P. Abgrall, L. N. Low and N. T. Nguyen (2007): Fabrication of planar nanofluidic channels in a thermoplastic by hot-embossing and thermal bonding. *Lab on a Chip*, **7**, 520-522.

-
- [241] T. Koerner, L. Brown, R. X. Xie and R. D. Oleschuk (2005): Epoxy resins as stamps for hot embossing of microstructures and microfluidic channels. *Sensors and Actuators B-Chemical*, **107**, 632-639.
- [242] X. J. Liang, A. Q. Liu, C. S. Lim, T. C. Ayi and P. H. Yap (2007): Determining refractive index of single living cell using an integrated microchip. *Sensors and Actuators a-Physical*, **133**, 349-354.
- [243] A. Katz, A. Alimova, M. Xu, E. Rudolph, M. K. Shah, H. E. Savage, R. B. Rosen, S. A. McCormick and R. R. Alfano (2003): Bacteria size determination by elastic light scattering. *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **9**, 277-287.
- [244] J. B. Bateman, J. Wagman and E. L. Carstens (1966): Refraction and absorption of light in bacterial suspensions. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, **208**, 44-58.
- [245] J. S. Song, F. Tronc and M. A. Winnik (2004): Two-stage dispersion polymerization toward monodisperse, controlled micrometer-sized copolymer particles. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 6562-6563.
- [246] J. S. Song and M. A. Winnik (2005): Synthesis of functional monodisperse polymeric microspheres by two-stage dispersion polymerization. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **230**, U3599-U3599.
- [247] A. Yamazaki, J. M. Song, F. M. Winnik and J. L. Brash (1998): Synthesis and solution properties of fluorescently labeled amphiphilic (N-alkylacrylamide) oligomers. *Macromolecules*, **31**, 109-115.