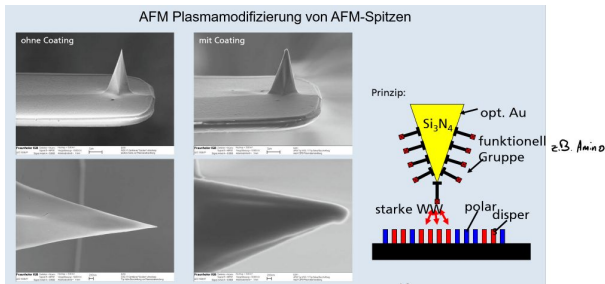


AFM Plasmamodifizierung der Spitzen

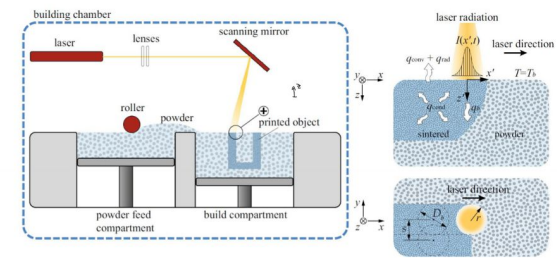


Bei Aminogruppen (Basisch): Säure- Base-WW

AM Aus Feststoff

Materialien in der additiven Fertigung II: Feststoffe

Beispiel: Selektives Lasersintern

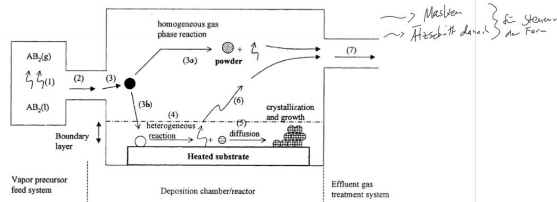


- Geeignet z.B. für Metalle, Kunststoffe, Keramiken
- Pulverbett fungiert als Support für komplexe/filigrane Strukturen

AM Aus Gasphase

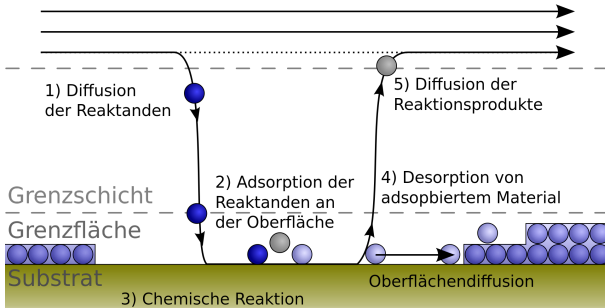
Materialien in der additiven Fertigung I: Aus der Gasphase

Beispiel: Chemical vapor deposition (CVD)



- Geeignet für Monolagen, Multilagen, Nanostrukturierung, Beschichtungen mit Eigenschaftsgradienten etc., auch komplett „analog“ durchführbar
- Limitiert auf relativ dünne Schichten, geeignete Gase

Hauptstrom der Reaktionsgase



An der erhitzten Oberfläche eines Substrates wird aufgrund einer chemischen Reaktion aus der Gasphase eine Feststoffkomponente abgeschieden.

Voraussetzung hierfür ist, dass flüchtige Verbindungen der Schichtkomponenten existieren, die bei einer bestimmten Reaktionstemperatur die feste Schicht abgeben.

Das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung zeichnet sich durch mindestens eine Reaktion an der Oberfläche des zu beschichtenden Werkstücks aus. An dieser Reaktion muss mindestens eine gasförmige Ausgangsverbindung (Edukt) und mindestens zwei Reaktionsprodukte – davon mindestens eines in der festen Phase – beteiligt sein.

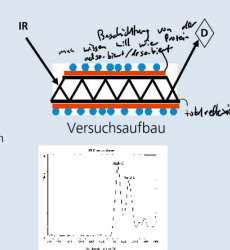
Adsorption/Desorption mittels IR-Spektroskopie

Damit auch möglich Absorption/Desorption an ATR-Kristall zu beobachten

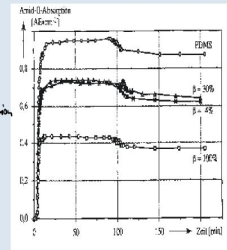
IR-Spektroskopie an Oberflächen

Verfolgung der Proteinadsorption mit ATR

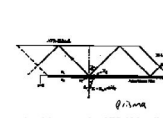
Verifikation der Hypothese, dass PEG-Schicht aus entropischen Gründen die Proteinadsorption vermindert



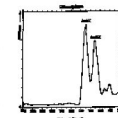
Charakteristische Absorption von Proteinen



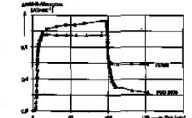
Fibrinogenadsorption auf Oberflächen mit unterschiedlicher PEG-Beladung



Strahlengang im ATR-Kristall



Spektrum von am ATR-Kristall aus Lösung adsorbiertem Fibrinogen

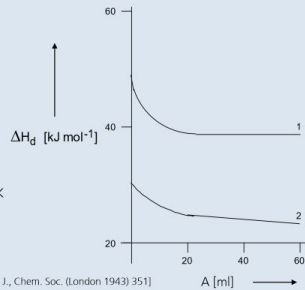


zeitlicher Verlauf der Adsorption und Desorption von Albumin am ATR-Kristall

Adsorptionsenthalpie

Verlauf der differentiellen Adsorptionsenthalpie

Je mehr bereits adsorbiert ist, umso weniger Energie wird bei der Adsorption frei.



1: SO₂ an Holzkohle bei T = 273 K
2: CO₂ an Holzkohle bei T = 273 K

[Titoff, A., Z. Phys. Chem. **74** (1910) 641; Gregg, S., J., Chem. Soc. (London 1943) 351]

Freie Energie

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

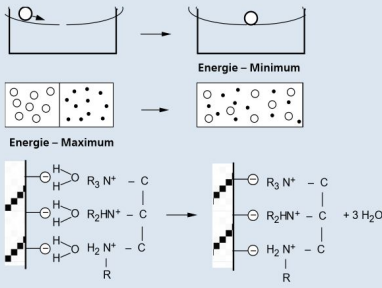
Auf die Fläche bezogen

$$\sigma = \frac{H_{\text{Ads}}}{F} - T \Delta S_{\text{Oberfläche}}$$

Systeme tendieren zu einem Minimum der freien Energie G bzw. σ

z.B. Umadsorption

Entropieanteil ist wirksam – nicht nur die Adsorptionsenergie



Adsorptionsisothermen

Adsorptionsisothermen

$$c_a = f(c_v)_{T, p}$$

↓ ideal

$$c_a = b c_v \quad (f_a \text{ bez. } f_v = 1)$$

Adsorptionsprozess ist dynamisch
↳ Teilchen werden ständig ausgetauscht

c_a : Konzentration Oberflächenphase

c_v : Konzentration Volumenphase

b : Adsorptionskoeffizient

Annahme nach Antonow

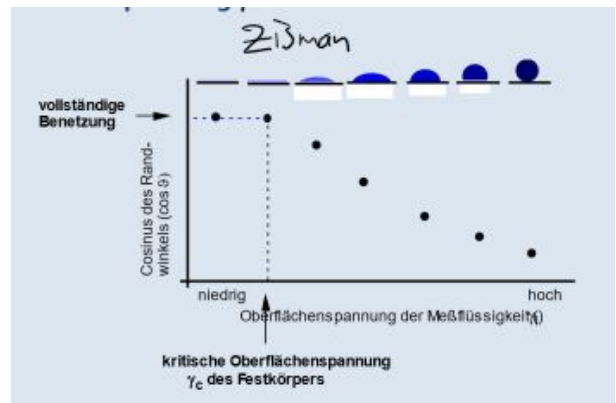
Antonow

$$\gamma_{sl} = |\gamma_s - \gamma_l|$$

Ohne Wechselwirkung zwischen Festkörper und Flüssigkeit

↳ groß

Annahme nach Zissman



-Verschiedene Flüssigkeiten auf Festkörper

-Teta gegen Gamma auftragen

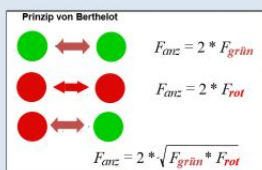
-bei Teta=0 bzw. cos(Teta)=1

--> $\gamma = \gamma_C = \gamma_{\text{krit}} (= \gamma_{\text{SL}}?)$

Annahmen nach Girifalco-Good

Girifalco-Good-Fowkes

$$W_{\text{adh}} = \gamma_l + \gamma_s - \gamma_{sl}$$



Adhäsion (Dupré'sche Gleichung)

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\Phi\sqrt{\gamma_s\gamma_l}$$

meistens 1, stimmt gut für unpolare Systeme

$$\Phi = 1 - 0,0075 \gamma_{sl}$$

22

Anwendung der Oberflächen-Untersuchungsmethoden

Anwendung einzelner Untersuchungsmethoden

Saubere Oberfläche		Anordnung der Atome: Kontrolle auf Fremdelemente	LEED, SIMS, AES
Physisorption		Anordnung der Atome: Nachweis der Adsorbante	LEED, ISS, SIMS, EID, XPS, AES
Chemisorption bzw. Oberflächenverbindung		Anordnung der Moleküle: Änderung der Bandstruktur	ELS, ISS, XPS, UPS
Schicht, z. B. Oxidschicht		Anordnung der Oxidationsstufe: Bestimmung der Dicke	ESCA, SIMS, ESCA

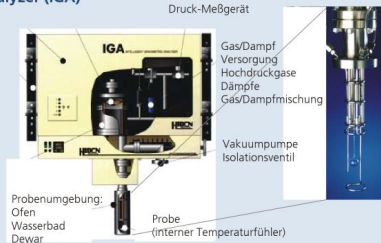
Aufnahme Adsorptionsisothermen

Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA)

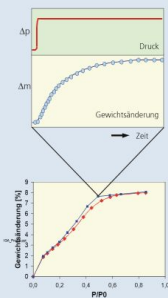
Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA)

Möglichkeiten

- Aufnahme von Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Gasen, Dämpfen und Mischungen
- Bestimmung der BET-Oberfläche
- Ermittlung der Feuchtaufnahme und Trocknungszeit (Sorptionskinetik)
- Bestimmung der Porenradialverteilung
- ...



Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA)



•Prinzip

Das IGA-Meßsystem ist ein automatisches gravimetrisches Analysengerät zur Bestimmung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Gasen und Dämpfen an unterschiedlichen Materialien.

Die Druck/Gas-Zusammensetzung wird geändert und dann während der Sorption konstant gehalten.

Die Gewichtsänderung wird in Echtzeit verfolgt, um kinetische Parameter und den Gleichgewichtswert voraus berechnen zu können.

Die Gleichgewichtswerte werden als Isotherme dargestellt.

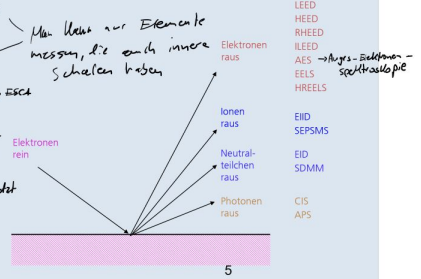
Für BET Oberfläche aus Graph: P/P_0 zw 0,05 und 0,35

Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Analytik durch Elektronenbeschuss

vs. Röntgen bei ESCA

1. e^- -Beschuss
2. e^- wird aus innerer e^- -Schale gelöst $\rightarrow$ Energie freisetzt
3. Loch in innerer Schale
4. aus nächstnächster Energie-niveau fällt e^- in das Loch
5. e^- als $h\nu$ -Unterform



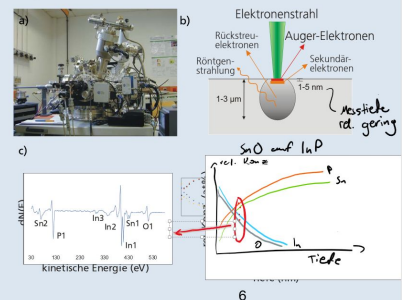
$\Rightarrow$ Auger-Effekt

3-Elektronen-Prozess

Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

- Photo PHI 545C
- Prinzip
- Beispiel:

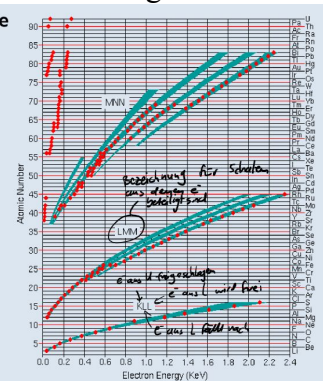
Detektion einer 25 nm dicken Passivierungsschicht (SnO) auf einer $0,1 \times 0,3 \text{ mm}^2$ großen Laserdiode (InP)



-->Tiefenprofil auch möglich

Auger-Elektronen-Spektroskopie

Augerelektronenenergien



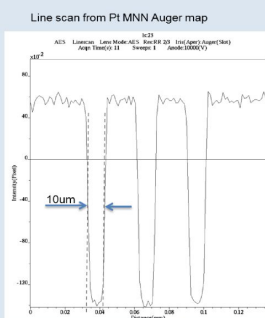
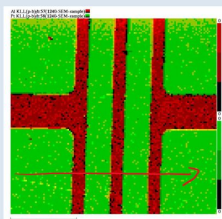
Quelle: <http://www.esrlab.com/en-US/references/tutorial/augerec/energies.html>

wie unterscheidet man die Elektronen wenn mehrere freigesetzt werden?

Auger-Mapping

Auger-Mapping – Auger-Spektroskopie

Mikrostruktur – Auger map & line scan



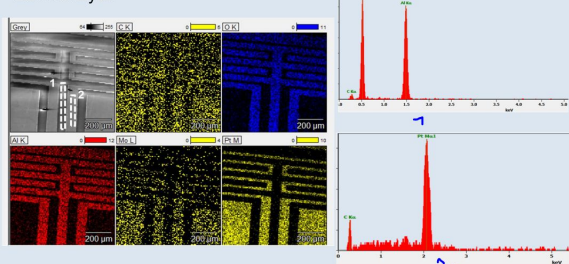
↳ besser als ESCA da
von feinerem STAHL her (< 100nm breit!)
↳ Meistl. von feiner Oberfläche auf be. nicht leitfähiges Material

- > Man muss dann zwischendurch Oberflächen entladen, sonst sieht man nichts mehr
- > Argondusche oder mit dünner GOLD- oder Kohlenstoffschicht beschichten
- > bei ESCA Strahldurchmesser etwa 15 Micrometer

Kann mit EDX kombiniert werden, da man da bis zu 1 Micrometer tief sieht um Ergebnisse zu vergleichen und Schlüsse zu ziehen

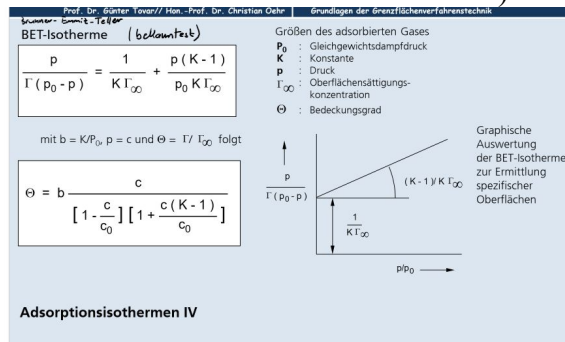
Kombination mit EDX an der gleichen Stelle

EDX-Analyse

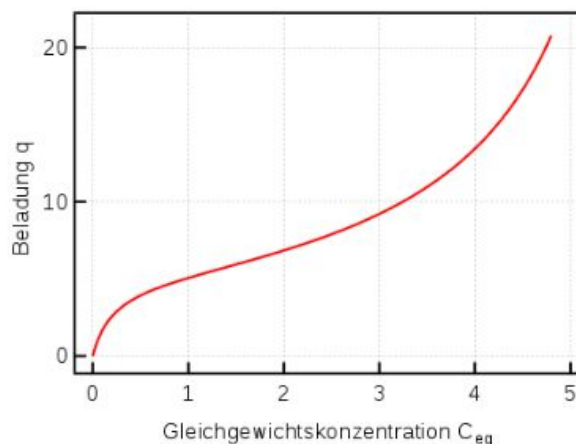
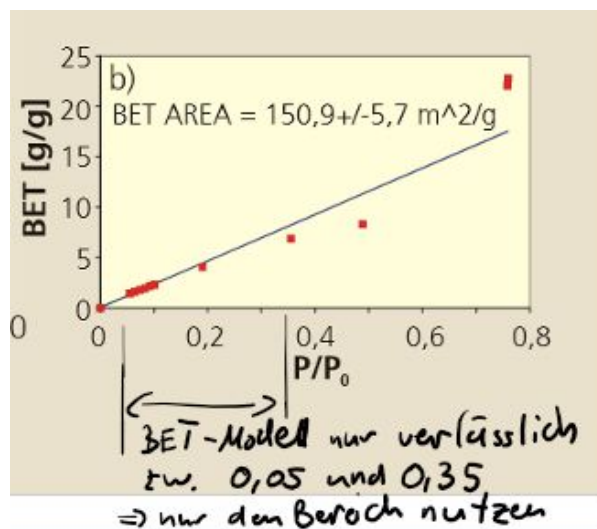


BET-Isotherme

Multischicht, (homogene Oberfläche, keine WW zw. Teilchen einer Schicht)



$$\Theta = \frac{K}{p_0} \frac{p}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 + \frac{p(K-1)}{p_0}\right)}$$



BET-Isotherme mit $K = 30$, $q_{max} = 5$ und $c_{sat} = 6.3$

Bedeckungsgrad

Bedeckungsgrad Θ : Wieviel der verfügbaren Fläche ist mit Adsorbat bedeckt

$$\Theta = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{\infty}}$$

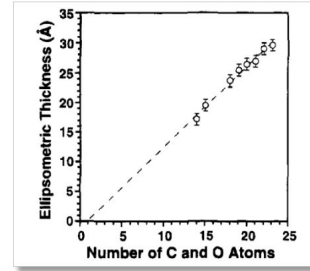
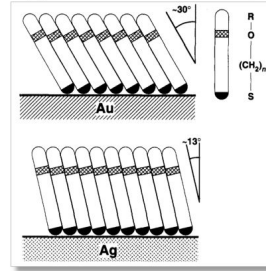
Γ_{∞} : Sättigungskonzentration für die monomolekulare Bedeckung

-monomolekular: Adsorbierte Schicht nur ein Molekül dick

Beispiel Selbst-Assemblierte Monoschichten

Selbst-assemblierte Monoschichten (Self-assembled monolayers SAM)

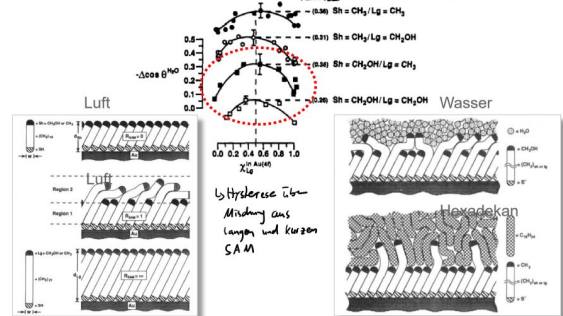
lange, org. Moleküle, die Ankang-ppe haben, die gut mit Substrat wechselwirken können (z.B. Schwefel)



Gordon sieht an und wackelt Teil des Festkörpers

Reorganisation der Struktur auf molekularer Skala

Folkers et al. Langmuir 1992, 8, 1330-1341.



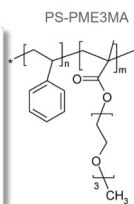
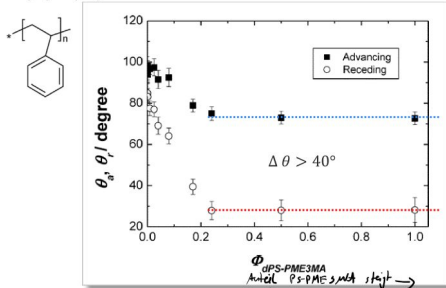
→ Die selbst-assemblierten Moleküle nehmen an unterschiedlichen Grenzflächen unterschiedliche Konformationen ein.

Beispiel Wasser auf Copolymer

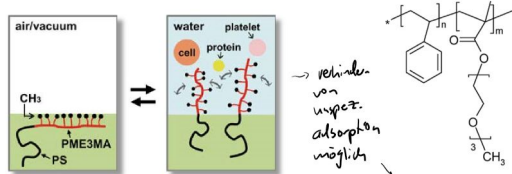
an Wasser auf Copolymer

Große Kontaktwinkelhysterese an Copolymer-Blend

Polystyrol (PS)



Reorganisation der Struktur auf molekularer Skala

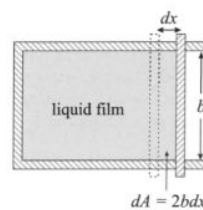


→ Die Makromoleküle nehmen an unterschiedlichen Grenzflächen unterschiedliche Konformationen ein.

linkes Bild: advancing
rechtes Bild: receding

Beispiel auswirkung Oberflächenspannung

Oberflächenspannung σ [mN m^{-1}] oder Grenzflächenspannung γ [mN m^{-1}]



$$dW = \gamma dA$$

$$dW = \gamma 2 b dx$$

(Faktor 2, da der Seifenfilm zwei Oberflächen hat.)

$$F = - \frac{dW}{dx} = - \gamma 2 b \quad \text{Kraft}$$

$\gamma_{\text{Wasser, 25 °C}} = 72 \text{ mN m}^{-1}$! → Wissen
mit $b = 1 \text{ cm} = 0.01 \text{ m}$

$$\rightarrow F = 2 \cdot 0.01 \text{ m} \cdot 0.072 \text{ N m}^{-1} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ N}$$

≡ Gewichtskraft einer Masse von 15 g

Gamma=(Angreifende Kraft in Grenzflächenebene an Berandung der Grenzfläche)/(Länge der Berandung)

Beispiele Raman

Universität Stuttgart
Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmaentechnologie
Prof. Dr. Günter Tovar // Mon.-Prof. Dr. Christian Oehr
Grundlagen der Grenzflächenverfahrenstechnik

Chemische Bildgebung: Analyse einer Titanitridbeschichtung / Oberfläche eines Gesteins

(a) Analysis of a coated **self-healed screwdriver** bit. The image reveals the distributions of **TiN (green)** and **TiO₂ (magenta)**. The imaged surface is 6.1 mm wide, 5.1 mm deep and 3.8 mm high.
(b) **Quartz-coated rock** (Tiger's Eye). The Raman image shows **Quartz (cyan)** and **inorganic carbonates (yellow)**. The imaged surface is 47 mm wide, 20 mm deep and 3.0 mm high.

41

Anwendung Pharmazeutika: Spotanalysen in einer Nasensprayemulsion (links), **Wirkstoffverteilung in einer Tablette (rechts)**

Discrete points map: Top: targeted analysis of single particles within a nasal spray droplet. The image reveals the drug and excipient location relative to the whole light image.
Raman image (generated with ChemCam library) of a pharmaceutical tablet showing the distribution and density of drug (red) and excipient (blue) components. Glare provides complete area coverage, resulting in accurate fraction estimates.

42

Bewertung von pastenartigen Materialien für 3D-Druck

Berechnung der Kontaktwinkeln nach Cassie-Baxter

Cassie-Baxter-Gleichung zur Abschätzung von zu beobachtenden Kontaktwinkeln an chemisch gemischten Oberflächen

$$\cos \theta_b = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$$

mit:

$\theta_b \equiv$ beobachteter Kontaktwinkel

$f_n \equiv$ Anteil des Materials n an der Grenzfläche

$\theta_n \equiv$ Kontaktwinkel an Festkörper aus reiner Komponente n

Bestimmung z.B. mit ESCA bzw. XPS

τ (Schwächung)

$$70^\circ \leq \theta_a^w(\text{Cr}) \leq 80^\circ$$

$$40^\circ \leq \theta_r^w(\text{Cr}) \leq 50^\circ$$

Werte aus: Moulinet et al. Eur. Phys. J. E 2002, 8, 437.

Cassie-Baxter

$$\theta_a^w(\text{Glas, Cr}) \approx 62^\circ$$

$$\theta_r^w(\text{Glas, Cr}) \approx 35^\circ$$

* mit 75° gerechnet

** mit 45° gerechnet

gemessen

$$\theta_a^w(\text{Glas, Cr}) = 69^\circ$$

$$\theta_r^w(\text{Glas, Cr}) = 40^\circ$$

-Kontaktwinkel von Flüssigkeit auf reinem Glas und auf reinem Chrom gewichtet mit den Anteilen, die die beiden Materialien an der Festkörperoberfläche haben

-Kontaktwinkel auf reinem Glas auf früherer

Folie: $\text{Teta}_a=58^\circ$; $\text{Teta}_r=32^\circ$

-Flächenanteile auf anderer Folie: $f_{\text{Cr}}=0,23$

z.B. mit ESCA bestimmt

Chemisch gemischte Oberflächen

→ Cassie-Baxter Empirisch!

$$\cos \theta_b = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$$

Blasendruckmethode

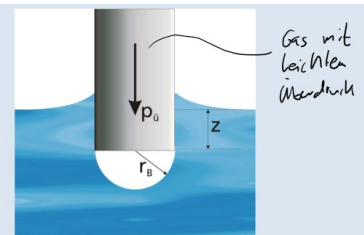
Blasendruckmethode

Prinzip: Messung des maximalen Überdrucks, bevor Luftblase abreißt und aufsteigt

Schnelle Messung im Millisekundenbereich
=> Verfolgung schneller Tensidsorptionen

Satzsch: wenn man bis zum Blasendruck misst

Führt man in Flüssigkeit Grenzflächenaktive Stoffe (Surfactants) ein
→ während Messung ändert sich Oberflächenenergie
→ Bestimmung der Tensid-Konz.: dynamisch

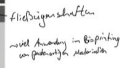


$$\gamma = \frac{1}{2} r_B (p_0 - z \rho g)$$

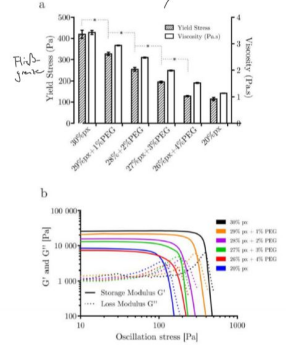
27

normal: statisch
mit grenzflächenaktiven Stoffen (z.B. Tenside): dynamisch

- können zu düflüssig sein



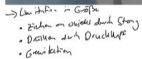
— nicht so wichtig



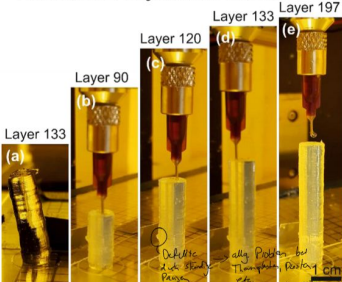
University of Stuttgart – Institute of Interfacial Process Engineering and Plasma Technology

13

ten 3D-Druck



nt sich d



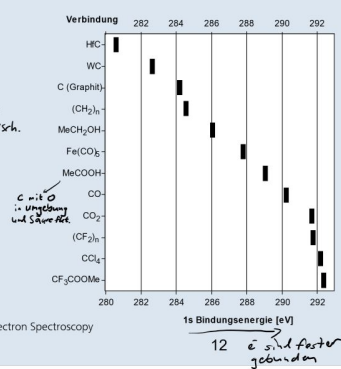
- ✓ Ohne Härtung wurde eine Objekthöhe von 2.7 cm erreicht.
- ✓ Zwischenhärtung ermöglicht die Erzeugung höherer Objekte.

- Während messung ändert sich Oberflächenspannung
- Bestimmung der Tensid Konz.: dynamisch

Chemische Verschiebung bei ESCA

Chemische Verschiebung von Kohlenstoff in der ESCA-Spektroskopie

Auf Oberfläch: C in versch.
Oxidationsstufen
6 e⁻ sitzen untersch.
fest

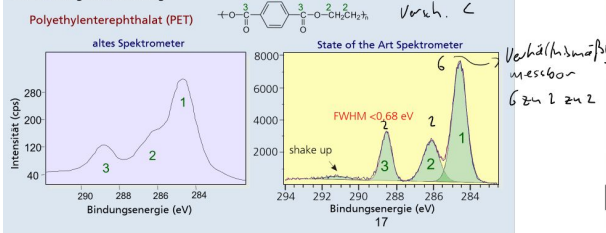


aus: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy

--> Kohlenstoffpeak bei Hochauflösenden Analyse breiter

ESCA – Spektrum von Polyethylenterephthalat

Chemische Verschiebung / Verbesserung der Auflösung

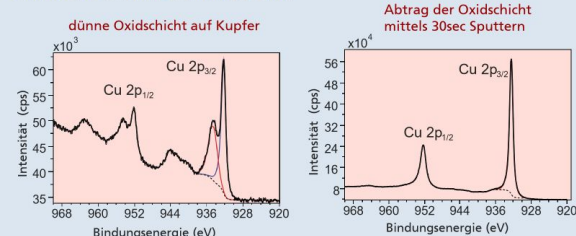


shakeup heißt Aromat aber bei keinem kann trotzdem Aromat drin sein

Diese Unterscheidung der Kohlenstoff- oder Schwefeltypen geht nicht für alle Elemente
Nahm beieinanderliegende Typen sind nicht zu Unterscheiden

Elektronen-Spektroskopie zur Chemischen Analyse (ESCA)

Chemische Verschiebung am Beispiel Kupfer



Probe E184

Definition Grenzfläche

Grenzfläche

Kontaktfläche von zwei Phasen

An der Grenzfläche treten deutliche Änderungen der **physikalisch-chemischen** Eigenschaften auf.

--> Benötigt zwei Phasen (System darf nicht überkritisch sein)

Dispersion: Fachbegriffe

Grenzflächensysteme → Dispersionen

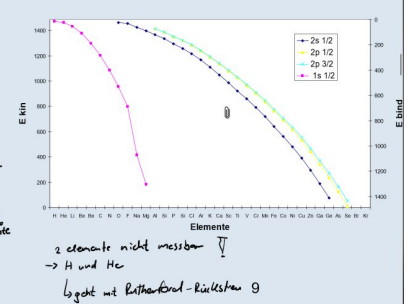
↳ fein verteilter Stoff in einem anderen

Kontinuierliche Phase	Dispergierte Phase	Fachbegriff	Beispiele
gasförmig (g)	flüssig (fl)	Aerosol	Wolken, Nebel, Smog, Haarspray
g	fest (f)	Aerosol	Rauch, Staub, Pollen
fl	g	Schaum	Seifenschaum, Schlagsahne, Bierschaum
fl	fl	Emulsion	Milch
fl	f	Sol, Suspension	Tinte, Schlammiges Wasser, Dispersionsfarben
f	g	Schaum	Isolierschaum, Soufflé
f	fl	Festkörper-emulsion	Butter, Opale
f	f	Festkörper-suspension	Beton

ESCA (oder XPS) Funktionsweise

Kinetische Energien (E_{kin}) und Ionisierungsenergien (E_{bind}) von Photoelektronen

Im Halbkugelanalysator des ESCA (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse) können die verschiedenen kinetischen Energien der Elektronen aus den unterschiedlichen Schalen der Atome gemessen werden

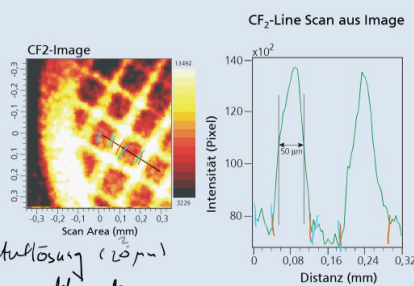


Beschuss mit Photonen (monochromatische Röntgenstrahlung)-->löst Elektronen aus inneren Elektronenschalen-->Messung der kin. Energie dieser Elektronen
Nur bis 10nm -->tiefer Elektronen erleben zuviel, Energie nicht mehr messbar-->Rauschen

ESCA Imaging

ESCA-Imaging

Auswertung eines Line Scans aus einer Image-Aufnahme



nicht so gute Auflösung (20 μ m)
da Röntgenstrahlen verwendet werden
 $\Rightarrow$ schwierig zu bündeln

ESCA Möglichkeiten

Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse (ESCA)

- Echtzeit-imaging von Elementen und chemischen Zuständen
- Ortsauflösung $< 3\mu\text{m}$ kann erreicht werden
- Small Spot Spektroskopie $< 15\mu\text{m}$
- Multipoint -Spektroskopie ohne Probenstransfer
- Effektive Ladungsneutralisation
- Tiefenprofilanalytik
- Valenzbandspektroskopie
- Winkel aufgelöste XPS

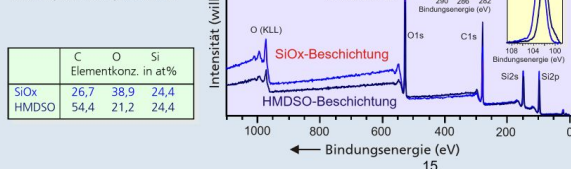
[illegible]

ESCA Quantitative Auswertung

Elektronen-Spektroskopie zur Chemischen Analyse (ESCA)

Quantitative Auswertung

Zur quantitativen Auswertung werden die Peakflächen aller Elemente addiert und die relative Elementkonzentration unter Berücksichtigung von Sensitivitätsfaktoren, in Atom%, berechnet.

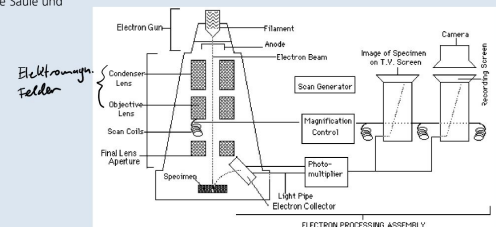


Auswertung der oberen 10 nm

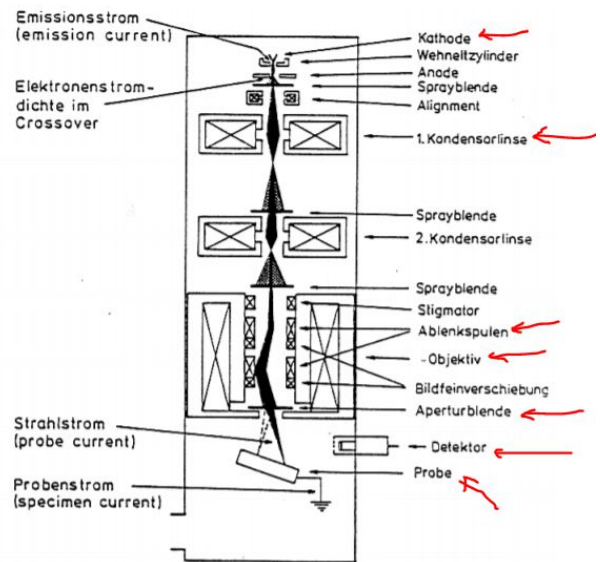
Elektronenmikroskopie

REM

Elektronenoptische Säule und Bilderzeugung

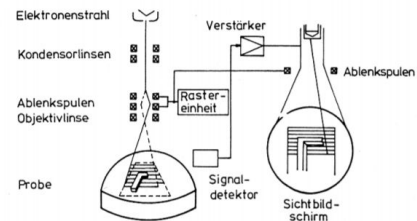


--> Bilder nur in schwarz-weiß --> Farben sind immer bearbeitet!



2.3 Aufbau und Funktion des Rasterelektronenmikroskops (REM)

Die Oberfläche einer Probe wird mit einem gebündelten Elektronenstrahl Zeile für Zeile abgerastert (prinzipieller Aufbau Abb.3). Die durch Wechselwirkung mit der Probe erzeugten Signale (hier: Sekundär- bzw. Rückstreuerelektronen, s. Abschnitt 2.4) werden vom Detektor in eine Spannung umgewandelt und verstärkt. Diese Spannung variiert synchron zur Rasterung die Intensität des Lichtpunktes auf dem Bildschirm einer Kathodenstrahlröhre. In einem Rasterelektronenmikroskop sind signalerzeugendes und signalverarbeitendes System getrennt.

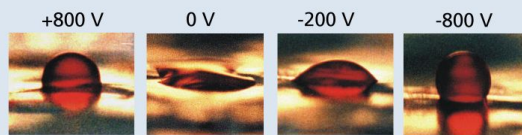


Das Raster-Elektronenmikroskop (REM)

Technischer Aufbau und Prinzip: Raster-Elektronenmikroskope (englisch: SEM "Scanning-Electron-Microscope") sind, was Elektronenerzeugung und Linsen angeht, ähnlich aufgebaut wie Transmissions-Elektronenmikroskope. Ein wesentlicher Unterschied liegt darin, dass die vorhandenen Linsen nicht der Abbildung dienen, sondern Kondensorlinsen sind, die die Aufgabe haben, den Elektronenstrahl extrem stark zu bündeln. Das Präparat liegt unterhalb der letzten Linse auf einem Präparathalter, der durch entsprechende, vakuumdichte mechanische Triebe von außen in jede beliebige Richtung, Höhe und Neigung verstellt werden kann. Mit Hilfe von kreuzförmig angeordneten magnetischen Ablenkspulen wird der feingebündelte Elektronenstrahl beim Mikroskopieren zeilenweise über die Präparatoberfläche geführt (Raster bzw. Scan-Verfahren). An jeder Stelle des Präparates, die der Elektronenstrahl berührt, werden Sekundärelektronen erzeugt, die von einem Elektronenfänger (Detektor) aufgenommen und deren Anzahl in einem Verstärker vervielfacht werden. In einer Elektronenstrahlbildröhre (Fernsehröhre) wird die Intensität des schreibenden Elektronenstrahles durch die Ausgangsspannung dieser Verstärkereinheit moduliert. Damit besteht die Möglichkeit, durch Eingriffe in die Verstärkerkette Einfluss auf Kontrast und Helligkeit des Bildes zu nehmen. Abtasten durch den Elektronenstrahl im Mikroskop und Schreiben des Bildes durch den Elektronenstrahl in der Bildröhre erfolgen synchron.

Elektrokapillarität

Elektrokapillarität



Gefärbte Dekantropfen auf Parafin bei verschiedenen Spannungen

$$\cos \vartheta = (\gamma_s - \gamma_{sl}) / \gamma_l$$

(Young)

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V} \right) = -\rho$$

(Lippmann)

$$\cos \vartheta = \cos \vartheta_0 + \frac{eE_0}{2d \cdot \gamma_l} (U - U_0)^2$$

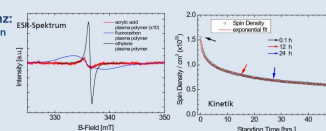
(Lippmann and Young)

Elektronen-Spin-Resonanz

- Nachweis von Radikalen
- diese zeichnen sich durch ungepaarten Elektronen und damit einen Spin aus
- Probe befindet sich in Magnetfeld
- Zeeman-Effekt: Aufspaltung der Energie-Niveaus des Elektrons im Magnetfeld in zwei mögliche Niveaus
- Probe wird in ESR-Spektrometer mit Mikrowellen bestrahlt --> Übergang von ungepaartem Elektron von einem ins andere Niveau (umkehrung des Spins) unter Absorption
- Je mehr absorbiert, desto mehr Spins also Radikale --> Absorption ergibt Signal
- Anwendung: feste Frequenz, veränderliches Magnetfeld, dabei Messung der Absorption --> Auskunft über Stoff

■ ESR Prinzip: Elektronenspins, z.B. von Radikalen absorbieren im magnetischen Feld Mikrowellenstrahlung resonant in Abhängigkeit von Feld und Frequenz. Das gemessene Signal ist die erste Ableitung der Absorption.

Elektronen-Spin-Resonanz: Bestimmung von Radikaldichten



Probe wird mit Mikrowellen bestrahlt und schaltet sich in Magnetfeld --> Energieübergang --> Spinwechsel

Precursor	Plasma Leistung [W/cm²]	Spin Dichte [1/cm³]	Probe	% Anteil der C-Radikale an gesamt C-Anzahl
c-C ₆ F ₆	0,17	1,2 x 10 ¹⁵	pp-C ₆ F ₆	0,939%
c-C ₆ F ₆ + H ₂	0,17	0,6 x 10 ¹⁵	a-CH (1)	1,553%
AAc (CH ₂ =CH-COOH) + H ₂	0,07	1,5 x 10 ¹⁴	a-CH (2)	1,792%
Ethylen (H ₂ C=CH ₂) (1)	0,63	6,0 x 10 ¹⁵	AAc	0,004%
Ethylen (H ₂ C=CH ₂) + H ₂ (2)	0,63	4,9 x 10 ¹⁵		

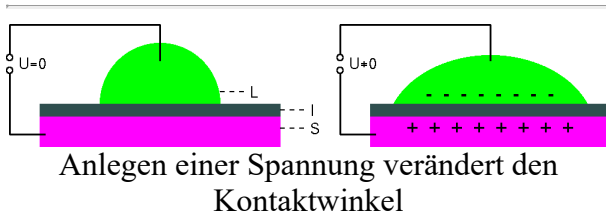
Messung von ungepaarten e⁻ als unpaar. Radikale
--> muss Bruchteil der 10¹⁵ Radikale mit ungepaarten e⁻ um etwas zu sehen --> sehr sensitiv

steht sehr genau mit Werte überein --> nicht oder genau werden typ

Zu besonderen Vorteilen der Methode gehören deren hohe Empfindlichkeit und die einfache Möglichkeit, die absolute Anzahl von Spins in der Probe zu messen.

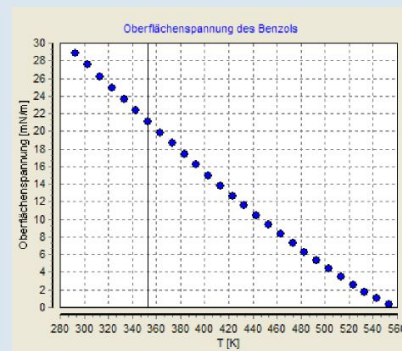
Zahl der Radikale nimmt mit der Zeit nicht besonders ab

Elektrowetting



Facts zur Grenzflächenspannung

-Grenzflächenspannung Temperaturabhängig Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Benzol



Man gehen
Moleküle in
Gasphase

fast linear

36

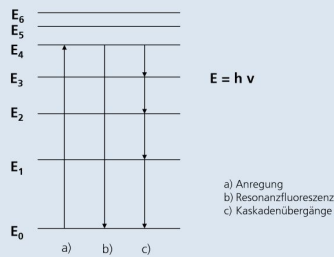
-Wenn flüssigkeit spreitet (randwinkel etwa 0) dann haben Flüssigkeit und festkörper ähnliche/gleiche Oberflächenspannungen

Floureszenzspektroskopie

Floureszenzspektroskopie

Termschema

$$\Phi = \frac{\text{Zahl der Photonen der Fluoreszenzstrahlung}}{\text{Zahl der absorbierten Photonen des anregenden Lichtes}}$$



a) Anregung
b) Resonanzfluoreszenz
c) Kaskadenübergänge

-nicht durch absorbieren der Photonen, sondern Angeregter Zustand der Atome stabilisiert sich indem er Photonen wieder abgibt und auf Grundzustand zurückfällt
-Photonen messen-->geben Erkenntnis über lage der Energieniveaus

Quantenausbeute

Substanz	Lösungsmittel	Farbe des Fluoreszenzlichtes	Fluoreszenz-ausbeute in %
Uranin	Alkohol	Grüngelb	70
Uranin	Wasser	Grüngelb	84
Eosin	Wasser	Orange	16
Erythrosin	Wasser	Orange	2
Rubren	Benzol	Rot	~100
Anthracen	Benzol	Blau	29
Benzol	Hexan	Ultraviolett	11
Fluoren	Hexan	Ultraviolett	~100
Methylenblau	Alkohol	Rot	2
Anthracen	Reiner Kristall	Violett	~100
Naphthalen	Reiner Kristall	Gelb	4
Naphthalen	Anthracen	Gelbgrün	~100
Athioporphyrin	Äther	Rot	1
Rhodamin B	Cellulose-Acetat	Rot	62
Rhodamin B	Gelatin	Rot	21
K ₂ Pt(CN) ₄	Wasser	Grün	4 bis 5
KTICl	Kristalle	Ultraviolett und blau	80
ZnS: (Cu) od. (Ag)	Kristalle	Grün (blau)	~100
Zn ₂ SiO ₄ (Mn)	Kristalle	Grün	25 bis 70
Zn ₂ Be ₂ O ₇ (Mn)	Kristalle	Orange	25 bis 55
CdSO ₄	Kristalle	Rosagelb	55
CaWO ₄	Kristalle	Blau	70
CdBe ₂ O ₄	Kristalle	Rosa	66

Freundlich-Isotherme

Freundlich-Isotherme

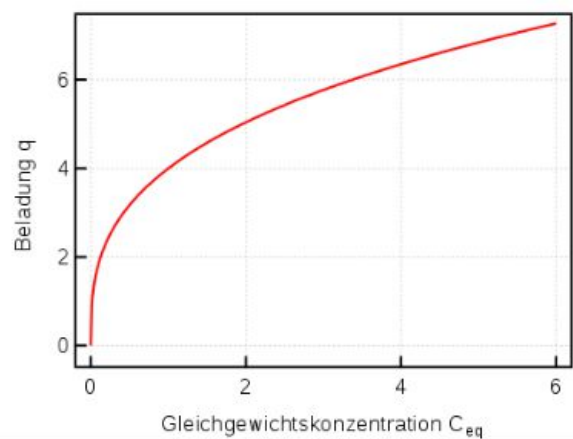
Energetisch heterogene Oberfläche (Adsorptionsenergie nimmt mit steigendem Θ ab)

$$\Theta = b c^{1/\beta}$$

↳ ähnlich Langmuir aber Grenzzeit steigt immer weiter

Vollständige Beldung kann nicht abgebildet werden

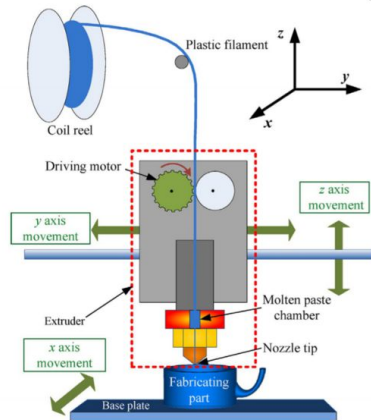
Θ : Bedeckungsgrad
b : Adsorptionskoeffizient
p : Druck
c : Volumenkonzentration



Freundlich-Isotherme mit $K_F = 4$, $n = 3$)

Funktion Extrusions 3D Druck für Thermoplasten

Extrusions-basierter 3D-Druck für Thermoplasten



Auch mehrachsrig möglich um Supportstrukturen zu vermeiden

Gauss-Laplace-Gleichung

Gauss-Laplace-Gleichung

Ist die Oberfläche gekrümmt, ändern sich die Bedingungen für das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen an der Phasengrenze. Infolge der Oberflächenspannung kann das mechanische Gleichgewicht an der Phasengrenze nur dann gewährleistet werden, wenn beide Phasen unter unterschiedlichen Drücken stehen.

Gauss-Laplace-Gleichung

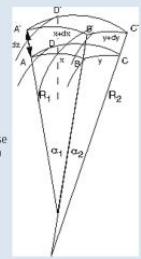
$$P_i = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

R_1, R_2 Hauptkrümmungsradien

P_i Krümmungsdruck

γ Oberflächenspannung

Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse zur Berechnung des kapillaren Krümmungsdruckes.



Laplace - Gleichung

Kugeltropfen: $P_i - P_a = \frac{2\sigma}{r}$

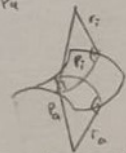
Kugelförmige Blase: $P_i - P_a = \frac{4\sigma}{r}$

Zylindr. Oberfläche: $P_i - P_a = \frac{\sigma}{r}$

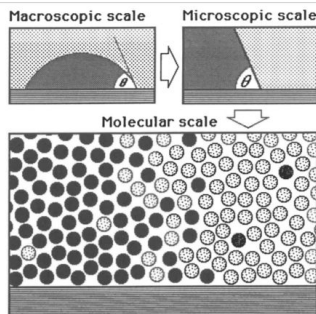
Sattelfläche: $P_i - P_a = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$

falls Fläche in beide Richtungen nach oben gekrümmt

Allg. Vorgehen: in Absichtung mit Oberflächenspannung ($\sigma \cdot L$) und Druckkraft ($P \cdot A$)



Grenzfläche auf Molekularer Skala



→ Auch bei nicht mischbaren Flüssigkeiten
→ Diffusion auf molekularer Skala

Grenzfläche von Flüssigkeiten

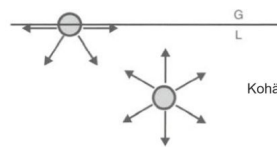
-Grenzfläche kann Gestalt ändern

-->GGW kann sich einstellen (minimierte Oberfläche)

-Ab bestimmter Größe ist Schwerkraft nicht mehr relevant

Grenzflächenspannung γ

Kohäsionsenergie pro Molekül an Oberfläche $\cong \frac{1}{2} U$



Kohäsionsenergie pro Molekül im Volumen $\cong U$

Innere Energie

Grenzflächenspannung nach Fowkes

Grenzflächenspannung nach Fowkes → verlinkte Aufg.

Bestimmung für Flüssigkeiten: Messung gegen unpolare Referenzgrenzfläche, z. B.

→ Grenzflächenspannung Wasser gegen Dekan → 51,2 mN/m,

→ Randwinkel Wasser auf Polytetrafluorethylen → 118 °

London-Kräfte (disperse Wechselwirkungen)

Messflüssigkeit	γ^D	γ^P	γ^T
Wasser	72,8	22,1	50,7
Dijodmethan	50,8	44,1	6,7

2 Unbekannte (γ^d, γ^p) ⇒ 2 Messungen nötig (2-Messung)
für 2 Gleichungen

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

Lifshitz-van der Waals
– disperse-
– Dipol-Dipol-
– Dipol-induzierter Dipol-
Wechselwirkungen

Acid-Base
Säure-Base-Wechselwirkungen

Grenzflächen- spannung nach Fowkes neu

Säure-Base-Wechselwirkungen sind bei weitem die wichtigsten polaren Wechselwirkungen, Dipol-Dipol- und Dipol-induzierter Dipol – Wechselwirkung sind gering

Grenzflächenspannung nach Girifalco-Good-Fowkes-Young

Grenzflächenspannung nach Fowkes, Forts.

Umformungen:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \sqrt{\gamma_s^D \gamma_l^D}$$

Girifalco-Good

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

mit Fowkes

$$\gamma_{sl} = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_l^d + \gamma_l^p - 2 \Phi \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right)$$

Girifalco-Good-Fowkes

$$\Phi = 1 \mid \gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta$$

mit Young

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l = 2 \left[\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right]$$

Girifalco-Good-Fowkes-Young

24

Grenzflächenspannung nach Oss/Chadbury

Grenzflächen- spannung nach van Oss / Chadbury

Säure-Base-Wechselwirkung gerichtet

monopolar – nur sauer oder nur basisch
bipolar – sauer und basisch

Anziehung nur, wenn Säure und Base zusammentreffen

Girifalco-Good-Fowkes-Young-Gleichung nach van Oss et al.

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l = 2 \left(\sqrt{\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_l^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_l^- \gamma_s^+} \right)$$

Wicht
beachten!

Oberflächenparameter einiger Testflüssigkeiten

	γ_l^{LW}	γ_l^+	γ_l^-
Wasser	72,8	21,8	51,0
Glycerin	64,0	34,0	30,0
Dijodmethan	50,8	50,8	0,0

26

Grenzflächenspannung nach Owens-Wendt

Grenzflächenspannung nach Owens-Wendt

Bestimmung des dispersen und polaren Oberflächenspannungsanteils von Kunststoffen

Owens-Wendt (1969) - WZP (L)

Bestimmung des dispersen und polaren Oberflächenspannungsanteils von Kunststoffen

Flüssigkeit 1, z.B. Wasser

Randwinkelmessungen mit zwei Flüssigkeiten verschiedener Polarität gibt zwei Gleichungen für zwei Unbekannte (γ_s^d und γ_s^p)

$$(1 + \cos \theta_1) \gamma_l = 2 \left[\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right]$$

Flüssigkeit 2, z.B. Dijodmethan

$$(1 + \cos \theta_2) \gamma_l = 2 \left[\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right]$$

Unterschied Girifalco-Good-Fowkes-Young??

Schematische Darstellung der Grenzfläche und Grenzphase

Die Abbildung zeigt zwei 3D-Schemata, die den Unterschied zwischen einer Grenzphase und einer Grenzfläche verdeutlichen. Das linke Diagramm stellt eine Grenzphase dar, bei der die Grenzfläche zwischen Phase 1 und Phase 2 als dicke, schraffierte Schicht dargestellt ist. Eine handschriftliche Notiz besagt: 'Etwa so dick wie intermolekulare WW reichen ~ 10 nm'. Das rechte Diagramm stellt eine Grenzfläche dar, bei der die Grenzfläche zwischen Phase 1 und Phase 2 als eine sehr dünne Linie dargestellt ist.

Der Unterschied besteht in der dreidimensionalen Ausdehnung der Grenzphase im Vergleich zur zweidimensionalen Ausdehnung der Grenzfläche.

Quelle: H. D. Briel, Grenzflächen- und Kolloidchemie

6

Lebensmittelsektor

-
- A 3D perspective rendering of a large, complex industrial machine, possibly a chemical reactor or a solid-liquid separator. The machine features a central cylindrical vessel with a conical bottom, surrounded by a network of pipes, valves, and structural supports. Dimensions are indicated: a vertical height of 9 m, a horizontal width of 7 m, and a depth of 9 m.

The image shows two inhalers side-by-side. On the left is a VitaSprint inhaler, which is a small, clear plastic bottle with a white cap and a red label. On the right is a Nebuhaler inhaler, which is a white, handheld device with a mouthpiece and a small reservoir at the bottom.

Prinzipien oberflächenanalytischer Methoden

The diagram illustrates the basic components of a scanning electron microscope. A central rectangular area represents the 'Vakuum' (vacuum) chamber. Inside this chamber is a smaller rectangle labeled 'Probenoberfläche' (sample surface). Two arrows originate from the 'Probenoberfläche': one points upwards and to the left towards the text 'Analysenstrahl' (analysis beam), and the other points upwards and to the right towards the text 'Detektionsstrahl' (detection beam). The entire setup is contained within a larger rectangular frame.

Anregung	Photonen hv	Elektronen e	Ionen I	Neutral N	Wärme kT	Eltr. Feld E	Mechanismen	
Emission ▼	hv	Reflexion Fluoreszenz	durch Ionen induzierte Photonen- emission	durch Ionen induzierte Photonen- emission	durch Neutral- teilchen indu- zierte Photonen- emission	thermische Stahlung		
	e	Photo- und Auger- elektronen	Sekundär- elektronen*	durch Ionen induzierte Elektronen- emission	durch Neutral- teilchen indu- zierte Elektro- nenemission	thermische Elektronen- emission	Feld- elektronen- emission	Exo- elektronen- emission
	i	Photo-desorption von Ionen	durch Elektronen induzierte Ionen- desorption	Sekundär- ionenemission, Ionenreflexion	durch Neutral- teilchen indu- zierte Photonen- emission	thermische Ionen- desorption	Feldionen	
	N	Photo-desorption von Neutral- teilchen	durch Elektronen induzierte Desorption von Neutralteilchen	Kathoden- zentstäubung	Kathoden- zentstäubung	thermische Ver- dampfung		Ultraschall- desorption

Materialien in der additiven Fertigung III: Flüssigkeiten

A diagram showing a 3D printer nozzle extruding material onto a surface. The nozzle is positioned above a flat surface, and a layer of material is being deposited. The material is shown as a series of small circles, representing the extruded material.

→ eher 2D Verformung, da
schon kleine Schmelzen

Henry-Isotherme und Langmuir-Isotherme

Henry-Isotherme

Monomolekulare Adsorptionsschicht, homogene Oberfläche, Schicht beweglich, keine WW zwischen adsorbierten Molekülen

$$\Theta = b \cdot c$$

$$p = b \cdot \Theta$$

Wurde bei geringen Konz.

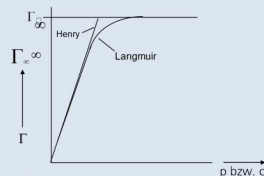
Langmuir

Wie Henry-Isotherme, jedoch Berücksichtigung des Eigenplatzbedarfs des Adsorbats

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = b \cdot c \quad \text{bzw.} \quad p = b \cdot \frac{\Theta}{1 - \Theta}$$

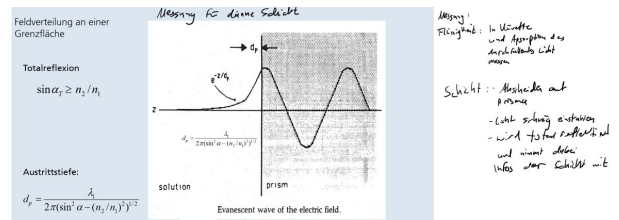
Adsorptionsisothermen I

Vergleich der Henry- und Langmuir-Adsorptionsisothermen

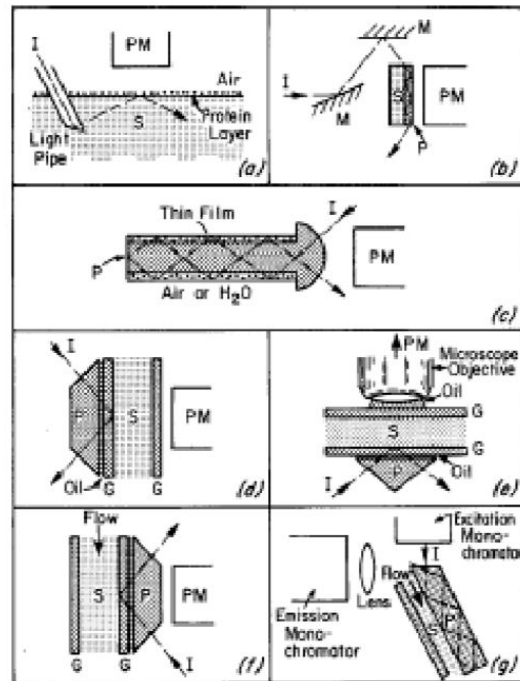


*Umwandlung:
Erkläre, was hier dargestellt ist
bzw. Annahmen
z.B. was ist Henry-Isotherme*

IR Spektroskopie an Oberflächen



- Einstrahlung von IR-Licht schräg durch Prisma (ATR-Kristall; Attenuated total Reflection)
- Analyse des Totalreflektierten Lichts, welches dann Infos zur Beschichtung enthält



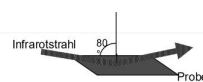
P:Prisma

PM: Photometer

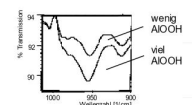
S:Substrat (?)

oder

Mit streifenden Einfall über 80°



Prinzip der IR-Spektroskopie im streifenden Einfall
↳ Punkte auf einem Substrat mit Infrarot zu charakterisieren



IR-Spektren im streifenden Einfall - unterschiedliche Hydroxidbelegung auf Aluminiumfolien

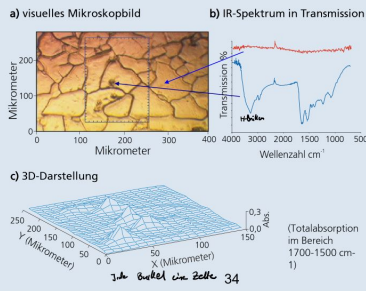
IR-Mikroskopie

Infrarot-Mikroskopie

Beispiel:

Bindegewebszellen auf einem KBr-Kristall

↳ Träger nicht zu alt

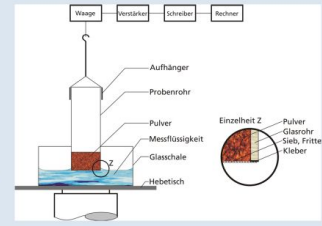


Inhibitionsmethode

Imbibitionsmethode (Messung)

↳ Fe Messung am Pulver
→ Schüttung muss gleich sein
→ Methode hat gewisse Fehler (5-8% Abweichung)
→ Messen Fehler - 2.0

$$C \cdot \gamma \cdot \cos \theta = \frac{\eta}{\rho \cdot A}$$



C : Faktor (abhängig von geometrischen Eigenschaften des Pulvers und Probenrohrs)
η : Viskosität der Flüssigkeit
θ : Randwinkel Flüssigkeit - Pulver
ρ : Dichte der Flüssigkeit
γ : Oberflächenspannung

35

für messung am pulver??

Kalte Feldemissionskathode

Elektronenmikroskopie

von + ultra
da mit aufgeschalt
werden muss

Elektronenquellen

Kalte Feldemissionskathode:

Gebogener Wolframdraht mit W-Einkristallspitze (< 0,1 μm)
↳ erst nach 10-15 Minuten bei 3000 V aufgeschaltet
Austritt der Elektronen durch Einwirkung eines elektrischen Felds (3,5 - 6,5 • 10⁷ V/cm) bei Raumtemperatur

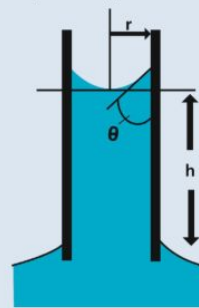
- ⊕ Hoher Richtstrahlwert (rauschfreie Abbildung bei geringem Strahldurchmesser bzw. Beschleunigungsspannung)
- ⊕ Geringe chromatische Aberration (Elektronenenergiebreite)
- ⊕ Extrem gutes Vakuum (10⁻¹⁰ hPa) notwendig
- ⊕ Strahlstromstärke gering und nicht sehr stabil



Auflösung sehr gut daher nimmt man letzten Punkt in Kauf

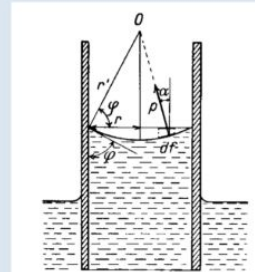
Kapillaranstiegsmethode

Kapillaranstiegsmethode

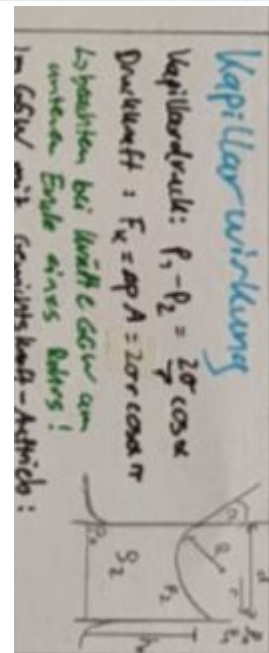


$$\Delta p g h = 2 \gamma / r$$

Δp = Differenz Massendichte Flüssigkeit/Gas
g = Erdbeschleunigung



12



für exakte Messung mit Luftdruck korrigieren

Kapillarwirkung

Kapillarwirkung

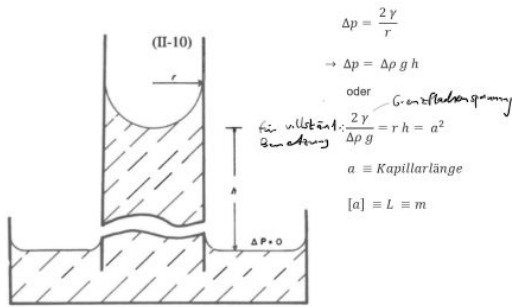


Fig. II-6. Capillary rise (capillary much magnified in relation to dish).

$a \equiv \text{Kapillarlänge}$

$[a] \equiv L \equiv m$

$a_{\text{Wasser}, 25^\circ\text{C}} = 3.8 \text{ mm}$

$a_{\text{Hexan}, 25^\circ\text{C}} = 2.4 \text{ mm}$

drüben: Gewichtskraft wichtiger
drüben: Kapillarkraft wichtiger
bzw. Ausdrückung

Kelvin-Isotherme

Adsorptionsisothermen III

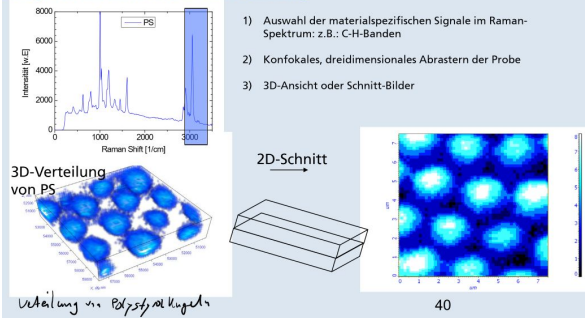
$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \sigma V}{r} \cos \vartheta$$

Kelvin-Isotherme
Berücksichtigung der
Kondensation in den
Poren

σ : Oberflächenspannung
 V : Molvolumen der Flüssigkeit
 r : Porenradius
 ϑ : Randwinkel
 p : Dampfdruck

Konfokales 3D-Laser-Scanning mit Raman

Beispiel für konfokales 3D-Laser-Scanning



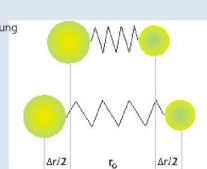
Ein **Konfokalmikroskop** (von *konfokal* oder *confocal*, den gleichen Fokus habend) ist ein spezielles **Lichtmikroskop**. Im Gegensatz zur konventionellen Lichtmikroskopie wird nicht das gesamte Präparat beleuchtet, sondern zu jedem Zeitpunkt nur ein Bruchteil davon, in vielen Fällen nur ein kleiner Lichtfleck. Diese Beleuchtung wird Stück für Stück über das Präparat **gerastert**. Im Mikroskop entsteht also zu keinem Zeitpunkt ein vollständiges Bild. Die **Lichtintensitäten** des reflektierten oder durch **Fluoreszenz** abgegebenen Lichtes werden folglich **nacheinander** an allen Orten des abzubildenden Bereiches gemessen, so dass eine anschließende Konstruktion des Bildes möglich ist. Im Strahlengang des

Kraftkonstanten der chemischen Bindung

Kraftkonstanten der chemischen Bindung

Einfaches Modell – Hooke'sches Gesetz und harmon. Oszillator

Die Frequenz der absorbierten Strahlung ist ein Maß für die Bindungsstärke



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Einfluss von Kraftkonstante auf Frequenz des harmon. Oszillators

	Kraftkonstante [N/cm]	Absorption [1/cm]
F – F	4.5	982
Cl – Cl	3.2	557
Br – Br	2.4	317
I – I	1.7	213

Wavelength
nur Engler

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Wellenzahl:

Lanthanhexaborid-Kristallelektrode

Elektronenmikroskopie

Elektronenquellen

Lanthanhexaborid-Kristallelektrode:

LaB6-Einkristall mit scharfer Emissionsfläche ($R \sim 10 \mu\text{m}$)

Indirekte Heizung (1900K) über Kohlestiftfassung

- 😊 Strahlstrom ca. 10fach höher
- 😊 Emissionsquelle kleiner
- 😊 Energiestreuung geringer
- 😊 Lebensdauer 10fach länger
- 😞 Gutes Vakuum (10^{-6} hPa) notwendig
- 😞 Sättigungspunkteinstellung kritisch und zeitraubend
- 😞 10-100fach teurer bei Ersatz

Ersatz alle 3-4 Jahre da falls Vakuum nicht ausreichend
SO₂ korrodiert weiße Kathode



23

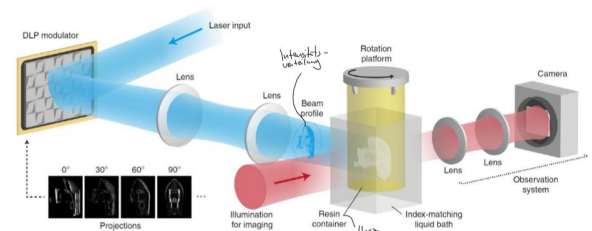
10-100 fach teure als Wolframhaarnadel

-->typischerweise Katodenwechsel alle 3-4 Jahre wegen Verschleiß/Korrosion (Schlechtes Vakuum-> O_2 -> aufheizen->Korrosion)

Laser-basierte AM: Tomographisch
volumetrisch

Tomographisch volumetrisches AM: Prinzip

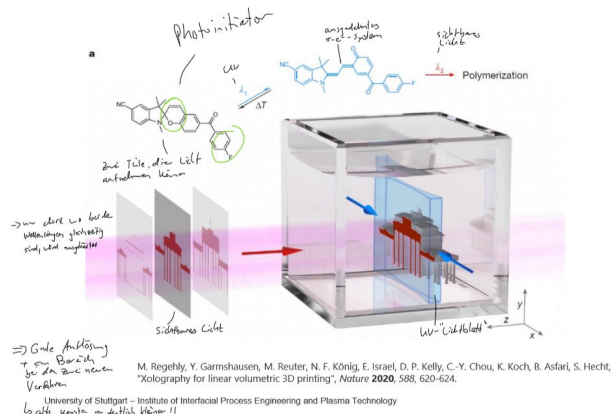
(sehr neu)



Verbessert durch rückkopplung (von kamera zu laser?)

Laser-basierte AM: Xolographie

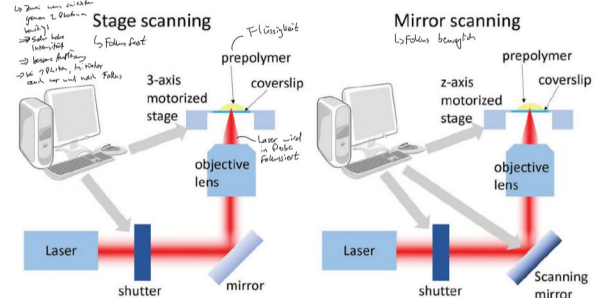
Xolographie: Prinzip



Laser-basierte AM: Zweiphotonen-Stereolithographie

Zweiphotonen-Stereolithographie: Prinzip

Photographie: Prinzip
Lichtempfindlicher in Flüssigkeit, der zerfällt und Polymerisation startet



Zweiphoton: Muss 2 Photonen genau gleichzeitig absorbieren--> extrem hohe Intensität -->nur im focus

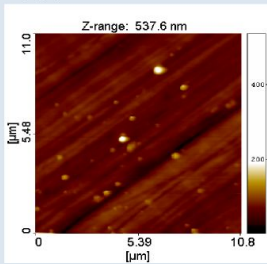
Einphoton: muss 1 Photon absorbieren-->
nicht nur im Fokus sondern auch dort und
dahinter

Magnetic Force Imaging

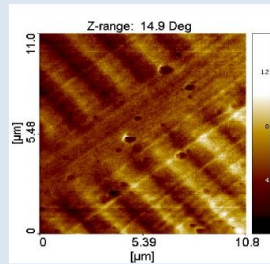
-Magnetisch geladene Spitze bei AFM

Magnetic Force Imaging

Topographie einer Harddisk:

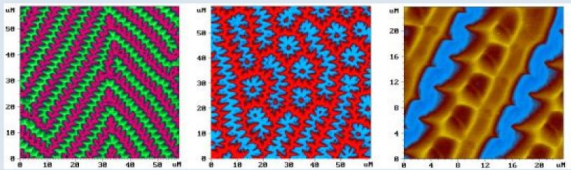


Phase: magnetische Domänen (einzelne Bits) werden



1.1

Magnetic Force Imaging



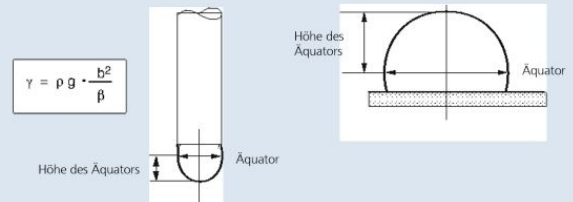
Magnetische Domänen von Yttrium-Eisen-Granat (typisch eingesetzt in Mikrowellen-
15
schaltern)

(Koloriert)

Methode des hängenden und liegenden Tropfens

Methode des hängenden und liegenden Tropfens

Mit der Form eines hängenden und liegenden Tropfens kann die Oberflächenspannung γ ermittelt werden. Mit der Bestimmung des Durchmessers am Äquator und die Höhe des Äquators vom Apex aus können mit den Tafeln von Bashforth und Adams die Parameter b und β bestimmt werden. Die Dichte ρ der Flüssigkeit muss bekannt sein.

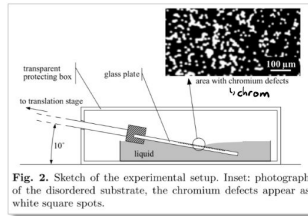


16

Möglichkeiten zur dynamische Kontaktwinkelmessung

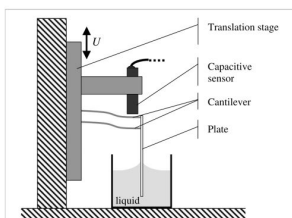
Quantifizierung der Kontaktwinkelhysterese

Viscosity (Pa · s)		Water	Water/glyc.
		10^{-3}	$20 \cdot 10^{-3}$
contact angle on glass	advancing	58°	53°
	receding	32°	27°
contact angle on disordered substrate	advancing	69°	60°
	receding	40°	36°

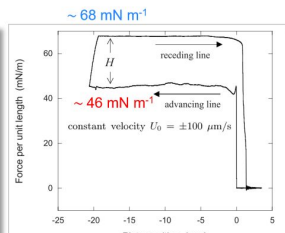


Moulinet et al. Eur. Phys. J. E 2002, 8, 437-443.

Messung der auf die Kontaktlinie wirkenden Kraft

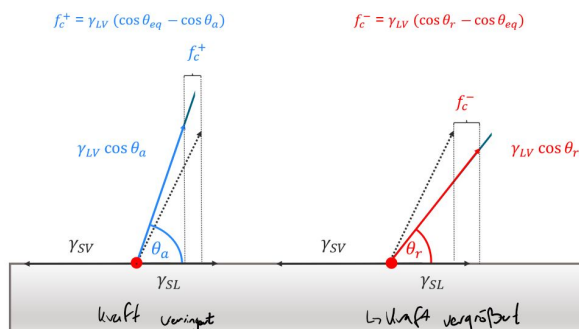


Moulinet et al. Eur. Phys. J. B 2004, 37, 127-136.



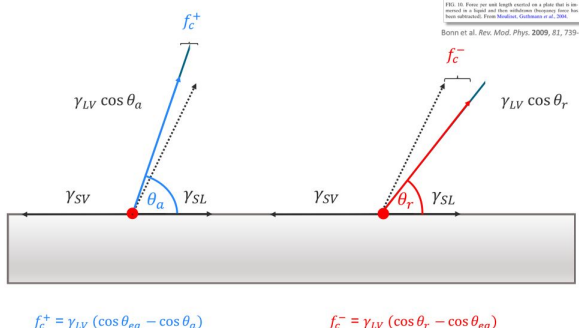
Bonn et al. Rev. Mod. Phys. 2009, 81, 739-805.

Berechnung der Kräftedifferenz auf die Kontaktlinie



Hysteresekraft H

$$H = \gamma_{LV} (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$$



Nutzen Fourier-Transformation

Spektrometer:

Früher:

Dispersives Spektrometer: Über Prisma Wellenlänge erzeugt und diese durch z.B. Küvette mit Substanz geschickt und beobachten, was absorbiert wird wo also eine Lücke entsteht

--> Wellenlänge nah Wellenlänge durchgehen

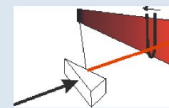
Heute:

-Gesamtes Licht auf einmal ins Interferometer

-Mit Fourier-Transformation Umrechnung in Periodisches Ereignis und feststellen der Frequenzen

-Auf einmal das gesamte Spektrum

Fourier-Transformation

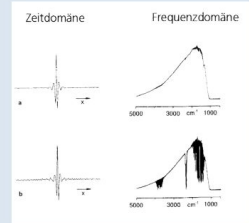


Dispersives Spektrometer: Frequenzen nacheinander

$$f(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) e^{ixy} dx$$

Fourier-Transformations-Spektrometer: alle Frequenzen gleichzeitig

Fouriertransformationsspektroskopie erlaubt schnellere Spektrenakquisition und besseres Signal-Rausch-Verhältnis. *Nur wissen was man mit Fourier-Transf. macht*



Das FTIR-Spektrometer (Abkürzung für Fourier-Transform-Infrarotspektrometer bzw. Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer) ist eine spezielle Variante eines Spektrometers, ein Messgerät, für die Infrarotspektroskopie. In diesem Zusammenhang wird auch oft von der FTIR-Spektroskopie gesprochen. Anders als bei dispersiven Messgeräten wird bei FTIR-Spektrometern das Spektrum nicht durch schrittweise erfolgende Änderung der Wellenlänge aufgenommen. Stattdessen wird es durch eine Fourier-Transformation eines gemessenen Interferogramms berechnet. Wesentlicher Bestandteil des Spektrometers ist das Interferometer, z. B. ein Michelson-Interferometer.

Oberflächenspannung an gekrümmten Oberflächen (Laplace)

Gekrümmte Oberflächen (Wassertropfen)



$$F_{\text{innen}} = F_{\text{außen}} \\ F_{\text{Druckkraft innen}} = F_{\text{Druckkraft außen}} + F_{\text{Oberflächenspannung}}$$

Herleitung der durch die Oberflächenspannung hervorgerufenen Kraft $F_{\text{Oberflächenspannung}}$:
Eine infinitesimale Vergrößerung des Tropfenradius von r auf $r + dr$ führt zu einer Vergrößerung der Oberfläche um dA

$$dA = 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 \quad \text{Oberflächenänderung} \\ = 4\pi(r^2 + 2r dr + dr^2) - 4\pi r^2 \\ \approx 8\pi r dr \quad (\text{unter Vernachlässigung von } dr^2)$$

Arbeit, um die Fläche zu vergrößern $\equiv dW = \gamma dA = \gamma 8\pi r dr$

$$\frac{dW}{dr} = F_{\text{Oberflächenspannung}} = \gamma 8\pi r$$

$$F_{\text{Druckkraft innen}} = F_{\text{Druckkraft außen}} + F_{\text{Oberflächenspannung}}$$

$$\rightarrow 4\pi r^2 p_{\text{innen}} = 4\pi r^2 p_{\text{außen}} + \gamma 8\pi r$$

Wasser ($\gamma = 72 \text{ mN m}^{-1}$)

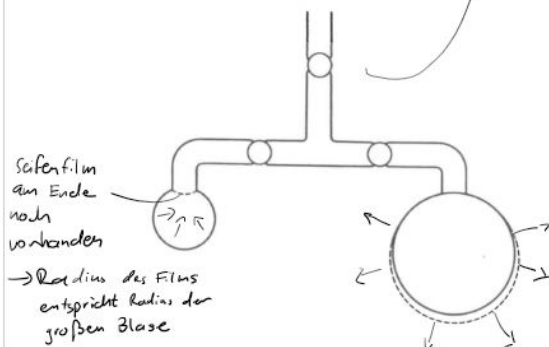
$$\Delta p_{r=1 \text{ mm}} \approx 144 \text{ Pa}$$

$$\Delta p_{r=1 \text{ }\mu\text{m}} \approx 1.44 \text{ bar}$$

$$\Delta p_{r=10 \text{ nm}} \approx 144 \text{ bar}$$

$$\rightarrow \Delta p = p_{\text{innen}} - p_{\text{außen}} = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Laplace-Druck } \Delta p [\text{Pa}]$$

Gleichgewicht stellt sich ein



Oberflächenspannung/Grenzflächenspannung/ etc.

nicht konstant aber überwiegend

Oberflächenspannung σ oder Grenzflächenspannung γ oder
Freie Oberflächenenergie σ
Dimension: $[\sigma] \equiv [\gamma] \equiv \text{E L}^{-2} \equiv \text{F L}^{-1} \equiv \text{J m}^{-2} = \text{N m}^{-1}$;
oft ausgedrückt in $10^{-3} \text{ N m}^{-1} \equiv \text{mN m}^{-1}$

$$\sigma \equiv \gamma = \left[\frac{\partial W}{\partial A} \right]_{T,V,n}$$

mit
 $W \equiv$ Helmholtz'sche freie Energie [J]
 $T \equiv$ Temperatur
 $V \equiv$ Volumen
 $n \equiv$ Zahl der Teilchen



$\equiv$ Freie Energie pro Einheitsfläche
oder Kraft pro Einheitslänge

Historisch älter ist das Konzept
der Oberflächenspannung.

Thermodynamische Ableitung der Grenzflächenspannung

Übliche Darstellung der freien Enthalpie

$$dG = (\delta G/\delta T)_{p,n} dT + (\delta G/\delta p)_{T,n} dp + \Sigma (\delta G/\delta n_i)_{p,T,n} dn_i$$

Vollständige Darstellung der freien Enthalpie

$$dG = (\delta G/\delta T)_{p,n,A} dT + (\delta G/\delta p)_{T,n,A} dp + \Sigma (\delta G/\delta n_i)_{p,T,A} dn_i + (\delta G/\delta A)_{p,T,n} dA$$

$$dG = -SdT + Vdp + \Sigma \mu_i dn_i + \gamma dA$$

$$dG = (\delta G/\delta A)_{p,T,n} dA$$

$$dG = \gamma dA \quad (p,T,n = \text{const.})$$

W entspricht Arbeit in $\text{J} = \text{Nm}$

$$\text{Grenzflächenenergie } \varepsilon = \frac{\text{Energieänderung}}{\text{Flächenänderung}} \quad [\text{J / m}^2]$$

Je mehr man
Oberfläche verkleinert,
desto mehr Energie
gewinnt man

Oberflächenenergie $\equiv$ Oberflächenarbeit

Surface Work

It is well known that supplying energy is necessary to create surfaces. That fact is plainly obvious when you beat egg whites into a meringue or when you make an emulsion of water in oil while preparing a mayonnaise.

Suppose one wants to distort a liquid to increase its surface area by an amount dA . The work required is proportional to the number of molecules that must be brought up to the surface, i.e., to dA ; and one can write:

$$\delta W = \gamma \cdot dA$$

(1.1)

where γ is the surface (or interfacial) tension. Dimensionally, $[\gamma] = \text{E L}^{-2}$. The surface tension γ is thus expressed in units of mJ/m^2 . Stated in words,

γ is the energy that must be supplied to increase the surface area by one unit.

Energie
(Einheitslänge)
Kraft
Länge

--> Tropfengestalt, da Kugel optimales
Verhältnis von Volumen zu Oberfläche hat

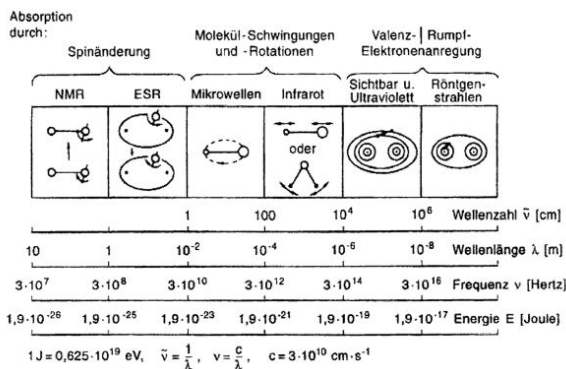
Oberflächenüberschusskonzentration

Oberflächenüberschusskonzentration der Komponente i, Γ_i

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} \quad n_i: \text{adsorbierte Mole} \quad A: \text{Fläche}$$

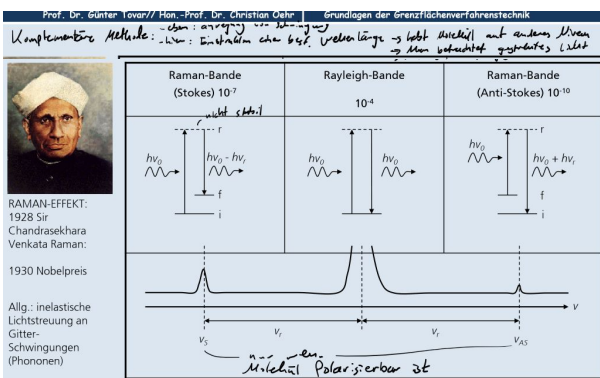
Überschuss, da konzentrierter als in fluiden Phase??

Photonenspektrum



Energie nimmt zu

Raman-Effekt



- Einstrahlen von Licht in bestimmter Wellenlänge und anheben des Moleküls auf anderes Niveau
- Licht wird gestreut
- Beobachtung von der Seite (90°)
- Raman muss polarisierbar sein
- IR benötigt Dipolmoment was geändert wird

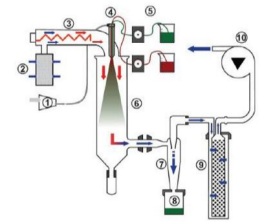
-Stokes: Molekül wird angeregt von Grundniveau auf instabilen Zustand-->Energie wird abgesenkt auf Niveau über

Phasen der Sprühtrocknung

Verfahren

Vier Phasen der Sprühtrocknung:

1. Zerstäubung (Atomisierung) der Flüssigkeit
2. Mischen des Fluides mit dem Trocknungsgas
3. Verdampfen des Fluides
4. Abscheiden des Produkts



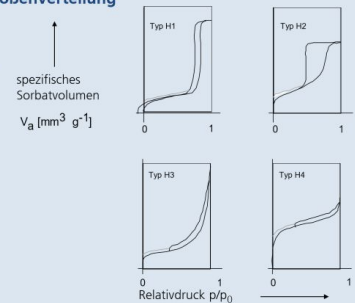
Schema eines Büchi B-290 Mini-Sprühtrockners

- | | | | |
|------------------|--------------------|---------------------|--------------|
| 1 Kompressor | 4 Düse | 7 Zyklon | 10 Aspirator |
| 2 Einlass-Filter | 5 Lösungen | 8 Trockenes Produkt | |
| 3 Heizspirale | 6 Trocknungskammer | 9 Filter | |

Porengrößenverteilung durch Adsorption bestimmen

Bestimmung der Porengrößenverteilung

↳ kann Anwendung, da Poren auch verschiedene Porenformen



praktisch wenig Anwendung, da auch Porenformen in einem porösen Material meist unterschiedlich sind

Raman-Spektroskopie an Zellen

Da etwa 500 nm Ortsauflösung-->größenordnung von Bakterien

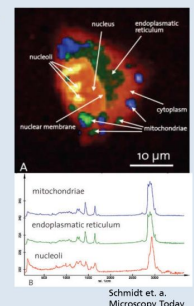
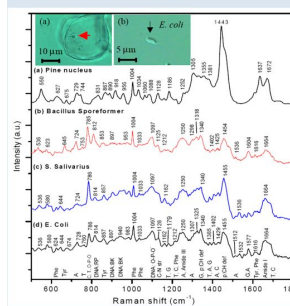
Raman-Effekt: Spektroskopie an Zellen

Strukturaufklärung:

- Protein-Konformation,
- Struktur von Nuklein-Säuren,
- Häm-Protein ...

Vorteile:

- Detektion von Proteinen/Molekülen ohne Anfärbung
- nichtinvasiv (in flüssigem Milieu an lebenden Zellen)
- konfokale Ortsauflösung (<500nm): z.B. kann Nukleus, Nukleoli oder Chromatin ortsaufgelöst detektiert werden



Messung von Bakterien

39. Vorsicht: Momentaufnahme

ausgangsniveau-->Differenz wird Photon übertragen-->ist sichtbar
-Anto-Stokes: aAnregung von angeregtem zustand auf instabilen-->zurückfallen auf Grundniveau

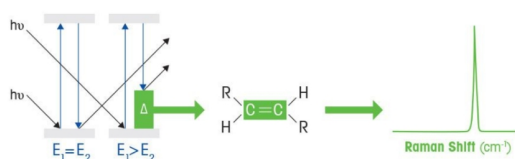
-Messung nur mit Laser nicht mit ganzem Licht wie bei IR

16:36 90%

Optimierung.

Prinzip der Raman-Spektroskopie

Wenn Licht in einem Gas, einer Flüssigkeit oder einem Feststoff mit Molekülen in Wechselwirkung tritt, wird die grosse Mehrheit der Photonen mit der gleichen Energie wie die einfallenden Photonen gestreut. Dies wird als elastische Streuung bzw. Rayleigh-Streuung bezeichnet. Eine kleine Anzahl dieser Photonen, ca. 1 Photon von 10 Millionen, wird mit einer anderen Frequenz als das einfallende Photon gestreut. Dieser Vorgang wird inelastische Streuung oder Raman-Streuung genannt, benannt nach Sir C. V. Raman, der dieses Phänomen entdeckte und für seine Arbeit 1930 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde. Seitdem wird Raman für verschiedenste Anwendungen von der medizinischen Diagnose bis zur Materialwissenschaft und Reaktionsanalyse verwendet. Mit Raman kann die Schwingungssignatur eines Moleküls erfasst werden, um zu verstehen, wie es zusammengesetzt ist und mit anderen Molekülen in seiner Umgebung interagiert.



Raman-Streuungsprozess

Nach quantenmechanischer Beschreibung kommt es zu einem Raman-Streuungsprozess, wenn Photonen mit einem Molekül interagieren und das Molekül in einen virtuellen Zustand mit höherer Energie versetzt wird. Dieser Zustand mit höherer Energie kann einige unterschiedliche Ergebnisse zur Folge haben. Ein Ergebnis ist beispielsweise, dass das Molekül auf eine Schwingungsebene relaxiert, die nicht

Identifikation mit Spektroskopie und Datenbankvergleich

Schwingungsenergie des Moleküls, die nicht dem Anfangszustand entspricht, sodass ein Photon mit einer anderen Energie entsteht. Die Differenz zwischen der Energie des einfallenden Photons und der Energie des gestreuten Photons wird Raman-Verschiebung genannt.

Wenn die Änderung der Energie des gestreuten Photons geringer als die des einfallenden Photons ist, wird die Streuung als Stokes-Streuung bezeichnet. Einige Moleküle beginnen eventuell in einem schwingungsangeregten Zustand. Wenn sie in den virtuellen Zustand mit höherer Energie übergehen, können sie auf einen finalen Energiezustand relaxieren, der unterhalb des anfänglichen angeregten Zustands liegt. Dies wird als Anti-Stokes-Streuung bezeichnet.

Grundlagen zur Raman-Spektroskopie

Wie funktioniert die Raman-

METTLER TOLEDO verwendet Cookies auf dieser Website für die Qualität unserer Services und um Ihnen eine personalisierte Erfahrung zu ermöglichen. Mehr über [Cookie Policy](#).

16:33

4G+ 91%



de.m.wikipedia.org



^ Beschreibung

Findet eine Wechselwirkung zwischen einem **Photon** und einem **Molekül** oder einem **Kristall** statt, so kommt es mit einer sehr geringen **Wahrscheinlichkeit** zu einer Energieübertragung zwischen dem anregenden Photon und der **angeregten** Materie, bei der sich die Rotations- und **Schwingungsenergie** des beteiligten Moleküls bzw. die **Schwingungsenergie** im **Kristallgitter** ändert. Beide Richtungen der Energieübertragung sind möglich:

- **Stokes-Raman-Streuung** (vgl. **Stokes-Verschiebung**): Energieübertragung vom Photon auf das streuende Molekül. Dieses befindet sich nach dem Streuvorgang auf einem höheren **Energieniveau** als zuvor, die Energie und die **Frequenz** des gestreuten Photons sind geringer als die des anregenden Photons.
- **Anti-Stokes-Raman-Streuung**: Energieübertragung auf das Photon vom streuenden Molekül. Dieses befindet sich nach dem Anregungsvorgang auf einem niedrigeren Energieniveau als zuvor, das gestreute Photon besitzt höhere Energie und höhere Frequenz als das anregende Photon.

Die Energiedifferenz zwischen eingestrahltm und

gestreutem Photon ist über das [Plancksche Wirkungsquantum](#) linear mit der **Raman-Frequenzverschiebung** verknüpft und charakteristisch für das streuende Molekül:

$$\Delta E_{\text{Raman}} = h \cdot \Delta \nu_{\text{Raman}} = \hbar \cdot \Delta \omega_{\text{Raman}}$$

(hierbei steht ν für die Frequenz der Schwingung des Moleküls)

Liegt das streuende Molekül in gasförmiger oder flüssiger Phase vor, so werden [Molekülschwingungen](#) und -drehungen betrachtet. Handelt es sich bei der Probensubstanz um einen [kristallinen Festkörper](#), sind [Gitterschwingungen](#) ([Phononen](#)), [Elektron-Loch-Anregungen](#) oder [Spinflip](#)-Prozesse für den Raman-Effekt verantwortlich.

Unterschiede zur Fluoreszenz

Bei der [Fluoreszenz](#) wird das System durch [Absorption eines Photons](#) angeregt und emittiert nach der Lebensdauer des angeregten Zustands wiederum ein Photon, dessen Energie kleiner oder gleich der des ursprünglichen ist. Voraussetzung für das Auftreten von Fluoreszenz ist, dass das ursprüngliche Photon resonant zu einem atomaren oder molekularen elektronischen Übergang sein muss. Die Raman-Streuung hingegen ist kein [Resonanzphänomen](#). Die Streuung erfolgt hier – wie beispielsweise auch die [Rayleigh-Streuung](#) – über virtuelle Niveaus, tritt also auch für Photonenenergien außerhalb einer atomaren Resonanz auf.

Physikalische Beschreibung

Zur Berechnung der Wechselwirkung von Materie und Licht dient der [Raman-Tensor](#) $\mathbf{R}$, der den Zusammenhang der Streuintensität I_s mit der

Randwinkelhysterese

Randwinkelhysterese durch geometrische Inhomogenitäten

Bei der geometrischen Inhomogenität handelt es sich um Rauigkeit

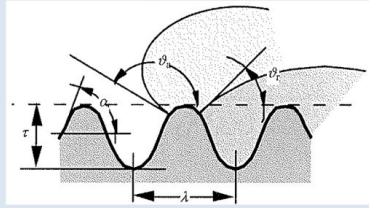
Einfaches Beispiel:

Für eine sinusförmige Rauigkeit der Rautiefe τ und Wellenlänge λ ändern sich Vor- und Rückzugswinkel (θ_a und θ_r) um den Winkel 2α , der durch die steilste Steigung der wellenförmigen Rauigkeit gegeben ist.

$$\tan \alpha = \frac{\tau}{\lambda}$$

$$\alpha = \frac{\theta_a - \theta_r}{2}$$

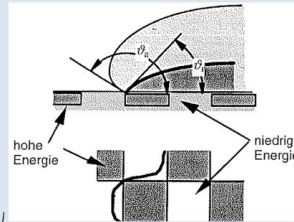
Mit $\theta_a = \theta_a^* + \alpha$
und $\theta_r = \theta_r^* - \alpha$ erhält man mit $\theta_a^* = \theta_r^*$



32

Randwinkelhysterese durch energetische Inhomogenitäten

Bei der energetischen Inhomogenität bleibt die Randlinie beim Vorrücken am Übergang von hochenergetischen zu niedrigenergetischen Stellen hängen, was den Randwinkel (θ_a) erhöht; beim Zurückziehen der Randlinie (θ_r) bleibt sie an Stellen hoher Energie hängen mit randwinkelerniedrigender Wirkung



Hysteresis: Differenz Vor- und Rückzugswinkel
-> Abhängigkeit von der Rauigkeit!

=> immer weiche Randwinkel! (auch bei Winkeln bei über 120° wenn die Rauigkeit/Inhomogenität zu erreichen)

falls Hysterese > 10° --> Inhomogenität

Randwinkelmessung am liegenden Tropfen (statisch)

Randwinkelmessung am liegenden Tropfen (statisch) (häufigste Methode)

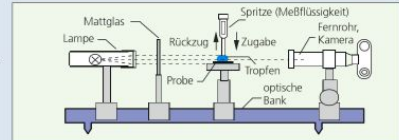
Grundprinzip

Das Verhältnis der Grenzflächen-spannungen einer Flüssigkeit auf einem Festkörper beschreibt die Young Dupré-Gleichung

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cdot \cos \theta$$

Messaufbau

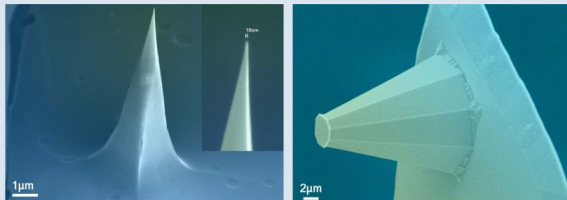
γ_{SL} schwierig, da Flüssigkeiten schwer zu messen sind
-> Substratmaterialien
-> Substratmaterialien
-> Substratmaterialien



- γ_L meist bekannt da bekannte Flüssigkeit benutzt wird
- γ_S meist zu bestimmen
- Für γ_{SL} Annahmen treffen

Raster-Kraft-Mikroskop Spitzentypen

AFM Spitzen

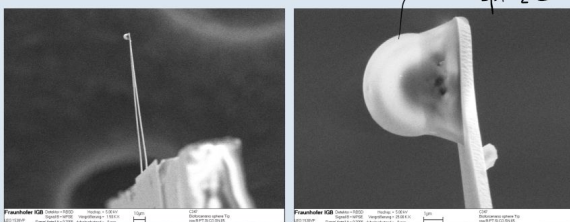


ultrasharp Spitze

platte Spitze

-Platte Spitze z.B. bei Graben bei dem man Seiten betrachten will

AFM Mögliche Spitzen



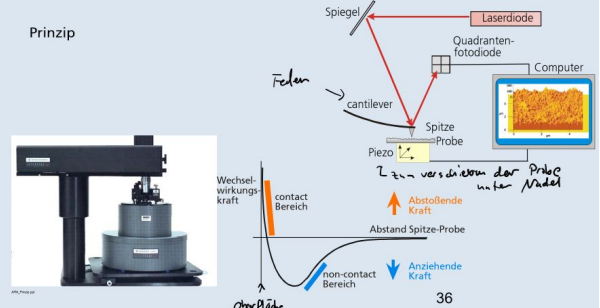
Sphere Tip

-z.B: für beschichtete Spitze und dann WW gemessen

Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) atomic force microscope

Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) atomic force microscope

Prinzip

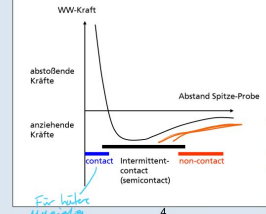


-Bei Veränderung der Feder/Spitze rückt Laserstrahl aus Mitte der Diode--> wird gemessen und Bild errechnet
-man kann im contact und non-contact Bereich messen

AFM Funktionsweise

Wirkende Kräfte:

- Van-der-Waals Kräfte
- Kapillarkräfte
- elektrostatische Kräfte
- repulsive Kräfte bei Annäherung der Spitze an die Probe



Für org./biomater. (weich) hier auslesen
- Schwingung auslesen
- das wird von Probe gemessen
-> wird in Bild übersetzt
-> schärfte vor Aufnahmen

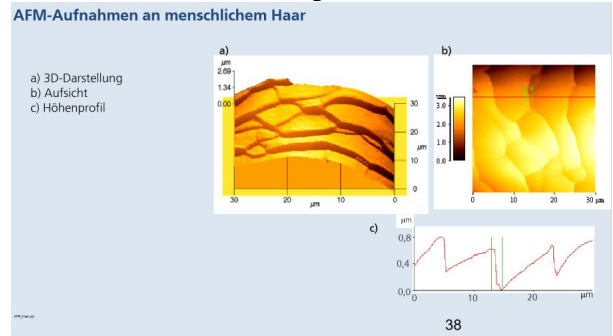
Kontakt-mode: 10^{-8} N

Non-Kontakt-Mode: 10^{-12} N

Probe fährt unter Spitze durch--> wegen Struktur ändern sich Kräfte--> Gerät versucht

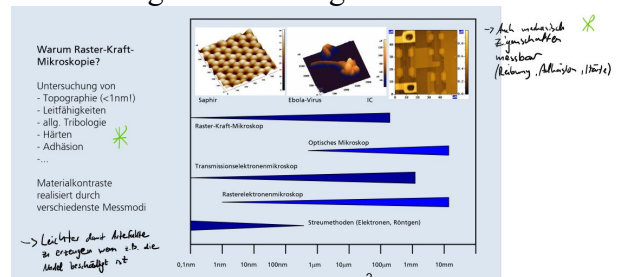
Objekt nachzustellen, so, dass es immer die gleiche Kraft ist

Bsp.:



Vorteil:

- Kein Vakuum nötig
- Gerät selbst ist recht gut zu transportieren
- Möglich in Flüssigkeit zu messen



-Leicht möglich Artefakte zu erstellen

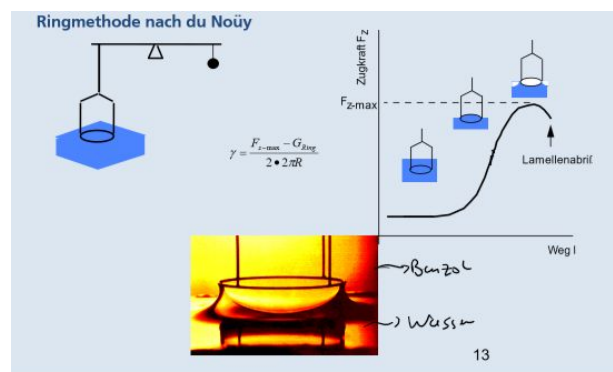
Reale Situation bei Randwinkelmessung

Reale Situationen:

- Dynamik
- Strukturierte Grenzflächen
- stofflich
- topografisch

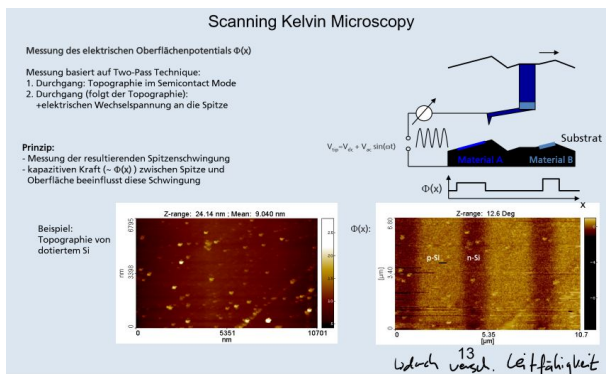
-->Lösung: Dynamische Kontaktwinkelmessung

Ringmethode nach du Nouy



selten

Scanning Kelvin Microscopy

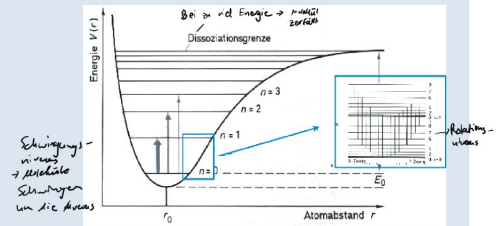


Mit AFM??

Schwingungsniveaus

Einem Schwingungsübergang sind mehrere Rotationsübergänge überlagert

Diskrete Energieübergänge für Schwingung und Rotation



- Molekül kann sich mit verschiedenen Schwingungen auf unterschiedlichen Schwingungsniveaus bewegen
- Rotationsniveaus erst einmal uninteressant

Bsp: Wasser

Symmetrie der Molekülschwingungen

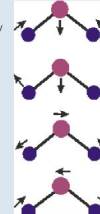
Beispiel: Wassermolekül

Valenzschwingung, IR inaktiv, Raman aktiv

Deformationschwingung, IR aktiv

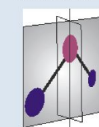
Valenzschwingung, IR aktiv

Valenzschwingung, IR aktiv



Beide Schwingungen können durch Drehung um 180° ineinander überführt werden $\Rightarrow$ sind symmetrisch

Symmetrieelemente des Wassermoleküls: zwei Spiegelebenen und eine zweizählige Achse Punktgruppe C_{2v}



Die Gruppentheorie erlaubt die Beschreibung von Molekülsymmetrien und liefert eine Voraussetzung für die Aufstellung von Erwartungsspektren

Schwingung wird durch Absorption von Licht angeregt, aus einem bestimmten Spektrum, welches dann fehlt $\rightarrow$ erklärt die fehlenden Spektren sind Schwingungen möglich

- Verschiedene Schwingungen können angeregt werden bzw. Molekül auf anderes Schwingungsniveau gehoben $\Rightarrow$ z.B. durch Absorption bestimmter Wellenlängen

Schwingungen sind entweder Raman-aktiv (Änderung der Polarisierbarkeit möglich) **oder** IR-aktiv (Änderung des Dipolmoments möglich)

Spezifische Oberfläche von Adsorbentien

Fehler!!

As Formel und Legende mit m_m

Spezifische Oberflächen von Adsorbentien

Spezifische Oberflächen A_s des Adsorbentien (monomolekulare Bedeckung)

$$A_s = \frac{m_g N_A A_m}{M m_p}$$

$$m_g = \frac{m_m K_E p}{(p_s - p) [1 + (K_E - 1) p / p_s]}$$

mit Energierterm K_E

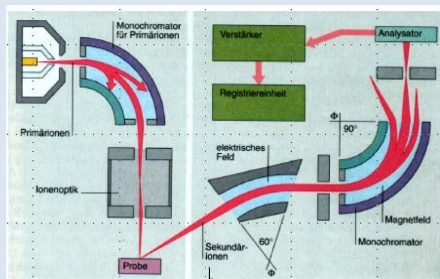
$$K_E = \exp (\Delta H_1 - \Delta H_K) / RT$$

- N_A : Avogadrozahl
- A_m : mittlerer Platzbedarf eines adsorbierten Gasmoleküls
- M : Molmasse des Sorbats
- m_p : Masse Probenmaterial
- m_g : erforderliche Gasmenge zur Monoschichtbildung
- ΔH_1 : integrale Adsorptionenthalpie der ersten Schicht
- ΔH_K : Kondensationenthalpie des Gases bzw. Flüssigkeits
- p/p_0 : relativer Druck
- m_p : adsorbierte Gasmenge
- R : Gaskonstante
- T : Temperatur

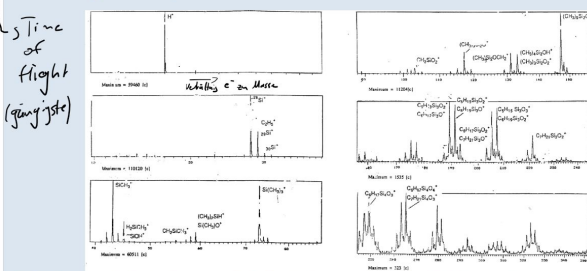
Weniger kann höher nicht
Formel kennen
1mg geringfügig (Stärke) 10⁻³ ist ca 6¹⁰ Atome
→ wie klein kann die kleinste Fläche sein

Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometer (SIMS)

SIMS-Schema



TOF-SIMS-Spektren einer Polysiloxanoberfläche (plasmapolymersiertes Hexamethyldisiloxan)



Die Spektren wurden in der Gruppe von Prof. Benninghoven an der Universität Münster aufgenommen

Bzw. Verhältnis Masse zu Elektron wobei normal von einfach geladenen Elektronen ausgeht

Gamma kann auch mit m ersetzt werden

Zur Hintergrundinfo:

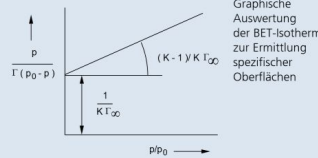
BET-Isotermie (bekanntest)

$$\frac{p}{(p_0 - p)} = \frac{1}{K I_{\infty}} + \frac{p (K - 1)}{p_0 K I_{\infty}}$$

mit $b = K/p_0$, $p = c$ und $\Theta = I/I_{\infty}$ folgt

$$\Theta = b \frac{c}{[1 - \frac{c}{c_0}] [1 + \frac{c (K - 1)}{c_0}]}$$

- p_0 : Gleichgewichtsdampfdruck
- K : Konstante
- p : Druck
- I_{∞} : Oberflächen sättigungs-konzentration
- Θ : Bedeckungsgrad



$$\frac{p}{(p_0 - p)} = \frac{1}{C Y_{mono}} + \frac{C - 1}{C Y_{mono}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (12)$$

Dies ist die Gleichung einer Geraden $y = a + b \cdot x$ mit $a = \frac{1}{C Y_{mono}}$ und $b = \frac{C - 1}{C Y_{mono}}$

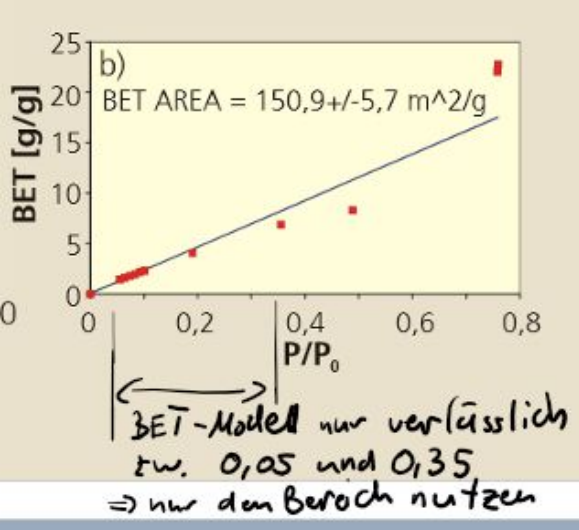
Aus diesen beiden Größen sind die Monoschichtkapazität Y_{mono} und die BET-Konstante C des Adsorbats erhältlich:

$$Y_{mono} = \frac{1}{a + b} \quad \text{und} \quad C = 1 + \frac{b}{a} \quad (13)$$

Die Auswertung (Mehrpunkt-Variante) erfolgt in einem geeigneten p/p_0 -Intervall (sogenannter BET-Bereich, siehe weiter unten) mittels der linearisierten 2-Parameter-BET-Gleichung

$$Y_{BET} = \frac{p/p_0}{n_a(1 - p/p_0)} = \frac{C_{BET} - 1}{n_{mono} \cdot C_{BET}} \cdot (p/p_0) + \frac{1}{n_{mono} \cdot C_{BET}} = f(x) = i + kx$$

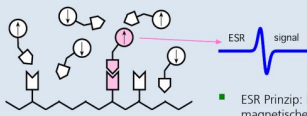
Über ein lineares Regressionsverfahren werden der Ordinatenabschnitt i und die Steigung k bestimmt, aus denen sich die Monoschichtkapazität n_{mono} (Einheit mmol/g) nach $n_{mono} = 1/(i + k)$ berechnen lässt. Die spezifische Oberfläche ergibt sich daraus schließlich unter Einbeziehung des Platzbedarfs σ für ein Adsorptivmolekül in der Monoschicht zu $A_{BET} = n_{mono} \cdot \sigma \cdot N_A$ wobei N_A die Avogadro-Konstante ist.



Spin-Labeling

Prinzip des spin labelling

Quantitative Bestimmung von Oberflächenfunktionen Durch ESR mit Spinlabels



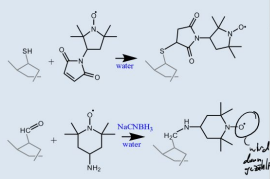
- ESR Prinzip: Elektronenspins, z.B. von Radikalen absorbieren im magnetischen Feld Mikrowellenstrahlung resonant in Abhängigkeit von Feld und Frequenz. Das gemessene Signal ist die erste Ableitung der Absorption.
- Spinlabels werden an Oberflächenfunktionen mit einer selektiven Reaktion chemisch gebunden.
- ESR Spektren werden von ansonsten identischen gelabelten und ungelabelten Proben aufgenommen.

-Pfeil ist Verbindung mit ungepaartem Elektron mit einem Spin

-Nach binden auswaschen und zählen der Spins mit ESR

Quantitative Bestimmung von funktionellen Gruppen mit ESR und spin labeling

Eine dünne Schicht (5-50 nm) eines auf Glas (Deckglaschen) abgeschiedenen Plasmapolymers derivatisierung mit passendem spin label (maleimide-PROXYL für Thiol, amine-TEMPO für Aldehyde). Zur Kontrolle wird das gleiche Plasmapolymers mit gleicher Lösung ohne spin label behandelt.



In diesem Fall Radikale sind an der Oberfläche gebunden
→ Differenzspektrum

→ Auswertung vom Label groß ist
→ dann können wir die Gruppen ermittelt werden

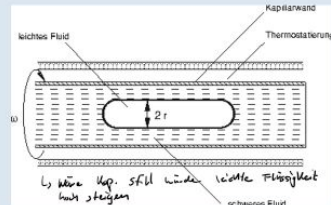
54

--> Differenzspektrum

Spinning-Drop-Methode

Spinning-Drop-Methode

Die Methode eignet sich besonders gut zur Messung von kleinen Grenzflächenspannungen. Ein Tropfen oder eine Blase eines leichteren Fluids wird in den rotierenden Zylinder eines schwereren Fluids eingebracht.



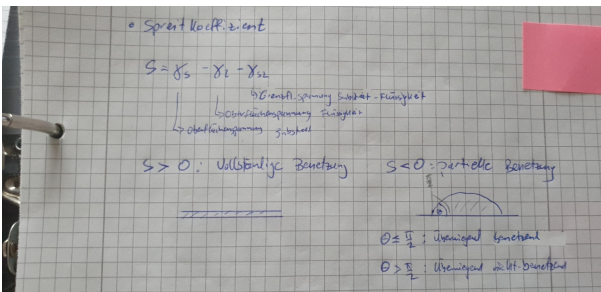
$$\gamma_{21} = K \cdot r^3 \cdot \omega^2 \cdot \rho$$

K : Apparatkonstante
ω : Winkelgeschwindigkeit der Kapillaren
2r : Durchmesser des zylindrischen Tropfens
ρ : Dichteunterschied der beiden Fluide
γ₂₁ : Grenzflächenspannung

15

-für kleine Grenzflächenspannung geeignet

Sprenkoeffizient



Benetzung

$S > 0$: Total Wetting

If the parameter S is positive, the liquid spreads completely in order to lower its surface energy ($\theta_E = 0$). The final outcome is a film of nanoscopic thickness resulting from competition between molecular and capillary force

$S < 0$: Partial Wetting

The drop does not spread but, instead, forms at equilibrium a spherical cap resting on the substrate with a contact angle θ_E . A liquid is said to be "mostly wetting" when $\theta_E \leq \pi/2$, and "mostly non-wetting" when $\theta_E > \pi/2$. Note, however, that $\theta_E = \pi/2$ plays no particularly significant role from a thermodynamical standpoint, in contrast to $\theta_E = 0$, which corresponds to a condition of wetting transition. We will see in chapter 2 that a "mostly wetting" liquid spontaneously invades a capillary, a porous medium, or a sponge.

Sprühtrocknung Abscheiden des Produkts

Verfahren – Abscheiden des Produkts

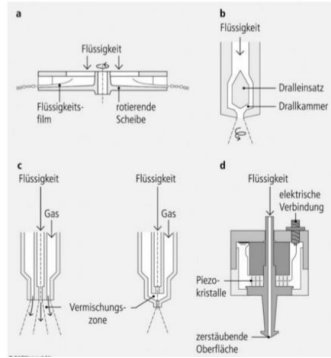
- Abscheiden des Produkts
 - Zyklon – Strömungsabscheidung
 - Filter – Größenausschlussabscheidung
 - Produkt wird in Auffanggefäß geleitet
 - Trocknungsgas wird durch Filter geleitet und gereinigt

⇒ Es kann geschlossener Kreislauf verwendet werden

Sprühtrocknung Düsengeometrie

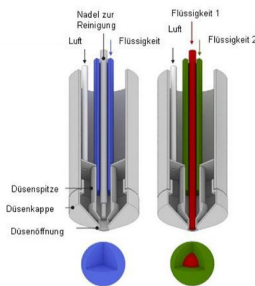
Düsengeometrie

- a Rotationszerstäuber, Scheibe
- b Einstoffdüse
- c Zweistoffdüse
 - I. externe Mischung
 - II. interne Mischung
- d Ultraschalldüse



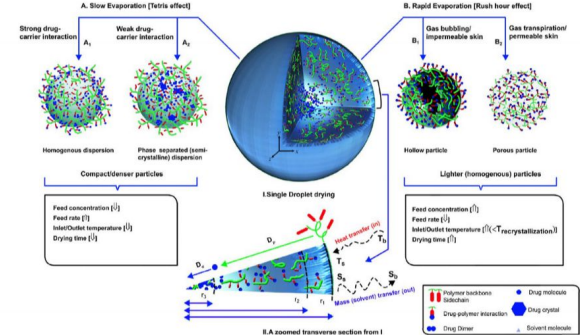
Düsengeometrie

- Zweistoffdüse (links)
 - Fluid und Gas
 - Es entstehen homogene Tropfen
 - Dreistoffdüse (rechts)
 - Zwei Fluide und Gas
 - Es können zweiphasige Tropfen entstehen
 - Nicht mischbare Lösungsmittel verwendbar
- Polymere und Wirkstoffe, die nicht wasserlöslich sind können versprüht werden



Sprühtrocknung Einfluss auf Partikelform

Prozessparameter – Einfluss auf Partikelmorphologie



Sprühtrocknung Prozessparameter und Zusammenhang

Prozessparameter

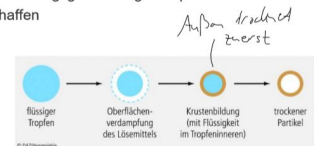
Einstellbare Parameter	Beeinflusste Parameter (abhängig von der Mischung)									
	aspirator rate ↑	air humidity ↑	inlet temperature ↑	spray air flow ↑	feed rate ↑	solvent instead of water ↑	concentration ↑	outlet temperature ↑	particle size ↑	final humidity of product ↑
outlet temperature	↑↑ less heat losses based on total inlet of energy	↑ more energy stored in humidity	↑↑↑ direct proportion	↓ more cool air to be heated up	↑ more solvent to be evaporated	↑↑ less heat of energy of solvent	↑↑ less water to be evaporated	↑↑↑ less heat losses based on total inlet of energy	↑↑↑ less heat losses based on total inlet of energy	↑↑↑ less heat losses based on total inlet of energy
particle size	-	-	-	↓↓↓ more energy for fluid dispersion	(↑) more fluid to disperse	(↓) less surface tension	↑↑↑ more remaining product	↑↑↑ less heat losses based on total inlet of energy	↑↑↑ less heat losses based on total inlet of energy	↑↑↑ less heat losses based on total inlet of energy
final humidity of product	↑↑ lower partial pressure of evaporated water	↑↑ higher partial pressure of drying air	↓↓ lower relative humidity in air	-	↑↑ more water leads to higher partial pressure	↓↓↓ no water in feed leads to very dry product	↓ less water evaporated, lower partial pressure	↑↑↑ less heat losses based on total inlet of energy	↑↑↑ less heat losses based on total inlet of energy	↑↑↑ less heat losses based on total inlet of energy
yield	↑↑ better separation rate in cyclone	(↓) more humidity can lead to sticking product	(↑) eventually dryer product prevent sticking	-	(↓) depends on application	↑↑ no hygroscopic behaviour leads to easier drying	↑↑ bigger particles lead to higher separation	↑↑↑ less heat losses based on total inlet of energy	↑↑↑ less heat losses based on total inlet of energy	↑↑↑ less heat losses based on total inlet of energy

Sprühtrocknung Verdampfung des Fluids

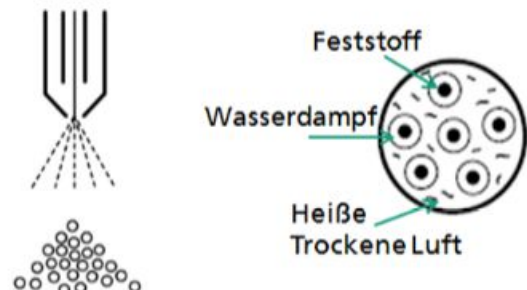
Verfahren – Verdampfung des Fluides

- Verdampfung des Fluides
 - Energie zur Verdampfung wird aus Trocknungsgas (meist Luft oder Stickstoff) übertragen
 - Innige Vermischung des Trocknungsgases mit versprühtem Fluid für bessere Verdampfung
 - Niedere relative Feuchte des Trocknungsgases nötig um optimale Trocknungsbedingungen zu schaffen

- Schnelle Verdampfung
 - Hohle Partikel entstehen
- Langsame Verdampfung
 - Kompakte Partikel entstehen



- Aufgrund der Wasserdampfhülle ist es möglich Proteine und andere thermisch instabile Stoffe per Sprühtrocknung zu trocknen
- Die Wasserdampfhülle bildet eine Schutzschicht, welche das zu trocknende Material vor zu großen thermischen Einflüssen schützt



Stalagmometrie (Tropfen-Volumen-Methode)

Oberflächenspannung bei Tropfenbildung (I)

Stalagmometrie

Messung der statischen Oberflächenspannung
(Anzahl der Tropfen pro Volumen)

Wasser: $Z = 17$ (Tropfen / ml)
 $\gamma = 72,8$ mN/m

$$\text{absolut: } \gamma = \frac{m_{Tr} g}{2\pi r_k f}$$

Ethanol: $Z = 51$ (Tropfen / ml)
 $\gamma = 22,6$ mN/m

$$\text{relativ: } \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\rho_2 Z_1}{\rho_1 Z_2}$$

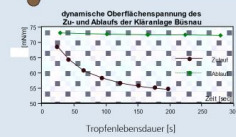
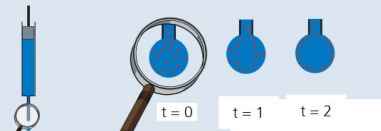
ρ_1, ρ_2 : Dichten der beiden Flüssigkeiten
 Z_1, Z_2 : Anzahl der Tropfen der Eich- und Messflüssigkeit
 γ_1, γ_2 : Oberflächenspannungswerte der Eich- und Messflüssigkeit

Man zählt die Tropfen, die ein definiertes Flüssigkeitsvolumen bildet. Um die γ -Werte zu bestimmen, muss mit der Tropfenzahl einer Eichflüssigkeit verglichen werden.

Oberflächenspannung bei Tropfenbildung (II) (dynamisch)

Tropfen-Volumen-Tensiometrie

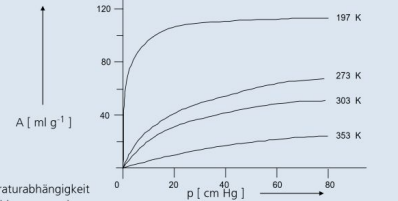
Messung der dynamischen Oberflächenspannung
Tensidadsorption an neuen Oberflächen führt zu zeitabhängiger Oberflächenspannung



30

Temp.abhängigkeit Adsorption

Mit steigender Temperatur nimmt das Adsorptionsvermögen von Feststoffen für Gase ab
A : adsorbierte Menge
p : Druck



Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit

WW sinkt und Sorbat löst sich nicht bei chemisorption!

Thermische Feldemissionskathode (Schottky)

Elektronenmikroskopie

Elektronenquellen

An verbundene

Thermische Feldemissionskathode (Schottky):

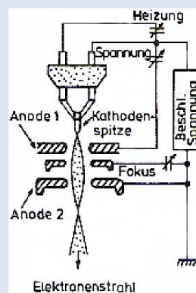
Aufbau wie bei kalter FE, größerer Emissionsradius (1 µm)

Emission durch zusätzliches Aufheizen (1800 K) bei niedrigerer Feldstärke (0,34 · 10⁷ V/cm), da geringere Austrittsarbeit durch Bedampfung mit ZrO an der W-Spitze

Hoher Richtstrahlwert und geringe Energiebreite (wie bei kalter FE)

zusätzlich aber auch

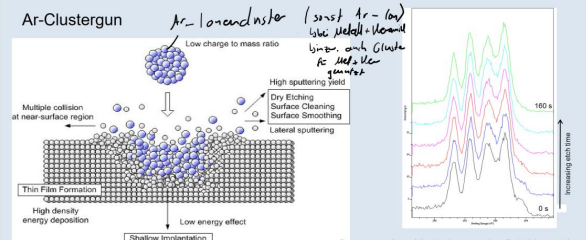
deutlich höherer und stabiler Strahlstrom



Tiefenprofil mit Ar-Ionen-Cluster

Herkömmlich-->einzelne Ar-Ionen
Hier-->Cluster für z.B. Kunststoff
inzwischen auch mit kleineren Clustern für Metall und Keramik

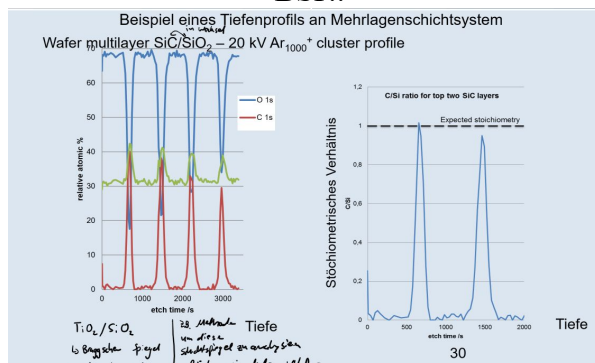
Tiefenprofile mittels Ar-Ionen-Cluster (bis zu 5000 Ionen pro Paket)



↳ für Polymer

Zusammensetzung ändert sich nicht mit der Zeit bzw. Tiefe zeigt diagramm

BSP.:



TiO₂/SiO₂
↳ Bsp. für Tiefenprofil
↳ Tiefenprofil zeigt die Zusammensetzung

In moderneren (meisten) Geräten verbaut

Wiso schlechtes Smiley

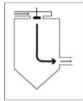
Trocknungsgas Sprühtrocknung

Verfahren – Mischung mit Trocknungsgas

- Verwendung von Luft oder einem Inertgas, meist Stickstoff
 - Inertgas nimmt an keiner Reaktion teil
 - Wird bei leicht entzündlichen Lösungsmitteln verwendet
 - Verhindert explosionsfähige Atmosphäre
↳ der Energieeintrag hoch
- Aufbrechen des Trocknungsgasstromes bei Eintritt in die Trocknungskammer erleichtert die Mischung von Gas und Fluid
 - Beispiel perforierte Platte

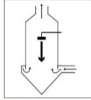
Unterschiedliche Führungen des Trocknungsgases

Gleichstrom



- Für thermisch instabile Stoffe
- Feed wird in Stromrichtung des Trocknungsgases versprüht
- Tropfen treten im feuchtesten Zustand mit heißester Phase in Kontakt

Gegenstrom



- Nur für thermisch stabile Stoffe geeignet
- Feed wird gegen den Trocknungsgasstrom gesprüht
- sehr geringe Restfeuchtigkeiten

Kombination aus Gleich- und Gegenstrom

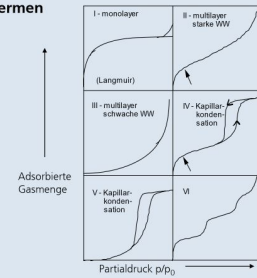


- Vorteile kombiniert
- Produkt wird aufwärts gesprüht und kommt nur kurz in die heiße Zone
- Durch Schwerkraft fällt es in die kühlere Zone

Typen von Adsorptionsisothermen nach Gregg/Sing

Typen von Adsorptionsisothermen

Die sechs Isothermentypen Nach Gregg/Sing



gute Hysterese! Abhängigkeit mit Kontaktwinkel! Benetzung: poröses Material

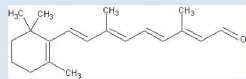
UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektroskopie

Absorbierende Gruppen

↳ man benötigt Molekül mit beweglichen e-Systemen

- Voraussetzung für Absorption:
 - Molekül muss eine chromophore Gruppe tragen.
 - Übergangsmetallkomplexe
 - Biomoleküle
 - Peptidbindungen besitzen einen permanenten Dipol.
 - Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Nucleinbasen, manche Aminosäuren)
 - NADH, FADH₂ als Coenzyme.
 - Retinal: cis-trans-Isomerisierung (all-trans zu 11-cis)



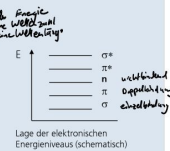
44

Grundsätzlich wartet man überwiegend Erscheinungen der Strahlungsabsorption im Rahmen der UV/Vis-Spektroskopie aus. Im Grund Aufbau strahlt eine Lichtquelle elektromagnetische Strahlung aus, die über einen Strahlengang mit Spiegeln und weiteren Bauelementen (Details weiter unten) durch die Probe / den Analysen geleitet wird und dann auf einen Detektor trifft. Durch Anregung von Elektronen in der Probe ist die Intensität der Strahlung gegenüber dem originalen Primärstrahl in entsprechenden Bereichen geschwächt. Diese Differenz in der Strahlungsintensität wird gegen die jeweilige Wellenlänge, bei der gemessen wurde, aufgetragen und als Spektrum ausgegeben.

anregung durch UV strahlung bestimmter Wellenlänge je Molekül führt zu Elektronenübergang

Adsorption chromophorer Gruppen

Art	Elektronenübergang (Symbol)	λ_{max} [nm]
σ -Elektronen $H_2C=CH_2$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135
Freie Elektronen-paare		
H_2O (O, L, H)	$n \rightarrow \sigma^*$	177
$H_2C=S$ (S, L, H)	$n \rightarrow \sigma^*$	195
$H_2C=Br$	$n \rightarrow \sigma^*$	203
$H_2C=NH_2$	$n \rightarrow \sigma^*$	215
$H_2C=C=O$	$n \rightarrow \sigma^*$	166
$H_2C=C=O$	$n \rightarrow \pi^*$	279
$H_2C-COOC_2H_5$	$n \rightarrow \pi^*$	207
π -Elektronen (isoliert) $H_2C=CH_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	196
$H_2C=CH_2$		



Aus: Latscha, Klein: Analytische Chemie, Springer 1995

Ursache der Hysterese

Pinning der Kontaktlinie infolge von Inhomogenitäten

(Zurückhalten der Grenzfläche an Inhomogenitäten)

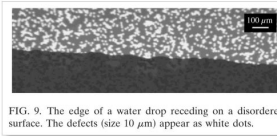


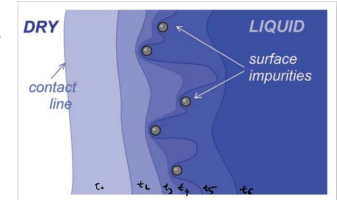
FIG. 9. The edge of a water drop receding on a disordered surface. The defects (size 10 µm) appear as white dots.

Bonn et al. Rev. Mod. Phys. 2009, 81, 739-805.

Bush, MIT OpenCourseWare.

Reale Festkörperoberflächen häufig nicht homogen:

- Strukturiert
- chemisch heterogen
- rau



Elektronenübergänge

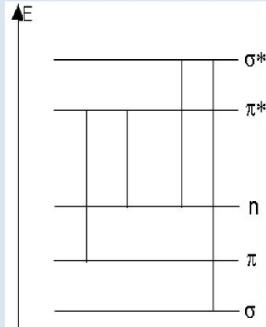
- Im Grundzustand:
- Bindende σ -, π - und bei Heteroatomen nichtbindende n -Orbitale.
- Bei Anregung des Moleküls erfolgt ein Übergang:
- Antibindende σ^* - und π^* -Orbitale.

ABER:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ und $n \rightarrow \sigma^*$ energetisch sehr hochliegend (uninteressant für Spektroskopie von Biomolekülen)

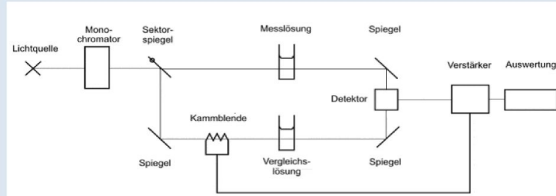
$n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$ treten mit höherer Wahrscheinlichkeit auf

=> Ungesättigte Verbindungen



47

Aufbau eines Zweistrahlenspektrometers



UV-Spektroskopie

Beispiele

Beispiel	ϵ	λ bzw. λ_{max} [nm]	Lösemittel
C=O			
$n \rightarrow \pi^*$			
$n \rightarrow \pi^*$			
$n \rightarrow \pi^*$			
C=C			
$(\pi \rightarrow \pi^*)$			
Aromaten			
$\pi \rightarrow \pi^*$			
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$	900	189	Hexan
O	16000		Hexan
	15		
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	15000	162	Heptan
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	21000	217	Hexan
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	35000	258	Isooctan
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	76000	310	Hexan
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	122000	342	Hexan
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	146000	380	Hexan
Benzol	60000	184	Hexan
	7400	203,5	
	204	254	
Phenol	6200	210,5	Wasser
	1450	270	
Benzoesäure	11600	230	Wasser
	970	273	
Anilin	8600	230	Wasser
	1430	280	
Nitrobenzol	10000	252	Hexan

Aus: Latscha, Klein: Analytische Chemie, Springer 1995

je höher Extinktion Epsilon ("wie gerne wird Energie der Wellenlänge aufgenommen") desto empfindlicher ist Methode für diese Einheiten (z.B. Benzol)

Vergleich IR und Raman

	IR-Spektroskopie	Raman-Spektroskopie
Physikalische Grundlage	Absorption	Streuung
Anregung der Schwingung	Polychromatische Strahlung im IR-Bereich	Monochromatische Strahlung prinzipiell mit jeder beliebigen Anregungswellenlänge
Methoden-Aktivitäts-Kriterium	Änderung des Dipolmoments	Änderung der Polarisierbarkeit
Messung in Wasser	Wasser absorbiert stark im IR	Raman-Streuung von Wasser nicht sehr stark
Bevorzugte Anwendung	Besser für detaillierte Informationen über funkt. Gruppen in Proteinen	Besser für Informationen über Kohlenwasserstoff-Rückgrat (Lipide)

Vergleich Messmethoden zur Oberflächenspannung

Oberflächenspannung: Messmethoden und Anwendungsmöglichkeiten

Methode	Eignung		
	Reine Flüssigkeit	Lösungen Dynamische Phänomene	Flüssig-Flüssig Grenzfläche
Kapillare Steighöhe	Gut, wenn Benetzung reproduzierbar	Ungeeignet	Gut, wenn Benetzung reproduzierbar
Liegender, hängender Tropfen	Sehr gut,	Sehr gut,	Sehr gut, aber aufwendig
Wilhelmy	Sehr gut,	Sehr gut	Ungeeignet
Du Noüy	Gut	Ungeeignet	Gut
Tropfengewicht, Tropfenvolumen	Sehr gut	Gut	Gut
Max. Blasendruck	Gut, aber schwierig	Geeignet	-
Spinning Drop	Sehr gut, falls $\gamma < 10$ mN/m	Gut	Sehr gut, falls $\gamma < 10$ mN/m
Schwingender Strahl	Sehr aufwendig	Sehr schnelle Dynamik	Sehr schnelle Dynamik
Laserkapillarwellen-spektroskopie	Sehr aufwendig, berührungslos	Sehr schnelle Dynamik	Gut, sehr kleine Oberflächenspannung

Vergleich Oberflächenanalysemethoden

Kenndaten der wichtigsten Oberflächenanalysemethoden (1)						
	ESCA	AES	statisch SIMS	dynamisch SIMS	ISS	EDX/WDX
Element-nachweis	alle außer H, He	alle außer H, He	alle (+) Isotope	alle (+) Isotope	alle außer H, He	alle außer H, He (Z > 3 - 9 nur beschränkt)
Verbindungs-nachweis	Shifts Satelliten	(Shifts)	Fragmentation	-	-	-
Nachweisgrenze (Atom-% einer Monolage)	10^{-1}	$10^{-1} - 10^{-2}$	$10^{-1} - 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^{-10}$ bei Abbau mehrere Monolagen	$1 - 10^{-1}$	$1 - 100$
Erfasste Schichtdicke in nm	10	10	erste Monolage	einige 10 wegen Ionen-beschussabbau	erste Atomlage	1000
Quantitative Messungen (Fehler in %)	10 - 30	10 - 30	20 - 1000 (matrix-abhängig)	10 - 100 (bei Sauerstoff-beschuss)	10 - 30	0,1 - 1

	ESCA	AES	statisch SIMS	dynamisch SIMS	ISS	EDX/WDX
Eignung als Mikroanalysen-methode	(nein)	ja	nein (aus Empfindlichkeitsgründen)	ja	beschränkt	ja
Lateralaufl. in μm	(mit Spezialanordnung 10)	< 0,1		1	(30 bei Ionen-beschussabbau)	1
Messung von Isotopen	uneingeschränkt		Aufladungskompensation			Aufbringen von dünnen, leitfähigen Schichten
Veränderung der Oberfläche	sehr selten	selten elektr. ind. Effekte	vernachlässigbar	Abbau	vernachlässigbar	selten elektronen-induz. Effekte

Vergleich Physisorption und Chemisorption

Physisorption (schwach)

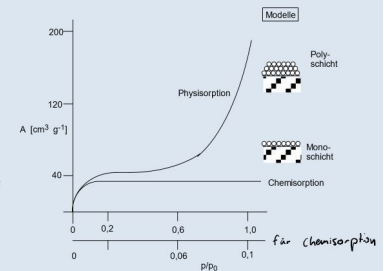
- Bindung über van der Waals-Kräfte
- Die Adsorptionseenthalpie nimmt Größenordnungen von $\Delta H_1 < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ an
- Nur bei Temperaturen unter dem Siedepunkt des Adsorptivs sind starke Adsorptionseigenschaften zu beobachten
- Adsorbierte Menge nimmt mit steigendem Druck zu
- Die Eigenschaft des Adsorbens ist für die Adsorption stark einflussnehmend
- Aktivierungsenergie ist im Vergleich zur Chemisorption gering
- Gasadsorption erfolgt unter Polyschichtbildung

Chemisorption (stark)

- Bindung über chemische Bindungen
- Die Enthalpieänderung entspricht der einer chemischen Reaktion: $\Delta H_2 > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Auch bei höheren Temperaturen treten Chemisorptionen auf
- Keine ausgeprägte Druckabhängigkeit der Chemisorptionsreaktion feststellbar
- Es erfolgt eine spezifische chemische Bindung zwischen Festkörperoberfläche und dem Gas
- Aktivierungsenergie der Oberflächenverbindung entspricht der Dissoziationsenergie chemischer Verbindungen
- Reaktion läuft meist nur in einer Schicht ab; ausgenommen sind Oxidschichtbildungen

Adsorptionsisothermen für Physisorption und Chemisorption

Beispiele für den unterschiedlichen Verlauf der Adsorptionsisothermen im Fall der Physisorption (N_2 an Silicagel bei $T = 78 \text{ K}$) und der Chemisorption (O_2 an Holzkohle bei $T = 150 \text{ K}$).



Chemisorption führt zur Monoschicht, Physisorption baut Polyschichten auf. Die Druckskala für Sauerstoff wurde auf das Zehnfache gedehnt (Bereich 0 bis 0,1).

Vergleich additiver/klassische Fertigung

Additive Fertigung	Klassische/subtraktive Fertigung
„bottom up“	„top down“
Zielobjekt wird gedanklich in kleinere Einheiten aufgeteilt, die über eine bestimmte Methode einzeln aufgebaut werden und schließlich zusammengefügt das Zielobjekt ergeben	Zielobjekt wird aus einem größeren Objekt durch Entfernen von überschüssigem Material herausgebildet, ggf. auch mit Umweg über Gußform
Oft eingeschränkte Materialauswahl	Oft große Materialauswahl
Prinzipiell jede Objektgeometrie in einem Schritt realisierbar (mit Limitation der verwendeten Methode, z.B. in der räumlichen Auflösung)	In einem Schritt erreichbare Objektgeometrie häufig eingeschränkt (aber häufig unproblematisch)
Eigenschafts-/Materialgradienten häufig in einem Schritt möglich (je nach Methode)	Eigenschafts-/Materialgradienten erfordern mehrere Schritte

Vergleich der Kathoden

Elektronenmikroskopie

Vergleich der Elektronenquellen

Kathode	Wolfram	LaB ₆	Kalte FE	Thermische FE
Betriebstemperatur [K]	2 800	1 900	300	1 800
Kathodenradius [nm]	60 000	10 000	< 100	< 1 000
Austrittsarbeit [eV]	4,5	2,7	4,5	2,8
Emissionsstrom [μA]	200	80	5	200
Energiebreite [eV]	1-2	0,5-1	0,3-0,7	0,35-0,7
Max. Probenstrom [nA]	200	80	5	200
Strahlstromstabilität [%/h]	0,1	0,2	5	< 0,5
Betriebsvakuum [hPa]	< 10^{-5}	< 10^{-6}	< 10^{-10}	< 10^{-8}
Lebensdauer [h]	40-100	1 000	2 000	2 000

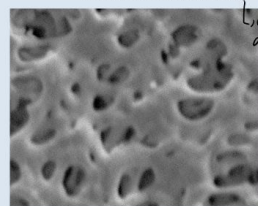
- niedrige Temp. gut gegen Verschleiß
- Energiebreite ist niedrige Differenz besser
- Vakuum ist Preisbestimmend

Vgl:

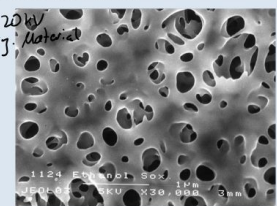
Elektronenmikroskopie

Vergleich der Bildqualität zweier Elektronenquellen

Oberfläche einer PSEU Membran
Beschleunigungsspannung: 5 KV; Vergrößerung 30 000fach



Wolframkathode



(kalte) Feldemissionskathode

Beschreibt auch Entwicklung von 50er bis 80er

Verlauf von Adsorptionsisothermen (Langmuir)

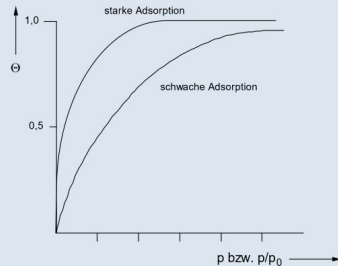
Verlauf von Adsorptionsisothermen

Adsorptionsisothermen: Adsorbierte Menge in Abhängigkeit des Druckes bei konstanter Temperatur.

Prinzipieller Verlauf der Adsorptionsisotherme vom Langmuir-Typ im Fall der starken und schwachen Adsorption.

Die Drücke p bzw. p/p_0 sind ein Konzentrationsmaß des Gases, welches adsorbiert wird. Θ ist der Bedeckungsgrad an der Oberfläche und gibt an, welcher prozentuale Anteil der Festkörperoberfläche mit Gasmolekülen bedeckt ist.

$\Theta = 1$ bedeutet vollständige Bedeckung der Festkörperoberfläche in Form einer Monoschicht.



Volmer-Isotherme

Volmer-Isotherme
Monomolekulare Adsorption,
Berücksichtigung des Eigenplatzbedarfs des Adsorbats

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp\left(-\frac{\Theta}{1 - \Theta}\right) = bc$$

bzw.

$$p = b \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp\left(-\frac{\Theta}{1 - \Theta}\right)$$

Θ : Bedeckungsgrad
 b : Adsorptionskoeffizient
 p : Druck
 c : Volumenkonzentration

Vorteile/Nachteile Sprühtrocknung

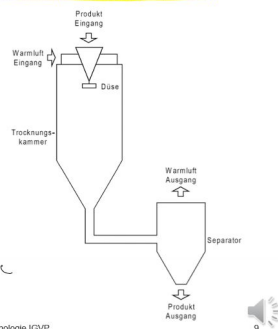
• **Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen werden in pulverförmiges Produkt umgewandelt**

• **Vorteile**

- Einstufiges Verfahren
- Kontinuierlicher Prozess
- Schonende Trocknung
- Sehr kurze Trocknungszeit
- Gleichmäßiges Produkt

• **Nachteile**

- Teure Anschaffung
- Hoher Platzbedarf
- Geringer Wirkungsgrad *viel Energie*



Bildquelle:
https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-54042-8_9

Universität Stuttgart – Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie IGVP

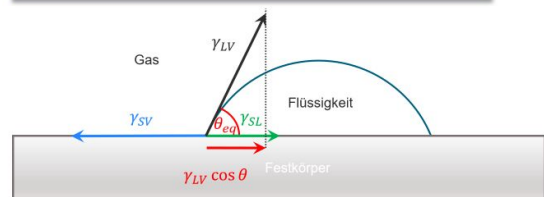
Was beschreibt Kontaktwinkel am liegenden Tropfen bisher

Kontaktwinkel (liegender Tropfen)

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_{eq} \quad \text{Young'sche Gleichung (1805)}$$

Beschreibt das System im thermodynamischen Gleichgewicht:

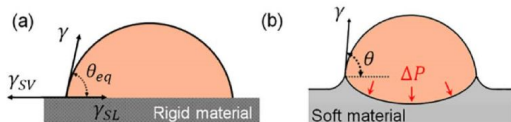
→ Idealer Zustand: Ideale Grenzflächen, keine Dynamik, statische Situation



molekular Glatt, nur eine Substanz

Weiche Substrate

„Weiche“ Substrate



andere Ansätze

Welche Kräfte halten Moleküle zusammen

Welche Kräfte halten Atome/Moleküle zusammen ?

1) **London-Kräfte (Dispersionswechselwirkungen)**

WW zwischen induzierten Dipolen als Folge der thermischen Schwankung



unpolar

2) **Debye-Kräfte (Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkungen)**



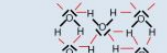
polar

3) **Keesom-Kräfte (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen)**



polar gerichtet

4) **Wasserstoffbrückenbindungen**



gerichtet

5) **Coulomb-Kräfte (zwischen geladenen Teilchen)**



gerichtet

Wenzel-Gleichung für topographisch raue Oberflächen

$$\cos \theta_{\text{beobachtet}} = R \cos \theta_{\text{theoretisch}}$$

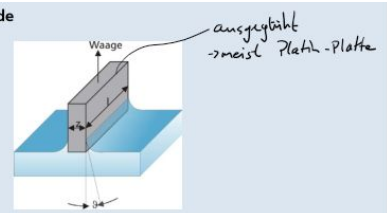
Rauigkeitsfaktor R

$$R > 1$$

Wilhelmy-Platten-Methode

Wilhelmy-Platten-Methode

Aufgesetzte dünne Platte (oder ein zylindrischer Stab) auf die Oberfläche einer Flüssigkeit



$$G = 2(l+z) \cdot \gamma \cdot \cos \theta$$

G : Gewicht der Flüssigkeitslamelle
 θ : Randwinkel
 γ : Oberflächenspannung

Wolframhaarnadelkathode

Elektronenmikroskopie

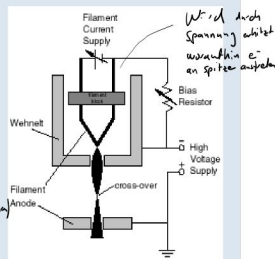
Elektronenquellen

Wolframhaarnadelkathode:

Thermische Emission von Elektronen durch direkte Heizung (2800 K) des W-Drahtes

Wehneltzylinder mit negativer Vorspannung wirkt als elektrostatische Linse, Bündelung der Elektronen im crossover, weitere Beschleunigung durch angelegte HV

- 😊 hoher und sehr stabiler Strahlstrom, gut für analytische Methoden (EDX, WDX)
- 😊 kostengünstig
- 😊 kein UHV nötig
- 😊 mit Strahlverkleinerung deutliche Verschlechterung des Signal/Rauschverhältnis



Vor allem zu Beginn der Elektronenmikroskopie in Benutzung

Young'sche Gleichung (Kontaktwinkel)

Kontaktwinkel

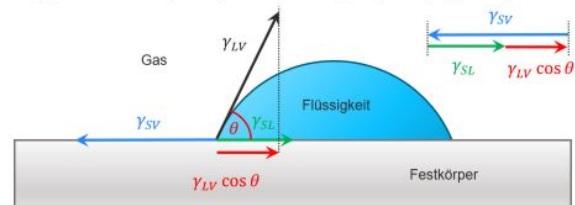
$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Young'sche Gleichung (1805)}$$

mit:

γ_{SV} ≡ Grenzflächenspannung Festkörper/Gas (solid/vapor) [mN m⁻¹]

γ_{LV} ≡ Grenzflächenspannung Flüssigkeit/Gas (liquid/vapor) [mN m⁻¹]

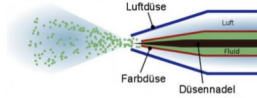
γ_{SL} ≡ Grenzflächenspannung Festkörper/Flüssigkeit (solid/liquid) [mN m⁻¹]



Zerstäubung Sprühtrocknung

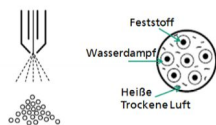
Verfahren - Zerstäubung

- Fluid wird bei Austritt aus der Düse in viele kleine Tropfen zerstäubt
- Hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen (Kugel)
- Verschiedene Zerstäubungsarten abhängig von der Düse
- Energieeintrag
 - Zentrifugalenergie
 - Druck
 - Vibrationsenergie
 - kinetische Energie
- je größer der Energieeintrag, desto kleiner die Tropfen



Verfahren – Oberflächenvergrößerung bei der Zerstäubung

- Bsp
- 100 mL einer Lösung werden versprüht
 - ca. $8 \times 10^8 = 800.000.000$ identische Tropfen von ca. $25 \mu\text{m}$ entstehen
 - Diese repräsentieren zusammen eine Oberfläche von ca. 12 m^2

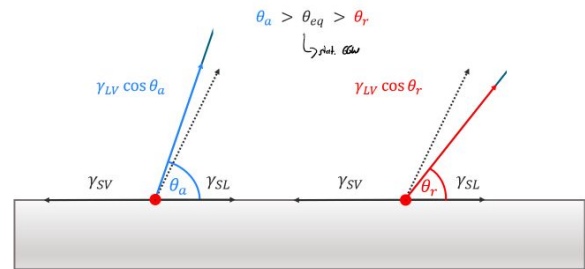


Tab. 1: Sprühtrocknung: Zusammenhang zwischen Tropfengröße (Radius) und Grenzoberfläche von 1 Liter versprühter Flüssigkeit mit der ungefähren Trocknungszeit eines Tropfens (nach Stahl 1983)

Radius	Oberfläche	Trocknungszeit
$1 \mu\text{m}$	6000 m^2	$0,0001 \text{ s}$
$10 \mu\text{m}$	600 m^2	$0,01 \text{ s}$
$100 \mu\text{m}$	60 m^2	$1,0 \text{ s}$
$1000 \mu\text{m}$	6 m^2	100 s

Zwei verschiedene Kontaktwinkel

Zwei unterschiedliche Kontaktwinkel sind zu beobachten



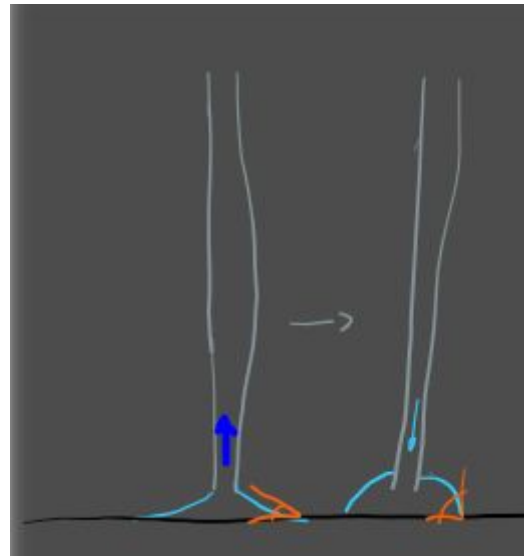
θ_a : fortschreitender KW (advancing)

↳ Tropfenvergrößerung

θ_r : rückziehender KW (receding)

↳ Tropfenverkleinerung

Kontaktlinie in Blattebene



Kontaktwinkelhysterese $\Delta \theta$

$$\Delta \theta = \theta_a - \theta_r$$

