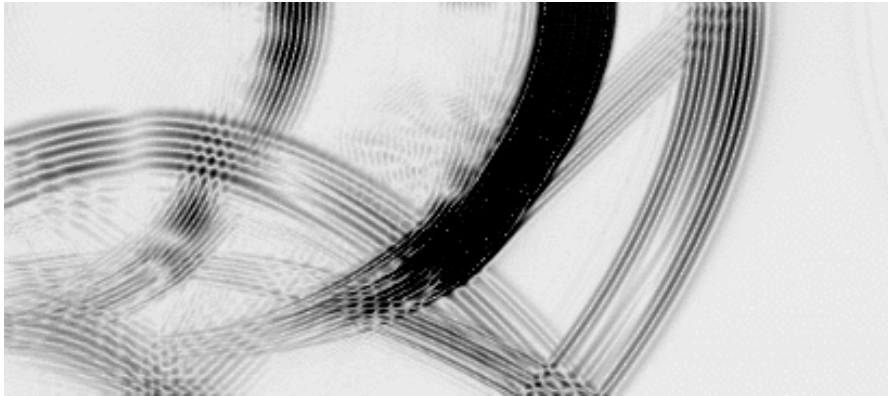


Oberflächenakustisch induzierte Fluidsensorik sowie gezielte Störungen von hydrodynamischen Systemen



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

eingereicht an der Mathematisch- Naturwissenschaftlich- Technischen
Fakultät der Universität Augsburg

von **Andreas Hefe**

Augsburg, August 2021

Erstgutachter:
Zweitgutachter:

Prof. Dr. Achim Wixforth
Prof. Dr. Helmut Karl

Tag der mündlichen Prüfung:

03. November 2021

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	1
2	Akustik in Festkörpern	2
2.1	Kontinuumsmechanik in unendlich ausgedehnten Festkörpern	2
2.2	Grundlagen der akustischen Oberflächenwellen	4
2.3	SAW Substrat und Kristallschnitt	6
2.4	Erzeugung und Detektion der Oberflächenwellen	7
3	Hydrodynamische und fluidakustische Grundlagen	10
3.1	Die Grundgleichungen der Akustik in Fluiden	10
3.2	Schallwellen an Grenzflächen	11
3.3	Grundlagen des akustischen Streamings	12
3.4	Akustische Dämpfungskonstante und Dämpfungslänge	12
3.5	Strömungstypen und Reynoldszahl	15
3.6	Strömung zwischen unendlich ausgedehnten parallelen Wänden . . .	16
3.7	Strömung in einem Rechteckkanal	17
4	Aufbau einer (U)HPLC	19
5	SAW Sensorik an Fluid-Festkörper Grenzschichten	22
5.1	SAW induzierte Volumenflussmessungen verschiedener Fluide und Fluidmischungen	24
5.1.1	Reversibilität der SAW induzierten Druckwelle	24
5.1.2	Aufbau der Fluidzelle	26
5.1.3	Berechnung der möglichen IDT Positionen und Ausdehnung	29
5.1.4	Herleitung des Flusssignals	32
5.1.5	Messtechnik zur SAW induzierten Volumenflussmessung . . .	35
5.2	Experimentelle Auswertung	39
5.2.1	Einseitige Phasenmessung	39
5.2.2	Dämpfung als Funktion von Fluidmischungen	40
5.2.3	Druckabhängigkeit und Kanalgeometrievariation	43
5.2.4	Erste Messungen und Verbesserung des Phasendifferenzsi- gnals durch die Kompensation symmetrischer Effekte 1. und 2. Ordnung	44
5.2.5	Auswertung des fluidabhängigen Phasensignals	46
5.2.6	Gestört laminare Strömungen	51
5.2.7	Erweiterung des Dynamikbereiches der Messung	52
5.2.8	Fehlerbetrachtungen der Phasendifferenzmessungen	57
5.2.9	Dielektrische Analyse des Systems	58

5.2.10	Experimentelle Extraktion des Flusssignals	61
5.3	Validierung der Flussmessung mittels kombinierter FEM Simulation	64
5.3.1	Simulationsarchitektur	64
5.3.2	Validierung der Simulationsumgebung	66
5.3.3	Nachweis der Fluidunabhängigkeit mittels Simulation und Berechnung	68
6	Berechnungen und Simulationen zu SAW induziertem Mischen in einer Hochdruck Pumpenbohrung	72
6.1	Druckabhängigkeit der akustischen Dämpfungslänge	73
6.2	Streamingsoptimierung durch eine 2D-Simulation	75
6.2.1	Grundlegende theoretische Beschreibung der Simulationsme- thodik	76
6.2.2	Optimierungssimulationen in einem geschlossenen Behältnis	77
6.2.3	Akustische Transmission durch Titan	80
6.2.4	Variationen des Einkoppelbereichs der SAW	81
6.2.5	Überlegungen zur SAW-Chip Ankopplung	84
7	Mischen experimentell	88
7.1	Wellenwiderstand und Impulse Response Modell	88
7.1.1	Wellenwiderstand	89
7.1.2	Anpassung der IDTs	90
7.2	Vorversuche und Optimierung des Klebprozesses	91
7.2.1	Schalltransmission durch Edelstahl in einen geschlossenen Glasbehälter	92
7.3	Simulation einer HPLC Pumpe	93
7.3.1	Simulationsanwendung: Eigenmischleistung der Förderkol- benpumpe	94
7.4	Modifikation eines Pumpenkopfes mit einem SAW-Chip	98
7.5	Laterale Position der SAW Chips am Pumpenkopf	98
7.6	Vorversuch: Beobachtungen zu Mischen an der offenen Pumpenbohrung	101
7.7	SAW induziertes Mischen eines zweiphasigen seriellen verdünnten Fluids mit Wasser	101
7.8	Mischen im geschlossenen Pumpenkopf unter realen Bedingungen	108
8	Simulation der Detektion eines 2D-Tropfens	110
8.1	Analytische Abschätzung des Signals	110
8.2	Simulation	113
8.3	Zusammenfassung der zweidimensionalen Betrachtungen und mögli- che weitere Vorgehensweisen	116

9 Methoden und Berechnungen	117
9.1 Herstellung eines SAW Chips	117
9.1.1 Spincoating und Prebake	117
9.1.2 Lithographie, Postbake und Entwicklung	117
9.1.3 Metallbedampfung und Lift off	117
9.2 UV-VIS Spektroskopie	118
9.3 Abweichung des Flusssignals bei Schallgeschwindigkeitsvariatonen mit zwei IDTs	119
10 Zusammenfassung und Ausblick	121
Literatur	130

Abbildungsverzeichnis

1	Grundstruktur IDT	4
2	Rayleighwellen	5
3	Schnittwinkel	7
4	Elektrisches Feld SAW	7
5	Strömungsprofil im Rechteckkanal	14
6	Laminare und turbulente Strömung	15
7	Strömungsprofil zwischen zwei unendlich ausgedehnten Platten . . .	16
8	Strömungsprofil im Rechteckkanal	18
9	Prinzipdarstellung einer HPLC	20
10	Schematische Darstellung der Pumpe	20
11	Schematische Darstellung der Abklinglänge	24
12	Versuch zur Wiedereinkopplung der SAW	25
13	Variable Deckplatte	26
14	Flusszellenaufbau	27
15	GND und Potential der Simulation	28
16	Darstellung zur Berechnung der IDT Position und Ausdehnung . . .	29
17	Akustische Leistungen der IDT Anordnung	31
18	Prinzip der Messung	35
19	S ₂₁	37
20	Einseitige Phasenmessung	40
21	Dämpfungsverhalten von Alkoholmischungen	41
22	Phasendifferenz Kanalvariation	43
23	Abhängigkeit Phasendifferenzsignal vom Innendruck der Messzelle .	44
24	Phasendifferenzmessung Vergleich (ohne und mit digitalem Filter) .	47
25	Einphasen Flussmessung I	48
26	Phasendifferenz verschiedener ACN-Wasser Mischungen	50
27	Reynoldszahlen verschiedener Flüsse und Fluide	53
28	Flusszelle mit Flussteiler	54
29	Dynamikerweiterung mittels eines Flussteilers	55
30	Einphasen Flussmessung II	56
31	Lineare Anpassungen der Phasendifferenzmessung	57
33	Einfaches Ersatzschaltbild der Flüssigkeit auf dem Piezoelektrischen Substrat. [1]	58
32	Fehlerbetrachtungen	59
34	Flüssigkeitsimpedanz gegen genormten Fehler	60
35	Phasendifferenz Kanalvariation	62
36	Mehrphasen Flussmessung	63
37	Architektur Simulation	64
38	Simulationsausschnitte	67

39	Antwortsignal auf gepulste Anregung	68
40	Phasenversatz als Funktion des Flusses	69
41	Schallgeschwindigkeitsvariation Simulation	70
42	Variation der Propagationszeit	71
43	Grundlegende Darstellung des extern getriebenen Mischens mit SAW	73
44	Abklinglänge bei variablem Druck	75
45	Exemplarisches Simulationsergebnis Streaming 2D	78
46	Ergebnis variabler Frequenzen Streamingsimulation 2D (Akustik) .	79
47	Ergebnis variabler Frequenzen Streamingsimulation 2D (CFD) . . .	80
48	Plot der mittleren Strömungsgeschwindigkeit als Funktion der SAW Frequenz	81
49	Akustische Kopplung durch Titan	82
50	Funktion der Simulation	83
51	Streaminggeschwindigkeit als Funktion des Bohrungswinkels	85
52	Schermodulus als Funktion der Frequenz	86
53	Ersatzschaltbild eines IDTs [2]	89
54	S11 Messung (logarithmische Amplitude) eines angepassten IDTs .	91
55	GND und Potential der Simulation	92
56	Streaming durch Metall im Glasbehälter	93
57	Simulation des Förderkolbens einer UHPLC VF-P20 Pumpe	96
58	Simulation Eigenmischleistung Förderkolben	97
59	Pumpenkopf mit SAW Chips	99
60	Abschätzung der Mischeffizienz mit variabler SAW Chip Postion entlang der Pumpenachse	100
61	GND und Potential der Simulation	102
62	UV Absorptionsspektrum von Aceton	103
63	Vergleich der Signalverzögerung mit statischen Mischern	104
64	Pumpenkopf mit SAW Chips	106
65	Quantitativer Mischperformancevergleich verschiedener bei Flussge- schwindigkeitsvariation	107
66	Vermischen von Acetonitril mit Wasser	109
67	Schematische Darstellung der 2D-Tropfenverdunstung	111
68	Ergebnisse Tropfensimulation	114
69	Tropfenverdunstung experimentell	115
70	Ergebnisse Tropfensimulation 2	115
71	Prinzip Diodenarray Detektor	118
72	Störungsrechnung Flussignal	119

Tabellenverzeichnis

1	Materialeigenschaften	6
2	Signal Routingtabelle	36
3	Schallgeschwindigkeiten ausgewählter Fluide	39
4	Optimierung der Kantanlage eines SAW-Chips	84

1 Abstract

Wenn man sich mit einem wissenschaftlich interessierten Laien über die Grenzen der Wissenschaft oder der menschlichen Erkenntnis unterhält, dann führt das Gespräch oft zu den populärwissenschaftlich bekannten Superlativen. Hier sei etwa ein Schwarzes Loch oder vielleicht auch die Entwicklung der Quantencomputer genannt. Das ist absolut nachvollziehbar, denn wer ist nicht gebannt von der Vorstellung der extremen Eigenschaften eines derart exotischen Objekts bzw. einer derart exotischen Technologie und deren physikalischen Eigenschaften abseits der Intuition? Es gibt jedoch auch viele Abschnitte im Grenzgebiet unseres Wissens, die weniger populär und auf den ersten Blick vielleicht auch weniger spannend erscheinen. Doch bei der genaueren Betrachtung von vermeintlich Langweiligem oder Unrelevantem, kann sich eine ganz neue und hochspannende Welt auftun. Nimmt man sich zum Beispiel eine Lupe und beobachtet kleine Insekten auf einer Wiese, so wird man mit etwas physikalischem Background schnell erkennen, dass sich die Auswirkungen der physikalischen Gesetze für Lebewesen, die deutlich kleiner sind als wir, signifikant unterscheiden. So kann die Oberflächenspannung eines Tropfens dazu führen, dass ein Insekt in diesen hinein gesogen wird und dadurch ertrinkt, wäre da nicht die stark hydrophobe Eigenschaft seiner Oberfläche, wodurch es davon meist verschont bleibt. Zu erwähnen ist auch die Schwerkraft, die für Kleinstlebewesen nicht mehr vorhanden zu sein scheint, weil die viskosen Kräfte sogar von Luft bei diesen kleinen Maßstäben die Schwerkraft oder generell die Trägheitskraft deutlich überwiegt. In der Mikrofluidik führen vergleichbare physikalische Eigenschaften dann beispielsweise dazu, dass man für einfache Versuche nicht einmal einen Kanal zur Fluideingrenzung benötigt, da kleinste Wassermengen aufgrund der Oberflächenspannung in einem Tropfen organisiert bleiben. Zudem neigen Flüssigkeiten in einer mikrofluidischen Umgebung zu einem stationären - also laminaren - Strömungsverhalten. Das kann Vorteile haben, kann aber auch zu Problemen beim Umgang mit diesen Flüssigkeiten führen. In dieser Arbeit werden sensorische und aktorische Versuche mit akustischen Oberflächenwellen an und mit Fluiden durchgeführt. Dabei werden mit Hilfe von hochfrequenter Wechselspannung und oberflächenakustischen Wandlern in einem Hochdruckpumpenkopf Flüssigkeiten an schwer zugänglichen Stellen effizient und schnell vermischt. Außerdem wird die selbe Form der akustischen Welle dazu verwendet, um die Bewegung von Flüssigkeiten mit einem zeitlichen Fehler im Femtosekundenbereich zu erfassen, ohne dabei das Fluidsystem zu stören. Es werden also zwei identische Technologien für zwei praktisch gegensätzliche Anwendungen verwendet, wobei der erwünschte Effekt der jeweils einen Anwendung, der unerwünschte der jeweils anderen Anwendung ist. Das scheint sich auf den ersten Blick auszuschließen, ist aber, wie diese Arbeit zeigen wird, durchaus möglich.

2 Akustik in Festkörpern

Die akustischen Vorgänge auf der Oberfläche eines **S**urface **A**coustic **W**aves (SAW)-Chips sind ein Spezialfall der Festkörperakustik. Daher werden in diesem Abschnitt vorerst die zugrunde liegenden Gleichungen behandelt, soweit das für diese Arbeit relevant ist. Der Abschnitt orientiert sich unter anderem an [3], [4] und [5]. Diese Werke sind bei Bedarf an weiterführendem Verständnis der Akustik ein adäquates Nachschlagewerk.

2.1 Kontinuumsmechanik in unendlich ausgedehnten Festkörpern

Einige Abschnitte des Grundlagenteils dieser Arbeit wurden aus meiner eigenen Masterarbeit [6] übernommen. Bei Gleichungen mit paarweisen Indizes gilt im Folgenden die Einsteinsche Summenkonvention. Wird ein in Betrag und Richtung beliebiger aber fester Kraftvektor \vec{F} an einen elastischen Festkörper gelegt, so erfährt das Volumenelement dV , das sich im Bereich der Kraftwirkung befindet, eine Verzerrung. Das bedeutet, dass der zeitlich konstante Ortsvektor eines Gitterpunktes \vec{r} innerhalb des infinitesimalen Bereichs der Kraftwirkung allgemein in verschiedene Raumrichtungen um $\vec{r}'(t) = \vec{r} + \vec{u}(t)$ reversibel verschoben werden kann. Die lineare verallgemeinerte Deformation als Funktion der Orte lässt sich mit dem Deformationstensor unter Vernachlässigung von Termen größer gleich zweiter Ordnung beschreiben:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \mathcal{O}(u'^2). \quad (1)$$

Werden nur kleine Deformationen zugelassen ergibt sich das Hook'sche Gesetz zu:

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl}. \quad (2)$$

Wobei T_{ij} dem Spannungstensor und c_{ijkl} den Elementen des Elastizitätstensors entsprechen. Wird einem Material Piezoelektrizität zugesprochen, so unterliegt es bei Verformung einer zusätzlichen Versteifung. Die zusätzliche Versteifung ist auf das elektromagnetische Feld zurückzuführen, das sich aufgrund der Ladungstrennung bei Deformation ergibt. Die Einwirkung des elektrischen Feldes auf die Deformation des Festkörpers ist entsprechend ebenfalls reversibel, so dass eine Deformation ein elektrisches Feld in einem piezoelektrischen Festkörper bewirkt. Daraus resultieren die Ausdrücke

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} - p_{kij} E_k \quad (3)$$

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j + p_{ijk} S_{jk}. \quad (4)$$

\vec{D} ist die dielektrische Verschiebung, p_{ijk} der piezoelektrische und ϵ_{ij} der dielektrische Tensor. Da wir an einer anschaulichen Lösung interessiert sind und auch die hier betrachteten akustischen Wellen in einem begrenzten Bereich als ebene Wellen beschreibbar sind, bietet es sich im weiteren an, nur die Elemente der Tensoren zu betrachten, welche die Ausbreitung der Wellen in x-Richtung beschreiben. Daraus ergibt sich folgende Wellengleichung:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \left(c + \frac{p^2}{\epsilon} \right) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0. \quad (5)$$

Hierbei sind c , p und ϵ jeweils die entsprechenden Elemente der Tensoren und ρ die Dichte des Mediums. Abhängig davon, in welche Richtung man die Auslenkung u zulässt, ist diese Wellengleichung beispielsweise durch eine transversale oder longitudinale ebenen Welle der Form $A \exp(ik(vt - x))$ lösbar. v ist die Phasengeschwindigkeit der Welle und $k = 2\pi/\lambda$ deren Wellenvektor. Weil diese Form der Welle in x-Richtung dispersionsfrei ist, gilt zudem: $\omega = vk$. Das Quadrat der Geschwindigkeit v ergibt sich zu:

$$v^2 = \frac{c}{\rho} \left(1 + \frac{p^2}{\epsilon c} \right) = \frac{c}{\rho} (1 + K^2). \quad (6)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die piezoelektrische Eigenschaft des Kristalls zu einer Zunahme der Phasengeschwindigkeit führt. Hierbei wird $\frac{p^2}{\epsilon c}$ als K^2 definiert. Wobei K als elektromechanischer Koppelkoeffizient bezeichnet wird. Der Koppelkoeffizient liefert also eine Aussage über die zusätzliche Versteifung des Materials. Außerdem ist er Indikator für die Kopplung der elektromagnetischen an die mechanische Welle. Da K^2 im Allgemeinen klein im Vergleich zu c/ρ ist, entwickeln wir $v = \sqrt{\frac{c}{\rho}(1 + K^2)}$ nach K^2 und erhalten:

$$v = v_0 + (v_0/2) K^2 + \mathcal{O}(K^4). \quad (7)$$

Hier ist v_0 die Geschwindigkeit der Welle ohne Piezoelektrizität ($p = 0$). Werden alle Terme ab 2. Ordnung vernachlässigt ergibt sich:

$$\frac{v - v_0}{v_0} = \frac{\Delta v}{v_0} = \frac{K^2}{2}. \quad (8)$$

2.2 Grundlagen der akustischen Oberflächenwellen

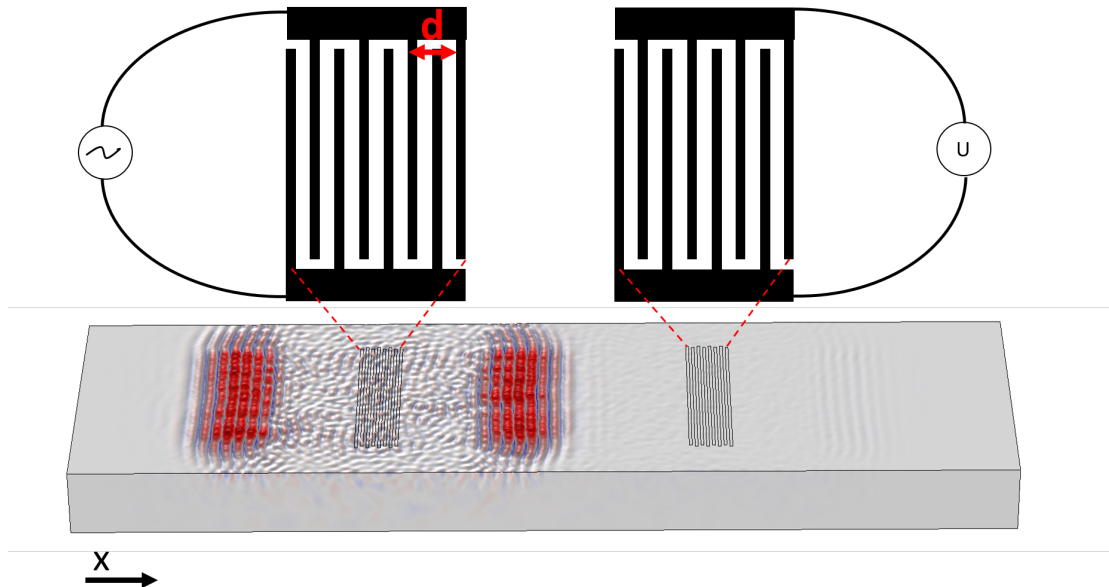


Abbildung 1: Simulation und Prinzip der einfachsten Form des SAW-Chips mit Sende- und Empfangs-IDT auf einem piezoelektrischen Kristall (hier 128° YX-LiNbO₃). Der linke IDT ist der Sender und der rechte der Empfänger. Der Bereich auf der Oberfläche zwischen der Sende- und Empfangs-IDT-Struktur wird als Delayline bezeichnet. Die Periodizität des IDTs ist d . Im Simulationsbild ist die bidirektionale Charakteristik eines IDTs aufgrund einer gepulsten hochfrequenten Anregung durch die zwei gegenläufigen SAW-Wellenpakete gut zu erkennen. Außerdem kann man rechts neben dem Empfangs IDT ein durch Übersprechen erzeugtes Signal erkennen.

Die bisherigen Gleichungen gelten ganz allgemein für einen unendlich ausgedehnten Piezokristall. Um nun den Übergang zu den Oberflächenwellen zu finden, wird an der Stelle $y = 0$ eine Ebene definiert, die den Übergang von einem Volumenkristall zu Vakuum markiert. Damit ergeben sich als Lösung der im Allgemeinen gekoppelten Differentialgleichungen unterschiedliche Moden von Oberflächenwellen. Welche dieser Moden bevorzugt erzeugt wird, hängt damit zusammen, wie die Oberfläche des verwendeten Kristalls orientiert ist, d.h. welcher Kristallschnitt verwendet wird. Das für diese Arbeit verwendete Material (128° YX-LiNbO₃) ist gemäß Tabelle 1 so geschnitten, dass sich eine reine Rayleighwellenmode ausbildet (Siehe Abschnitt 2.3). Rayleighwellen vollführen ihre Auslenkung in einer Ebene, die durch die Ausbreitungsrichtung und den Oberflächennormalenvektor definiert ist. Dies ist in Abbildung 2 verdeutlicht.

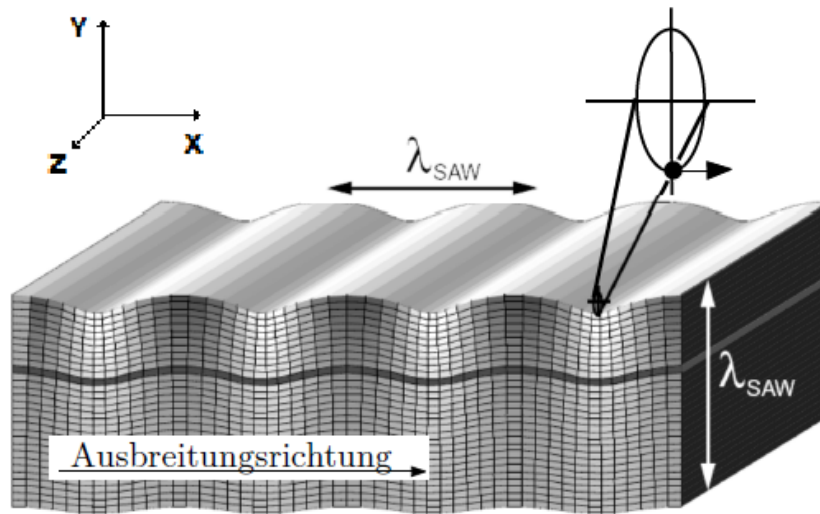


Abbildung 2: Rayleighwellenmode mit ihrer charakteristischen elliptischen Auslenkung in der Sagittalebene [7].

Charakteristisch für Oberflächenwellen ist, dass deren Energie näherungsweise vollständig im Bereich der Oberfläche konzentriert ist. Das ist bei der Betrachtung der rücktreibenden Kräfte, die auf ein Atom im Festkörper wirken gut intuitiv zu verstehen. Ein Atom, das direkt an der Oberfläche lokalisiert ist, hat deutlich geringere Einschränkungen in der freien Bewegung aufgrund der ausbleibenden rücktreibenden Kräfte durch die fehlenden Nachbaratome in einem Halbraum der Grenzschicht. Daher fällt die Auslenkung stark exponentiell unterhalb der Oberfläche mit $\exp(2\pi y/\lambda)$ ab. 99% der Wellenenergie liegen in einem Bereich $\Delta y \leq \lambda/2$ unterhalb der Oberfläche [8].

Da die Gleichung für die Geschwindigkeit (6) und damit deren Entwicklung nach dem Koppelkoeffizienten K^2 ganz allgemein gelten, sind diese auch für die Oberflächenwellen anwendbar. Zu beachten ist weiterhin, dass c , p und ϵ im Allgemeinen Tensorelemente sind. Die Indizes werden nun nicht mehr in den Gleichungen aufgenommen, da in dieser Arbeit nur die Ausbreitung in x-Richtung relevant ist. Gleichung (7) liefert eine gute Näherung zur Berechnung des Koppelkoeffizienten [9]. Da der piezoelektrische Beitrag durch das E-Feld an der Oberfläche bedingt ist, kann die Piezoelektrizität durch „Kurzschließen“ der Oberfläche eliminiert werden. Dafür eignet sich ein dünner Metallbelag der Länge l in Ausbreitungsrichtung. Daraus resultiert während eines Delayline-Durchlaufs ein zeitlicher Versatz der Wellen von $\Delta t = l/v - l/v_0 = -l \frac{v-v_0}{vv_0}$. Die Zeit für eine Periode der kurzgeschlossenen Welle ist: $T = \lambda/v_0$. Damit gilt für den auf eine Periode bezogenen Zeitunterschied:

$\Delta t/T = -\frac{l}{\lambda} \frac{v-v_0}{v_0}$. Da der Zeitversatz linear in der Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ ist, gilt dieses Ergebnis auch für den relativen Phasenversatz:

$$\frac{\Delta\varphi}{2\pi} = -\frac{l}{\lambda} \frac{v-v_0}{v_0} = \frac{l}{\lambda} \frac{K^2}{2}. \quad (9)$$

Außerdem gilt bei konstantem Wellenvektor $k = \frac{2\pi f}{v}$:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{\Delta f}{f_0}. \quad (10)$$

Gleichung (9) liefert somit eine gute Näherung zur Berechnung der Geschwindigkeitsänderung Δv beziehungsweise Δf sowie des Koppelkoeffizient K , zur Charakterisierung des piezoelektrischen Verhaltens des Substrats. Hierzu reicht es aus, den Phasenversatz $\Delta\varphi$ messtechnisch zu ermitteln. Zu beachten ist, dass die Metallschicht als masselos angenommen wurde.

Phys. Größe	LiNbO ₃	LiTaO ₃
Kristallschnitt	rot 128°-Y cut X-Prop.	rot 36°-Y cut X-Prop.
Wellentyp	Rayleigh-Welle	SH-SAW
v [$\frac{m}{s}$]	3980	4150
k_{eff}^2 [%]	5,3	4,7
ϵ^T, ϵ^S	65, 40	50, 41
ρ [$\frac{kg}{m^3}$]	4644	7450

Tabelle 1: Materialeigenschaften zweier gängiger Substrate [8].

2.3 SAW Substrat und Kristallschnitt

Die Anforderungen an ein piezoelektrische Substrat, das als Träger der SAW dient, können stark variieren. Diese Anforderungen sind abhängig von den spezifischen Eigenschaften des zu detektierenden Stoffes. Rayleighwellen [10] beispielsweise transmittieren in ein Fluid, falls dieses in Kontakt mit der Oberfläche der Wellenausbreitung kommt (Vergleich Abbildung 11). Im Fluid erfolgt die Wellenausbreitung dann mittels Druckwellen. Abhängig von den Eigenschaften des Fluids und der spezifischen Frequenz der Oberflächenwelle, werden die Wellen unterschiedlich stark gedämpft und erzeugen dadurch beispielsweise Strömungen [11] (6). Es ist aber auch möglich, die Wellen durch einen Kanal zu führen und anschließend Sensorik mit dem wieder eingefangenen Signal zu betreiben (5.1). Das hier verwendete Substrat zur Erzeugung von Rayleighwellen ist 128° YX-LiNbO₃. Erklären lässt sich die starke Neigung zur Transmission der Welle in das Fluidregime durch den

großen Anteil der Wellenauslenkung senkrecht zur SAW-Chip Oberfläche. Dadurch wird die Erzeugung von Druckwellen in Fluiden begünstigt.

Mit Hilfe von Abbildung 3 kann schnell nachvollzogen werden, wie der Kristallschnitt aus der spezifischen Bezeichnung des Substrates herauszulesen ist. Dazu wird die Bezeichnung verallgemeinert als αBC -LiNbO₃ geschrieben. C entspricht der Ausbreitungsrichtung der Welle und B ist die Richtung des Oberflächennormalenvektors der Schnittebene für $\alpha = 0$. Für $\alpha \neq 0$ erhält man den Oberflächenschnitt, indem die Achse B α° um die Ausbreitungsrichtung C gedreht wird.

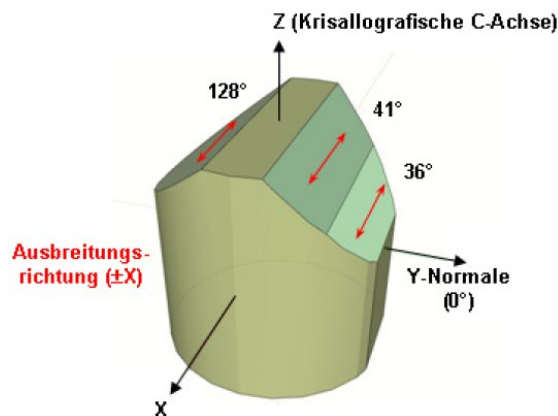


Abbildung 3: Darstellung der verschiedenen Schnittwinkel, die bei LiTaO₃ und LiNbO₃ gängig sind [12].

2.4 Erzeugung und Detektion der Oberflächenwellen

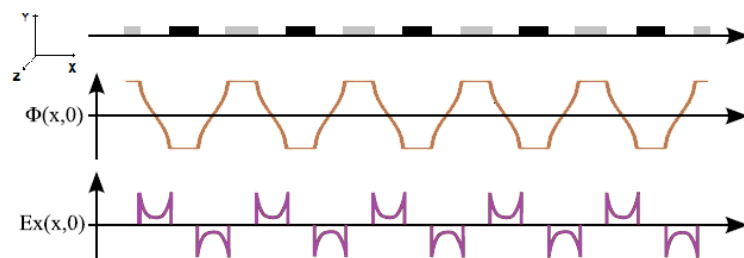


Abbildung 4: Verteilung des Potentials und des elektrischen Feldes entlang der IDT-Struktur zu einem festen Zeitpunkt t_0 , an dem gilt: $\Phi(t = t_0, x, y = 0, z) \neq 0$. [13].

Bisher wurde die Oberflächenwelle als gegeben angenommen, daher wird im folgenden Abschnitt eine mögliche sehr gängige Methode zur Erzeugung der Ober-

flächenwelle mittels IDT¹-Finger-Strukturen (Vergleich Abbildung 1) und hochfrequenten Signalen erklärt. Für die Erzeugung der SAW betrachten wir Abbildung 4. An den schwarz und grau markierten Metallfingern liegt das in der Zeichnung gezeigte Potential $\Phi(x, t = 0)$ an. Durch den stetig differenzierbaren Potentialverlauf zwischen zwei IDT-Fingern (ausschließlich) in x-Richtung ergibt sich gemäß $\nabla\varphi = -\vec{E}$ in diesem Bereich auch ein stetiges elektrisches Feld an der Oberfläche des Substrats. Die eindimensionale Potential- und Feldverteilung ist in Abbildung 4 aufgetragen. Aus diesem Feld resultieren gemäß des inversen piezoelektrischen Effekts Verzerrungen, aufgrund der Dipolausrichtungen. Wird eine harmonische elektrische Wechselspannung an die IDT-Finger angelegt, bildet sich entlang der durch den piezoelektrischen Tensor vorgegebenen Verzerrungsrichtung (hier entlang der Richtung des elektrischen Feldes) eine kontinuierliche ebene Schallwelle aus. Wird nun die Frequenz der Spannung so gewählt, dass die Ankunft dieser Schallwelle am übernächsten Metallfinger zeit- und phasengleich mit der erneuten Anregung durch die Spannung zusammenfällt, so wird die ursprüngliche Schallwelle nochmals verstärkt. Die IDT-Struktur ist also resonant angeregt. Hier muss damit ebenfalls gelten:

$$t - x_0/v = 0. \quad (11)$$

Wobei x_0 dem Abstand d in Abbildung 1 entspricht. Aufgrund der Bedingung, dass die Welle an jedem IDT mit identischem Potential phasengleich eintreffen muss, damit die SAWs sich konstruktiv überlagern, gilt für diesen Abstand d : $d = \lambda$. Somit ergibt sich für die Resonanzbedingung:

$$f_{res} = \frac{v}{d}. \quad (12)$$

Bei genauerer Überlegung wird jedoch schnell klar, dass auch Anregungen mit bestimmten höheren Frequenzen zu einer resonanten Anregung führen können, falls die Bedingung der Phasengleichheit gegeben ist. Das führt auf die allgemeinere Resonanzbedingung:

$$f_{res} = (2n - 1) \frac{v}{d}. \quad (13)$$

Mit $n \in \mathbb{N}$. Bei den bisher behandelten Standard-IDTs erfolgt die konstruktive Anregung der $2n+1$. Harmonischen entsprechend nur alle $2n+1$ Perioden. D.h., dass bereits die Welle mit der zweiten Frequenz (3. Harmonische) nur ein Drittel der Leistung der Grundfrequenz besitzt. Die Anregung von geradzahlig harmonischen ist nicht möglich. Um auch höhere ungeradzahlig harmonische Frequenzen verwenden zu können, benötigt man so genannte Split-IDT's [7]. Handelt es sich bei dem IDT

¹InterDigitalTransducer

um einen n -Split-ITD, so ist bis zur $2n-1$. Harmonischen der Grundfrequenz das jeweilige Resonanzsignal stark ausgeprägt.

3 Hydrodynamische und fluidakustische Grundlagen

Im kommenden Abschnitt werden die Grundgleichungen der Hydrodynamik und anschließend die Grundlagen des akustischen Streamings behandelt. In einem dritten Teil wird dann das ungestörte Strömungsverhältnis in einem typischen Rechteckkanal gezeigt, wie er im ersten Hauptteil dieser Arbeit verwendet wurde.

3.1 Die Grundgleichungen der Akustik in Fluiden

Um das physikalische Verhalten eines Fluids im Kontinuum möglichst exakt zu beschreiben, bedient man sich der Impuls- und Massenbilanzgleichungen der Hydrodynamik [14]. Die Impulsbilanz bildet mit der Navier-Stokes-Gleichung den bekannten Ausdruck:

$$\vec{F} = \rho \frac{D\vec{u}}{Dt} = \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho(\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{u} + (\mu_B + \frac{\eta}{3})\nabla(\nabla \cdot \vec{u}) + \vec{f}. \quad (14)$$

Wobei \vec{F} die resultierende Kraft pro Einheitsvolumen, ρ die Dichte, η die Scherviskosität, μ_B die Volumenviskosität, p der Druck im Fluid und v die Geschwindigkeit ist. \vec{f} sind die Quellterme der Gleichung. Diese Gleichung ist die Impulserhaltung der Hydrodynamik. Aus der Massenerhaltung folgt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0. \quad (15)$$

Das Verhalten des Drucks, der Geschwindigkeit und der Dichte eines Fluids kann unter der Annahme von zeitlich und räumlich homogenen Eigenschaften, bei nur kleinen Störungen dieser Eigenschaften folgendermaßen beschrieben werden:

$$\begin{aligned} p &= p_0 + p_{st} \\ \rho &= \rho_0 + \rho_{st} \\ u &= u_0 + u_{st} \end{aligned} \quad (16)$$

Die Terme mit Index 0 sind die homogenen Hintergrundfelder und Terme mit Index st sind kleine Störungen dieser Hintergrundeigenschaften, die beispielsweise durch eine akustische Welle verursacht werden können. Wir setzen die Gleichungen 16 in die Gleichungen 14 sowie 15 ein und erhalten unter Vernachlässigungen aller Terme ab zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned}\rho_0 \nabla \cdot u &= - \frac{\partial \rho}{\partial t} \\ \rho_0 \frac{\partial u}{\partial t} &= - \nabla p\end{aligned}\quad (17)$$

Dies sind die so genannten linearen akustischen Gleichungen. Weiter wird angenommen, dass die Druckschwankungsstörungen sehr schnell sind im Vergleich zu den Hintergrundänderungen. Somit kann die Ausbreitung der Störungen (Schallausbreitung) als adiabatisch angenommen werden. Mit dieser Annahme und wenigen Zwischenschritten, die beispielsweise in [13] nachzulesen sind, ergibt sich die bekannte Wellengleichung zu:

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0. \quad (18)$$

c ist dabei die Schallgeschwindigkeit. Diese Gleichung kann im allgemeinen durch eine Linearkombination von ebenen longitudinalen oder transversalen Wellen gelöst werden. Die Schallgeschwindigkeit ergibt sich zu:

$$\sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s} = \sqrt{\frac{K}{\rho}}. \quad (19)$$

K ist der adiabatische Kompressionsmodul und ρ die Dichte.

3.2 Schallwellen an Grenzflächen

Schallwellen, die sich in Festkörpern ausbreiten und auf Grenzflächen zu einem Material mit veränderten akustischen Eigenschaften treffen, werden teilweise transmittiert und teilweise reflektiert. Eine nützliche Größe bei der Betrachtung von Schallwellen an Grenzflächen ist die akustische Impedanz $Z = \rho c$. Die Transmissionsbeziehungsweise Reflexionseigenschaften sind abhängig vom Einfallswinkel θ_1 . Unter Beachtung der Kontinuität der Schallschnelle und des Drucks ergibt sich zusammen mit dem Snellius'schen Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{c_1}{c_2} \quad (20)$$

der Anteil der reflektierten akustischen Leistung zu:

$$R = \left(\frac{\rho_2 \tan \theta_2 - \rho_1 \tan \theta_1}{\rho_2 \tan \theta_2 + \rho_1 \tan \theta_1} \right)^2. \quad (21)$$

Für den Spezialfall des senkrechten Einfalls, also bei $\theta = 0$, ergibt eine Kombination von Gleichung 20 und 21 einen leistungsbezogenen Reflexionskoeffizienten von:

$$R = \left(\frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \right)^2. \quad (22)$$

3.3 Grundlagen des akustischen Streamings

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird akustisches Streaming dazu verwendet, um Fluide innerhalb eines geschlossenen Systems zu mischen. Das akustische Streaming beschreibt einen makroskopisch sichtbaren Strömungseffekt, der im Gegensatz zur Schallwellenausbreitung, einem Effekt erster Ordnung, mathematisch nur bei zusätzlicher Beachtung von Termen ab zweiter Ordnung sichtbar wird. In [15] werden zwei verschiedene Ursachen des akustischen Streamings beschrieben. Lord Rayleigh beschreibt erstmalig einen Effekt aufgrund der starken Dämpfung von Scherwellen bei einem Übergang eines Festkörpers in eine (Newtonsche) Flüssigkeit, in der die Ausbreitung von Scherwellen nicht unterstützt wird. Dadurch kommt es im fluidischen Übergangsbereich zur Ausbildung einer Strömung. Schlichting widmet sich in [16] ausführlich dieser Form des Streamings. Das so genannte Boundary Driven Streaming findet in dem Eindringbereich der Scherwelle ($\delta = \sqrt{\eta/(\rho\omega)}$) statt. Bei typischen Größenordnungen der Frequenzen in dieser Arbeit von ca. 85 MHz entspricht das nur einer Länge von 43 μm , womit diese Form des Streamings hier nicht relevant ist. Relevant ist das von Eckart in [17] erstmalig beschriebene Streaming, das aufgrund der im vorigen Abschnitt beschriebenen akustischen Dämpfung von Longitudinalwellen im Fluid und einer dadurch bedingten resultierenden Kraft in Richtung der Schallausbreitung erfolgt. Eine weitere gute Zusammenfassung und auch eine gute Übersichtsherleitung findet sich in [14].

3.4 Akustische Dämpfungskonstante und Dämpfungslänge

Da das akustische Streaming nach Eckart im Bereich der Dissipationsstrecke der Welle stattfindet, ist diese Strecke ein guter Indikator für die axiale Ausdehnung des Streamingbereichs. Die Strecke der Dämpfung ist im allgemeinen abhängig von der Frequenz der akustischen Welle und von den Fluideigenschaften. Der Dämpfungsmechanismus einer Schallwelle im Fluid hängt von der Viskosität, von Verlusten durch Wärmeleitung im Übergangsbereichen der adiabatisch erwärmten Bereiche durch die Welle und von Relaxationsphänomenen ab [18]. Eine typische Ausdehnung der Dissipationsstrecke entspricht der Länge, bei der die Welle nach dem Fluideintritt auf $1/e \cdot \psi_0$ abgefallen ist [19]. Der inverse Wert wird als Dämpfungskonstante α

bezeichnet. Vernachlässigt man vorerst die Relaxationsphänomene, so erhalten wir die Dämpfungskonstante zu [19]

$$\alpha = \frac{4\pi^2 \delta_{\text{diss}} f^2}{c_f^3}. \quad (23)$$

δ_{diss} beschreibt die ebenfalls in [19] beschriebene Dissipationskonstante:

$$\delta_{\text{diss}} = \frac{1}{2\rho} \left(\frac{4}{3}\eta + \mu_b + (\kappa - 1) \frac{K}{c_p} \right) \quad (24)$$

Dabei ist ρ die Dichte, η und μ_b sind die Scher- und Volumenviskositäten, κ der Isentropenexponent, K die Wärmeleitfähigkeit und c_p die Wärmekapazität bei konstantem Druck. Der Isentropenexponent ist im Wesentlichen das Verhältnis zwischen der Enthalpieänderung eines thermodynamischen Systems und der Änderung der inneren Energie des selben Systems mit der Ausnahme, dass sich das Volumen des Systems nicht ändert. Der Exponent errechnet sich aus dem Verhältnis der spezifischen Wärmekapazität und der Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v}. \quad (25)$$

Bei Standardbedingungen ist dieser Ausdruck für Fluide in guter Näherung gleich 1, da aufgrund der Inkompressibilität von Flüssigkeiten keine Kompressionsarbeit bei einer Temperaturänderung am bzw. vom Fluidsystem verrichtet wird. Somit ergibt sich für inkompressible Flüssigkeiten:

$$\delta_{\text{diss}} = \frac{1}{2\rho} \left(\frac{4}{3}\eta + \mu_b \right). \quad (26)$$

In Abschnitt 6 wird die Möglichkeit des Mischens in einer HPLC-Pumpe (Beschreibung in 4) untersucht. Da im Pumpeninneren Drücke bis zu 700 bar geherrscht hatten, und im System im Allgemeinen Drücke bis zu 1500 bar möglich sind, wird nun überprüft, wie sich der Adiabatenexponent bis zu diesen hohen Drücken verhält. Damit soll die Auswirkung auf die Dämpfungskonstante und damit auf eine mögliche Veränderung der Ausprägung des Streamingverhaltens bei diesen extremen Bedingungen abgeschätzt werden. In [20] wird der Adiabatenexponent für Flüssigkeiten (darunter Wasser) bis zu Drücken von 20 GPa analytisch ausgearbeitet. Der Adiabatenexponent liegt demnach für Wasser unter Atmosphärendruck bei $\kappa(p_{\text{at}}) = 1,01$ und steigt bei den maximal relevanten Drücken von 0.15 GPa auf nur $\kappa(p_{\text{max}}) = 1,03$. In Abbildung 5 ist der Isentropenexponent auch für verschiedene Temperaturen angegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass allein durch eine veränderte Temperatur von beispielsweise 330 K der Adiabatenexponent bereits unter atmosphärischem Druck auf 1,05 steigt. Es kann also gefolgert werden, dass auch bei

den höchsten Drücken in unserem System, die vereinfachte Gleichung 26 verwendet werden kann. Insgesamt beinhaltet aber Gleichung 23 im allgemeinen auch noch druckabhängige Parameter. Der Einfluss des Drucks auf die Dämpfungslänge wird in Kapitel 6 untersucht.

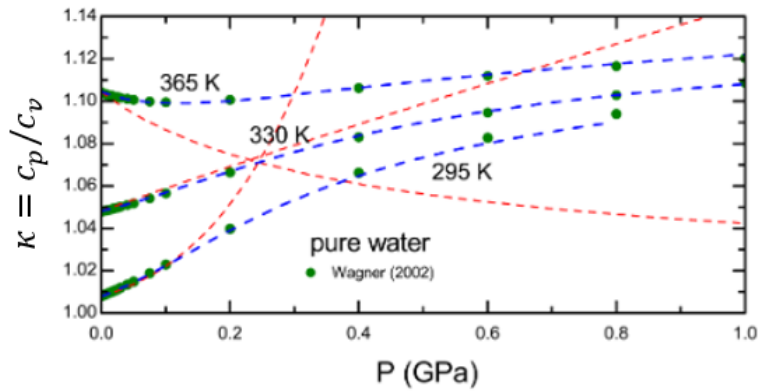


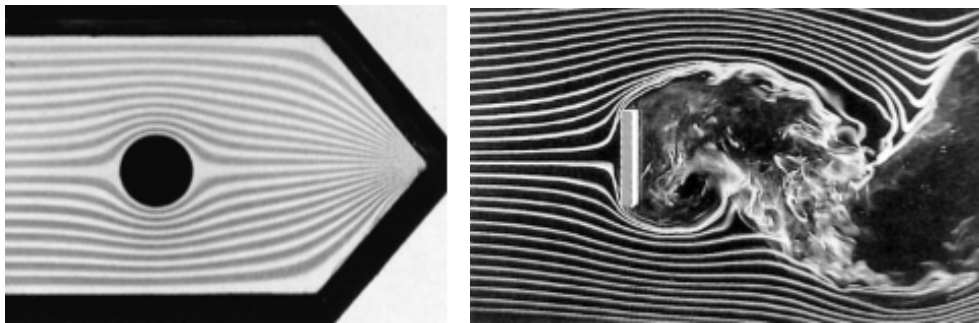
Abbildung 5: Darstellung des Isentropenexponenten von Wasser für Drücke bis zu 1 GPa bei unterschiedlichen Temperaturen [20]. Die roten Kurven sind Modellrechnungen und die Punkte mit den blauen angepassten Kurven entstammen einer Messung.

3.5 Strömungstypen und Reynoldszahl

Eine Strömung kann mathematisch als ein Vektorfeld der Geschwindigkeiten $\vec{u}(\vec{r}, t)$ dargestellt werden. Somit ist jedem Punkt zu jeder Zeit im definierten Ortsraum eine vektorielle Geschwindigkeit zugeordnet. Die Strömung wird stationär genannt, wenn $u(\vec{r})$ für unbestimmtes aber festes \vec{r} konstant ist, für alle Zeiten t . Betrachtet man ein infinitesimales Flüssigkeitselement ΔV der strömenden Flüssigkeit über ein gewisses Zeitintervall, so wird die zugehörige Ortskurve $\vec{r}(t)$ als Stromlinie beziehungsweise alle durch eine Querschnittsfläche A laufenden Stromlinien als Stromröhre bezeichnet. Strömungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sich die Stromlinien nicht durchmischen, werden als laminare Strömungen bezeichnet. Laminare Strömungen treten immer dann auf, wenn die Reibungskraft alle anderen Kräfte dominiert. Charakteristisch dafür ist die Reynolds-Zahl Re . Diese ergibt sich aus dem Verhältnis der Trägheitskraft F_{Tr} und der viskosen Kraft F_{visk} zu:

$$Re = \frac{F_{\text{Tr}}}{F_{\text{visk}}} = \frac{d u \rho}{\eta}. \quad (27)$$

Mit d als charakteristischer Länge im betrachteten System, u der Fließgeschwindigkeit, ρ als der Dichte der Flüssigkeit und η deren (Scher)Viskosität [21]. Wir sehen also, dass eine kleine Reynolds-Zahl, bei einem kleinen Verhältnis zwischen den Inertialkräften und den viskosen Kräften in einem Fluid, ursächlich für laminare Strömungen ist (Abbildung 6 (a)). Überwiegt die Inertialkraft in einem System die Trägheitskraft deutlich (Abbildung 6 (b)) wird es zur Ausbildung von turbulenter Strömung kommen.



(a) Laminare Strömung

(b) Turbulente Strömung

Abbildung 6: Beispiel einer laminaren und einer turbulenten Strömung [22]

Bei einer kritischen Reynoldszahl von ungefähr $Re = 2000$ liegt die untere Schwelle, ab der man eher turbulente Strömungen zu erwarten hat [11], [23]. Wie aber in Abschnitt 5.2.6 gezeigt werden wird, ist dieser Übergang keineswegs mit nur einer Zahl zu beschreiben, sondern es kann je nach Beschaffenheiten der

Strömungsumgebung bereits bei deutlich kleineren Reynoldszahlen zu Störungen des laminaren Strömungsverhaltens kommen [24], [25].

3.6 Strömung zwischen unendlich ausgedehnten parallelen Wänden

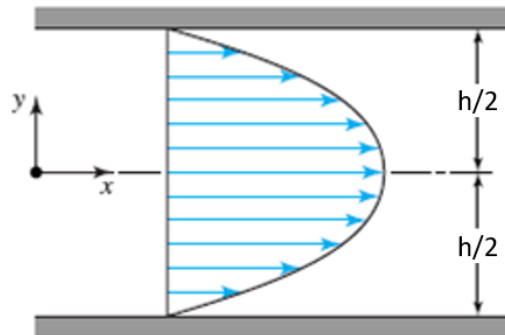


Abbildung 7: Querschnitt des Strömungsprofils einer Strömung zwischen zwei unendlich ausgedehnten Platten (Poiseuille-Flow) [22]

Im Folgenden soll das Vektorfeld der Strömung zwischen zwei parallelen Wänden hergeleitet werden. Die Geometrie und das zugehörige Koordinatensystem zu dieser Herleitung sind in Abbildung 7 dargestellt. Um die Flüssigkeit in Bewegung zu versetzen, wird ein konstanter Druckgradient in x -Richtung vorgegeben. Für alle anderen Richtungen verschwindet die örtliche Ableitung. Aufgrund dessen, dass in z -Richtung keine Begrenzungen vorhanden sind, wird die Geschwindigkeit für festes y und beliebiges z (innerhalb den Platten) konstant in x -Richtung sein. Daher ist es ausreichend, das Problem zweidimensional (in der x - y -Ebene) zu betrachten. Für das infinitesimale Krafelement dF_x gilt:

$$dF_x = b \cdot dy \frac{dp}{dx} dx \quad (28)$$

mit $b = dz$. Zur Herleitung der Reibungskraft wird eine unendlich dünne ebene Platte betrachtet, die sich entlang eines Vektors, der sich in der Ebene der Platte befindet, bewegt. Die Bewegungsrichtung der Platte sei o.B.d.A. die x -Richtung. Die Richtung senkrecht zur Bewegungsrichtung wird als y -Richtung definiert. Die aufzuwendende Kraft, um die Platte auf eine konstante Geschwindigkeit u_0 zu bringen ist proportional zur Fläche A der Platte und zum Betrag des Geschwindigkeitsgradienten senkrecht zur Platte (in unserem Fall $\left| \frac{du_x}{dy} \right|$). Die Proportionalitätskonstante lässt sich als die Viskosität η identifizieren. Somit ergibt sich für die Reibungskraft:

$$F_R = -\eta A \cdot \left| \frac{du_x}{dy} \right|. \quad (29)$$

Betrachtet man nun das infinitesimale Reibungskraftelement, so wird entsprechend die Fläche $dA = dzdx$ infinitesimal. Daraus folgt dann:

$$(dF_R)_x = -\eta dV \frac{d^2 u_x}{dy^2}. \quad (30)$$

Da die Summe aus Reibungskraft und der beschleunigenden Kraft bei gleichbleibender Geschwindigkeit verschwindet, gilt:

$$\frac{d^2 u_x}{dy^2} = -\frac{1}{\eta} \frac{dp}{dx}. \quad (31)$$

Nach zweifacher Integration nach y ergibt das:

$$u_x = -\frac{y^2}{2\eta} \frac{dp}{dx} + C_1 y + C_2. \quad (32)$$

Mit den Randbedingungen $u(y = h) = u(y = -h) = 0$, d.h. an den Wänden ist die Geschwindigkeit gleich Null, und der aus Symmetriegründen ersichtlichen Bedingung, $(\frac{du}{dy})_{y=0} = 0 \Rightarrow C_1 = 0$, ergibt sich: $C_2 = \frac{d^2}{2\eta} \frac{dp}{dx}$.

Damit erhalten wir für $u_x(y)$:

$$u_x(y) = \frac{1}{2\eta} \frac{dp}{dx} (d^2 - y^2). \quad (33)$$

Es resultiert also eine parabolische Abhängigkeit in y -Richtung, mit einem Maximum in der Mitte zwischen den beiden Wänden (vgl. Abbildung 7).

3.7 Strömung in einem Rechteckkanal

Da Gleichung (33) exakt nur für einen unendlich breiten Kanal gilt, wird die Geometrie nun um eine beidseitige Begrenzung in z -Richtung erweitert. D.h. $u_x(z)$ ist nun nicht mehr konstant. Für $u_x(z)$, mit $\frac{\partial p}{\partial x} = \text{const}$, gilt für alle x innerhalb des Kanales, mit $-\frac{h}{2} \leq y \leq \frac{h}{2}$ und $-\frac{b}{2} \leq z \leq \frac{b}{2}$: [26]

$$u_x(y, z) = \frac{2b^2}{\mu\pi^3} \left(-\frac{\partial p}{\partial x} \right) \sum_{i=1,3,5,\dots}^{\infty} (-1)^{\frac{i-1}{2}} \left[1 - \frac{\cosh\left(\frac{i\pi x}{b}\right)}{\cosh\left(\frac{i\pi h}{2b}\right)} \right] \cdot \frac{\cos\left(\frac{i\pi z}{b}\right)}{i^3}. \quad (34)$$

Um qualitative Vergleiche mit dem Strömungsprofil für $\frac{b}{h} \rightarrow \infty$ machen zu können, wird die Gleichung (34) unter Variation des Parameters $\frac{b}{h}$ geplottet (Vgl.

(8)). Je größer also der Quotient $\frac{b}{h}$ ist, desto eher entspricht das Strömungsprofil - wie erwartet - dem Profil zwischen unendlich ausgedehnten Platten. In dieser Arbeit entspricht die Kanalbreite in etwa 2 mal der Kanalhöhe.

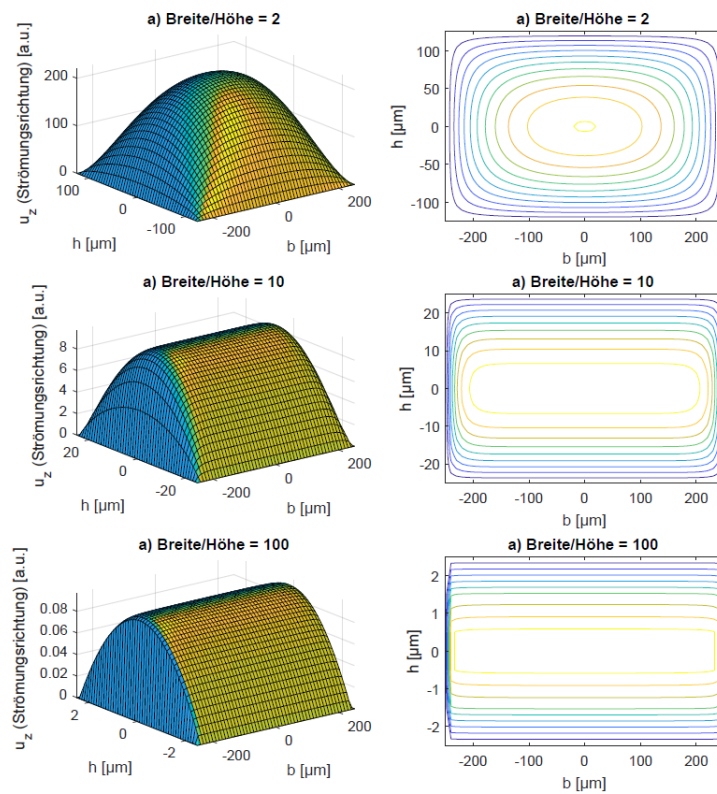


Abbildung 8: Plot der Gleichung (34), wobei $\frac{b}{h} = 2$ (oben), $\frac{b}{h} = 10$ (mitte) und $\frac{b}{h} = 100$ (unten) gewählt wurde. Auf der linken Seite ist das Geschwindigkeitsprofil in x -Richtung in einem dreidimensionalen Plot und auf der rechten Seite als Contourplot dargestellt.

4 Aufbau einer (U)HPLC

Obwohl diese Arbeit nicht von der Chromatographie im eigentlichen Sinn handelt, war das Hauptarbeitsgerät eine UHPLC² Anlage von Thermo Fisher Scientific. Deshalb wird das Gerät in diesem Abschnitt vorgestellt und grundlegend beschrieben. Etwas ausführlicher wird anschließend auf die Pumpeneinheit eingegangen, da hier eine explizite Modifikation der Pumpe vorgenommen wurde, um damit innerhalb der Pumpenbohrung mittels SAW mischen zu können. Dafür ist ein etwas tiefergehender Einblick sinnvoll. In Abbildung 9 ist die Übersicht einer UHPLC Einheit von Thermo Fisher Scientific schematisch dargestellt. Im Probensampler werden die Proben direkt in den Eluentenstrom (auch Mobile Phase bzw. Laufmittel) injiziert. Hierbei besteht die Herausforderung dabei, die Probe auf den Arbeitsdruck des Eluenten zu bringen, der durch die Pumpeneinheit erzeugt wurde. Dies lässt sich mittels einer Probenschleife in einem Mehrwegeventil realisieren. In der Säule erfolgt dann die eigentliche Trennung der Proben. Bei der so genannten Normalphasenchromatographie werden porös arrangierte Partikel, wie beispielsweise Aluminiumoxid oder Kieselgelpartikel mit polaren Haftstellen als Säulenmaterial verwendet. Bei der gängigeren Umkehrphasenchromatographie werden die polaren Partikel mit unpolaren (Beispielsweise C₁₈-Ketten) modifiziert. Als Laufmittel werden hier entsprechend polare Lösemittel wie Acetonitril oder Methanol und Wasser verwendet. Die Polarität der Eluenten spielt eine große Rolle, da bei einer ähnlichen Polarität bzw. Permittivität von Analyt und mobiler Phase, der Analyt leichter, also schneller aus der Säule gespült wird. Entsprechend verhindert eine stationäre Phase die ebenfalls ähnlich Eigenschaften bzgl. dieser Eigenschaften aufweist einen schnellen Durchlauf der Analyseproben. Dieser Umstand offenbart direkt eine Problematik, die aus einer konstanten oder isokratischen Zusammensetzung des Eluenten³ resultiert. Bei einem isokratischen Analyt durchläuft jeder Analyt mit einer konstanten Geschwindigkeit die Säule. Da sich mit steigender Verweildauer in der Säule aufgrund von Diffusionsprozessen der Analyt im Säulenmaterial auch räumlich ausbreitet, ergibt das breitere Peaks für Analyte, die lange in der Säule verbleiben. Um dieses Problem zu umgehen, werden so genannte Gradienten gefahren. Dafür werden die Eluenten zeitlich kontinuierlich geändert um alle Analyten in einer akzeptablen Zeit aus der Säule befördern zu können. Analyte, die anfangs gut am Säulenmaterial haften und schlecht mit dem Eluenten interagieren, können mit einem Eluent ähnlicher Polarität besser aus der Säule befördert werden. Ein gutes Maß für die polaren bzw. dielektrischen Eigenschaften von Eluenten liefert die so genannte Elutrope Reihe.

²Ultra High Performance Liquid Chromatographie

³Eine während der Trennung konstante Eluentenzusammensetzung wird als isokratisch bezeichnet

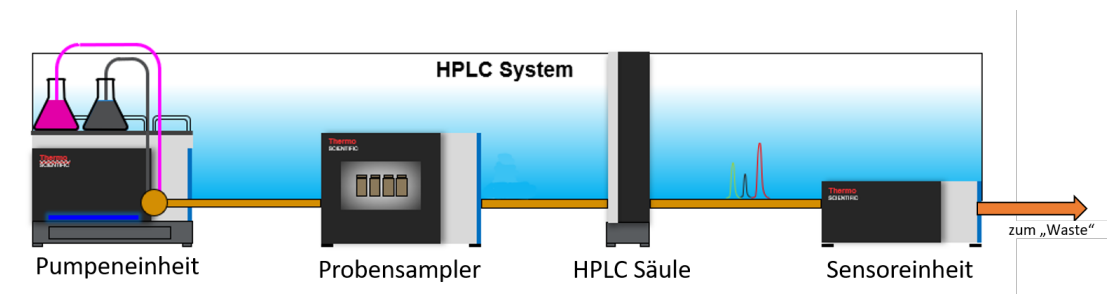


Abbildung 9: Prinzipdarstellung einer HPLC mit (in der Reihenfolge des fluidischen Weges) der in diesem Abschnitt wesentlichen Pumpeneinheit, dem Probensamplerelement, der Säule zur Trennung der mobilen Phasen und den Sensoreinheiten, sowie einem Verwurfsbehälter beziehungsweise Waste.

Die HPLC Pumpe

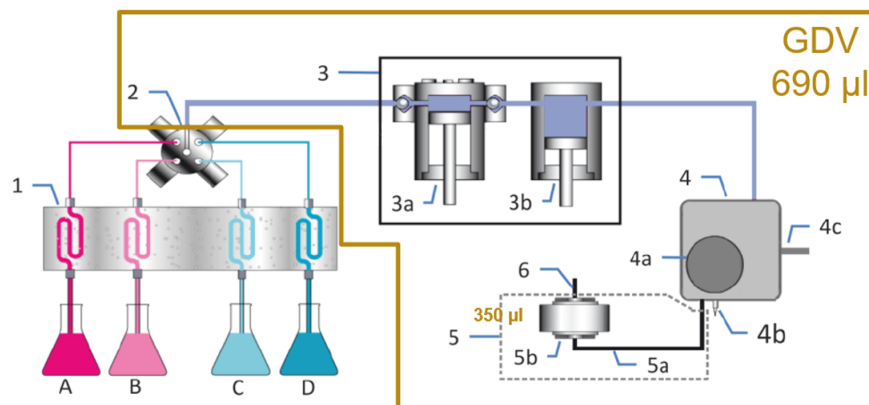


Abbildung 10: Schematische Darstellung der (U)HPLC VF-P20 Pumpe mit (1) dem Lösemitteldegaser zum entgasen der Flüssigkeiten, (2) dem Proportionierungsventil, (3) dem Pumpenkopf mit Förder- und Ausgleichkolben, (4) der Purge- bzw. Sensoreinheit und (5) dem Mischersystem mit Kapillarmischer und statischem Mischer, sowie (6) dem Pumpenauslass. (7) zeigt die Bereiche, die zum GDV Volumen betragen [27].

Ein essentieller Bestandteil einer (U)HPLC ist die Pumpeneinheit. Die Pumpeneinheit liefert den nötigen hohen Druck, der für eine schnelle Trennung der Analyseproben in einer HPLC-Säule mit einer stationären Phase (oder Adsorbentien) von geringer Partikelgröße, nötig ist. In Abbildung 56 (a) ist der modifizierte Pumpenkopf zu sehen. Der Pumpenkopf besteht, wie auch in der Schemazeichnung 10 illustriert, aus einer Förderkolben- und einer Ausgleichkolbenbohrung. Der Förderkolben sorgt im laufenden Betrieb dafür, dass die Flüssigkeit über ein Rück-

schlagventil⁴ (Check Valve) in die Förderkolbenbohrung gesaugt wird. Die Check Valves befinden sich am Förderkolbenein- und Auslass (Abbildung 10, 3a). Im Förderkolben wird das Fluid auf den Druck erhöht, der auch innerhalb der HPLC herrscht. Während des Ansaugvorgangs ist das Auslass-Check Valve geschlossen und Flüssigkeit kann über das Einlass-Check Valve in den Förderkolbenraum fließen. Ist der Kolben komplett aus der Bohrung gefahren, endet der Ansaugprozess der Flüssigkeiten und der Kolben fährt wieder in die Bohrung hinein. Hierbei erfolgt im ersten Schritt die Vorkompression bis zu 100 % des Arbeitsdruckes. Anschließend folgt die Förderphase durch das weitere Eindringen des Förderkolbens in die Förderkolbenbohrung. Das Einlass Check Valve ist bei diesem Pumpschritt geschlossen, und das Auslass Check Valve öffnet sobald der Arbeitsdruck erreicht ist. Nach diesem Schritt erfolgt wiederum der Ansaugvorgang. Die notwendige Bedingung eines konstanten Flusses ermöglicht der Ausgleichskolben. Die Kolbenbewegung des Ausgleichskolben erfolgt so, dass die zeitlich über eine gesamte Kolbenperiode transportierte Flüssigkeitsmenge konstant gefördert wird. Das mittlere Fördervolumen pro Zeiteinheit und damit der Volumenfluss Q im Bereich des Arbeitsdruckes ergibt sich zu:

$$Q = \frac{V_0 - V_{\text{comp}} + V_{\text{sealing}}}{T}, \quad (35)$$

wobei V_0 das verdrängte Volumen durch den Förderkolben ist. Das entspricht genau dem fluidischen Volumeninhalt, der auch beim Austritt der Flüssigkeit am Verwurfsbehälter beziehungsweise Waste (dort herrscht natürlich Umgebungsdruck) wieder vorliegt. Im Bereich des höchsten Druckes im System darf das Fluid nicht, wie bei Normaldruck üblich, als inkompressibel betrachtet werden. Die druckbedingte Volumenreduzierung wird in Gleichung 35 durch V_{comp} charakterisiert. Auch die Dichtungsmaterialien sind nicht gänzlich unkompressibel, weshalb sich der Platz des verfügbaren Volumens für das Fluid wiederum ein wenig erhöht (Beschrieben durch V_{sealing} in Gleichung 35). Der in der Pumpe erzeugte Druck des Fluids wird nach dem Durchlauf einer Purge- und Messeinheit unter geeigneter Wahl der Verbindungskapillaren möglichst vollständig über die HPLC Säule abgebaut.

⁴Die Rückschlagventile der HPLC Pumpe werden im HPLC Jargon und auf Englisch als Check Valve bezeichnet.

5 SAW Sensorik an Fluid-Festkörper Grenzschichten

Die sensorische Anwendung von akustischen Oberflächenwellen ist seit langem von Interesse für die Forschung und in den verschiedensten Anwendungsgebieten. Ein typisches Beispiel für ein verbreitetes Substrat, das in der Fluidsensorik zur Detektion von Fluideigenschaften mit SAW-Wellen eingesetzt wird, ist beispielsweise 36° YX-LiTaO₃ [28], [29], [30]. Die Flüssigkeit wird direkt mit der Chipoberfläche, auf der die Wellen propagieren, in Kontakt gebracht. Die SH- beziehungsweise Love-SAW-Mode erfährt dann durch Leitfähigkeits- oder Massenbeladungsänderung eine messbare Geschwindigkeitsdrift und ggf. auch eine Amplitudenänderung. Wichtig ist jedoch vor allem, dass die SAW aufgrund der Auslenkung der Welle in der Oberfläche des Chips eine im Vergleich zu Substraten des Rayleighwellentyps deutlich geringere Abschwächung erfährt [1]. In dieser Arbeit wird ein regelrecht gegensätzlicher Ansatz verfolgt, indem eine Rayleighwelle [10], die in der Fläche zwischen einer Fluidschicht und einem 128° YX-LiNbO₃ Chip entsteht, in das Fluid übergeht. Es gibt, insbesondere im Bereich der akustischen Fluidaktorik, viele Arbeiten zu Anwendungen mit diesem Übertragungsmechanismus [21], [31], [11]. Auch in einem großen Teil dieser Arbeit wird mikrofluidische Aktorik mit SAW betrieben (Abschnitt 6). Ein weiteres, weniger populäres Themenfeld insbesondere in der Mikrofluidik bildet die sensorische Anwendung mit konvertierten, durch SAW erzeugten Druckwellen, die wieder reversibel in den erzeugenden oder einen anderen SAW Chip, zurück koppeln [32]. Im Fluid erfährt die Welle dann im Allgemeinen eine Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit und/oder Amplitude beziehungsweise wird, wie in den meisten Versuchen dieser Arbeit durch eine Flüssigkeitsbewegung verschoben und kann somit nach Empfang durch einen oder mehreren Empfangs-IDTs für die Sensorik ausgewertet werden. Seit einiger Zeit werden für diese Art der Sensorik auch Lambwellen- oder Plattenmoden eingesetzt [33], [28]. Damit diese Wellenmoden existieren können, darf die Dicke der Platte höchstens in der Größenordnung der Wellenlänge sein [34], [35]. Die A0 Lambwellenmode erfährt eine symmetrische Auslenkung auf beiden Seiten einer dünnen Platte. Auf diese Weise ist es möglich durch eine externe Anregung Druckwellen in einem geschlossenen Fluidbehältnis zu erzeugen. Die Lambwelle konvergiert mit der Zunahme der Schichtdicke in die schnellere Rayleighwelle. In [36] wird eine konventionelle Erfindung zur Flussmessung mit dieser Form der Oberflächenwellen beschrieben. Der Vorteil dabei ist die Möglichkeit der externe Ankopplung der Welle. Durch die externe Ankopplung ist man jedoch in der Wahl der Frequenzen limitiert, denn die akustische Wellenlänge sollte für unsere Anwendung ein Vielfaches der Größenordnung der Kanalgeometrie betragen, da ansonsten die Ausbildung von dissipativen Kanalmoden oder geführten Wellen begünstigt wird [37].

Bei unseren Kanalgeometrien in der Größenordnung $d_{\text{chan}} < 1$ mm sollten daher die Wellenlängen im Bereich $\lambda \ll 1$ mm liegen, auch weil sonst die für diese Arbeit wichtige flussunabhängige Komponente senkrecht zur Flussrichtung nicht mehr zur Verfügung stehen würde. Damit wäre eine mögliche obere Schranke der Wellenlänge 100 μm . Sinnvoll wäre zum Beispiel eine Wellenlänge von $\lambda < 70$ μm zu wählen. Das entspricht bei unserem verwendeten 128° YX-LiNbO₃ Substrat einer Anregungsfrequenz von etwa 60 MHz. Bei Schichtdicken größer der für Plattenmoden typischen Größenordnung gibt es an den Grenzschichten zwischen Wasser und koppelnder Schicht Reflexionen, die durch den akustischen Impedanzunterschied bedingt sind. Die dabei entstehenden unerwünschten Signalkomponenten können unerwünschtes Signalrauschen am Empfänger verursachen. In Abschnitt 6 wird diese Art der Einkopplung für eine aktorische Anwendung in einer HPLC-Pumpe verwendet. Dabei spielt das Signalrauschen allerdings keine Rolle. Wir entscheiden uns also im folgenden sensorischen Teil dieser Arbeit für die direkte Kopplung der SAW innerhalb einer Fluid-SAW-Chip-Grenzschicht mit einer nur 200 nm dünnen inerten SiO₂ Waveguiding- und Schutzschicht zwischen Substrat und Fluid. Der Übergang der Welle in das Fluid erfolgt für eine SAW mit konstanter Anregungsamplitude in x-Richtung nicht instantan, sondern mit einem örtlich exponentiellen Abklingverhalten. Dieses Abklingverhalten ist für eine SAW mit zeitlich konstanter Amplitude, die in eine Fluidschicht eintritt und deren Höhe deutlich größer ist als die SAW Wellenlänge, mit einer einfachen Exponentialfunktion beschreibbar (Abbildung 11):

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\beta_S x). \quad (36)$$

Wobei die Fluidschicht entlang der Ausbreitungsrichtung der SAW bei $x = 0$ beginnt. β_S ist die inverse Fluid- und SAW-Chip spezifische Abklinglänge l_S (Gleichung 41 aus [38]) der abklingenden SAW (leaky SAW). Der Winkel, unter welchem die Welle in das Fluid übergeht wird als Rayleighwinkel θ (Abbildung 15 (b)) bezeichnet. Er errechnet sich aus der Schallgeschwindigkeit des Fluids c_f und der Rayleigh-SAW Geschwindigkeit c_S zu:

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{c_f}{c_S}\right). \quad (37)$$

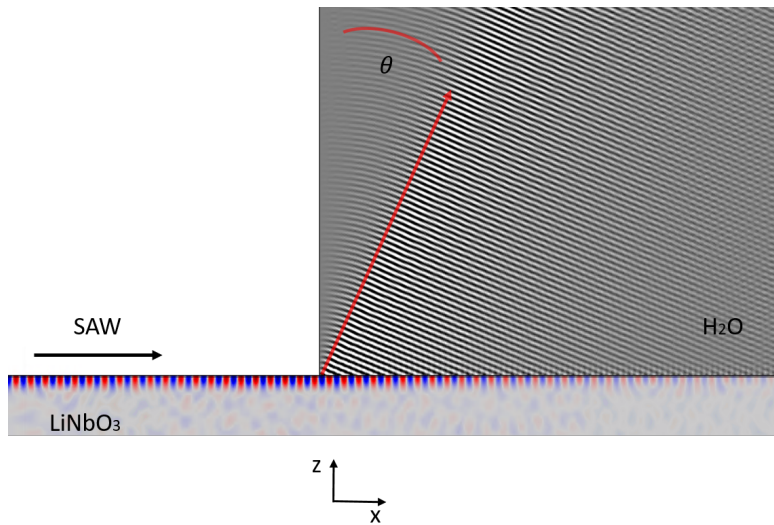


Abbildung 11: Darstellung des Ergebnisses einer kombinierten 2D-Simulation eines SAW-Chips (LiNbO_3) mit einer dünnen SiO_2 Schicht, gekoppelt mit einem fluidischen Bereich (Wasser, $x > 0$). Im Fluidregime ist der Druck geplottet und im LiNbO_3 Chip die Auslenkung in y -Richtung. θ ist der Rayleighwinkel (Gleichung 37)

5.1 SAW induzierte Volumenflussmessungen verschiedener Fluide und Fluidmischungen

Das grundlegende Prinzip der Flussmessung basiert auf einem örtlichen Versatz der akustischen Welle in einem Fluid aufgrund der Fließgeschwindigkeit des Fluides. In variablen Fluiden und Fluidgemischen sind die maßgeblich variablen Parameter die Scher- und Volumenviskosität und die Schallgeschwindigkeit des Fluides. Die Viskositäten sorgen für die Dämpfung einer akustischen Welle und die Schallgeschwindigkeit sorgt für Unterschiede der akustischen Wellenausbreitung im Fluid. In den folgenden Abschnitten wird ein experimenteller Aufbau und die Funktionsweise zur SAW induzierten Volumenflussmessung variabler Fluide vorgestellt. Außerdem wird empirisch eine Formel hergeleitet, um die Flussmessung zu validieren. Des Weiteren werden die Herleitungen durch die Messungen an verschiedenen Fluiden und Gemischen aus diesen Fluiden überprüft.

5.1.1 Reversibilität der SAW induzierten Druckwelle

Um zu zeigen, dass die in Abbildung 15 gezeigten Propagationswege der SAW-induzierten Wellen grundsätzlich möglich sind, wird ein einfaches Experiment durchgeführt. Es werden einige Tropfen Wasser auf einen 128° YX- LiNbO_3 SAW-Chip mit zwei 1-Split IDTs der Frequenz $f = 68$ MHz mit $n = 17$ Fingerpaaren

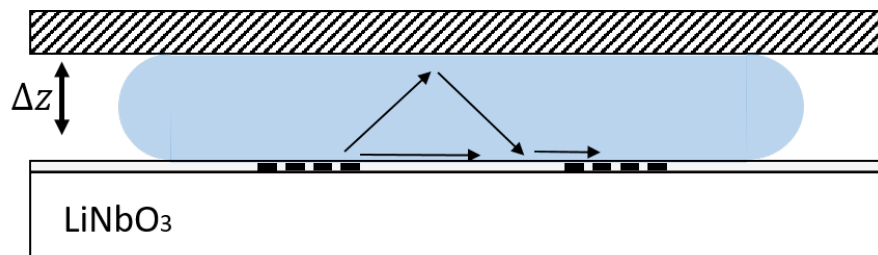


Abbildung 12: Prinzipskizze des Versuchs zum Wiedereinkoppeln der SAW. Zwischen SAW-Chip und Deckplatte sind in paar Tropfen Wasser. Die Deckplatte wird in der Höhe z variiert. Die Wassermenge wurde so gewählt, dass die IDTs, sowie entsprechend auch die Delayline für alle gewählten Höhen z bedeckt bleiben.

gegeben. Einer der beiden Chips fungiert als Sender, er wird durch einen Funktionsgenerator gepulst angesteuert und der zweite IDT bildet den Empfänger. Die Frequenz zur Ansteuerung beträgt 68 MHz und die Pulsdauer wird mit $\Delta t = n/f$ so gewählt, dass die erzeugte Signalstärke mit dieser speziellen IDT und der hier verwendeten Leistung des Signalgenerators von 0 dBm, gerade maximal wird. Für die Pulsdauer wird keine größere Anregungsdauer gewählt, da so gewährleistet werden kann, dass die empfangenen Signale sich zeitlich nicht überlagern und damit gut differenziert werden können. Aufgrund der Benetzungseigenschaft von Fluiden bei kleinen Mengen, die auf Oberflächen aufgebracht werden, wird das Fluid in diesem Fall nicht von einem Kanal begrenzt. Auf das Fluidreservoir wird ein kleines Deckglas-Plättchen von 1 mm Stärke, das üblicherweise in der Mikroskopie seinen Einsatz findet, parallel zur SAW-Chip-Oberfläche (ca. 1-2 mm darüber) mittels einer Positioniereinheit fixiert. Die Höhe des Plättchens über dem SAW-Chip (Δz) wird anschließend langsam variiert und das Empfangssignal qualitativ ausgewertet. In Abbildung 13 ist das Antwortsignal in Volt für verschiedene Höhen des Deckplättchens dargestellt. Klar zu erkennen ist, dass die Signale S1 und S2 (elektrisches Übersprechen und verbleibende leaky SAW) zeitlich konstant sind, als Funktion der Höhe Δz . Die Signale S3 und S4 hingegen wandern in der Zeitdomäne. Wobei S4 im Vergleich zu S2 den Abstand verdoppelt bei konstanter Änderung Δz . Dies beweist, dass es sich bei den beiden Signalen S3 und S4 um Signale handeln muss, die zeitweise in der Flüssigkeit waren und wieder in die SAW-Chip Oberfläche zurück koppeln.

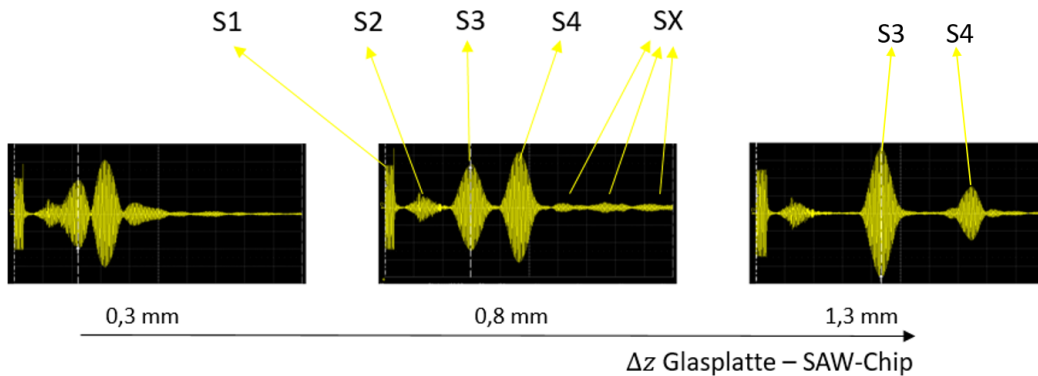


Abbildung 13: Jedes Bild für sich zeigt in dieser Abbildung die Signalantwort in Volt, empfangen durch einen Empfangs-IDT und gemessen mittels eines Oszilloskops aufgrund eines Signalpulses der Pulsdauer $\Delta t = n/f = \frac{17}{68 \text{ MHz}} = 250 \text{ ns}$ an einem gegenüberliegenden Send-IDT identischer Geometrie. Die gesamte Zeitachse jedes Bildes beträgt ca. $5 \mu\text{s}$. Die beiden IDTs und die Delayline sind mit Wasser bedeckt und das Wasser ist zusätzlich in Kontakt mit einer Quarzglas-Deckplatte, so dass das Fluid zwischen SAW-Chip und Glasplatte eingeschlossen ist (siehe Abbildung 12). S1 ist das elektromagnetische Übersprechen, S2 das abgeschwächte (leaky) SAW-Signal und S3 bzw. S4 die beiden Ultraschallpulse, die nach einfachem und zweifachem Kanaldurchlauf wieder in den SAW Chip koppeln. SX sind Signale, die Volumenmoden und auch weitere (hier unerwünschte) Moden enthalten. Durch die Höhenvariation Δz des Glasplättchens wandern (sichtbar) nur die Signale S3 und S4 im Zeitbereich. Mindestens die Signale S1 und S2 sind zeitlich konstant.

5.1.2 Aufbau der Fluidzelle

In Abbildung 14 ist eine CAD-Zeichnung mit den Bezeichnungen der Bestandteile der Fluidzelle und in Abbildung 15 die prinzipielle Funktionsweise dargestellt. Hauptbestandteil der Zelle sind zwei gefräste Stahlteile (1), die es ermöglichen, die kanalbegrenzenden Komponenten druckfest einzuspannen. Die Stahlteile sind mittig mit einer konischen Fräsung versehen, um Durchlichtmikroskopie in den einsehbaren Kanal zu ermöglichen, um so im SAW-sensitiven Bereich ggf. Luftblasen oder andere Phänomene sichtbar machen zu können. Dies ist möglich, weil die kanalbegrenzenden und gleichzeitig akustisch relevanten Bauteile (Saphirplatte (3) und LiNbO_3 Chip (5)) in z-Richtung transparent sind. Die Verwendung von Saphir erfolgt aufgrund der großen akustischen Bulk-Impedanz im Vergleich mit anderen optisch transparenten Festkörpern [39]. Der Kanal wird durch eine ausgesparte Karbon verstärkte PTFE-Dichtung definiert. Eine zusätzliche PTFE-C-Schicht oberhalb der Saphirplatte ermöglicht eine ideale Abdichtung der Zelle.

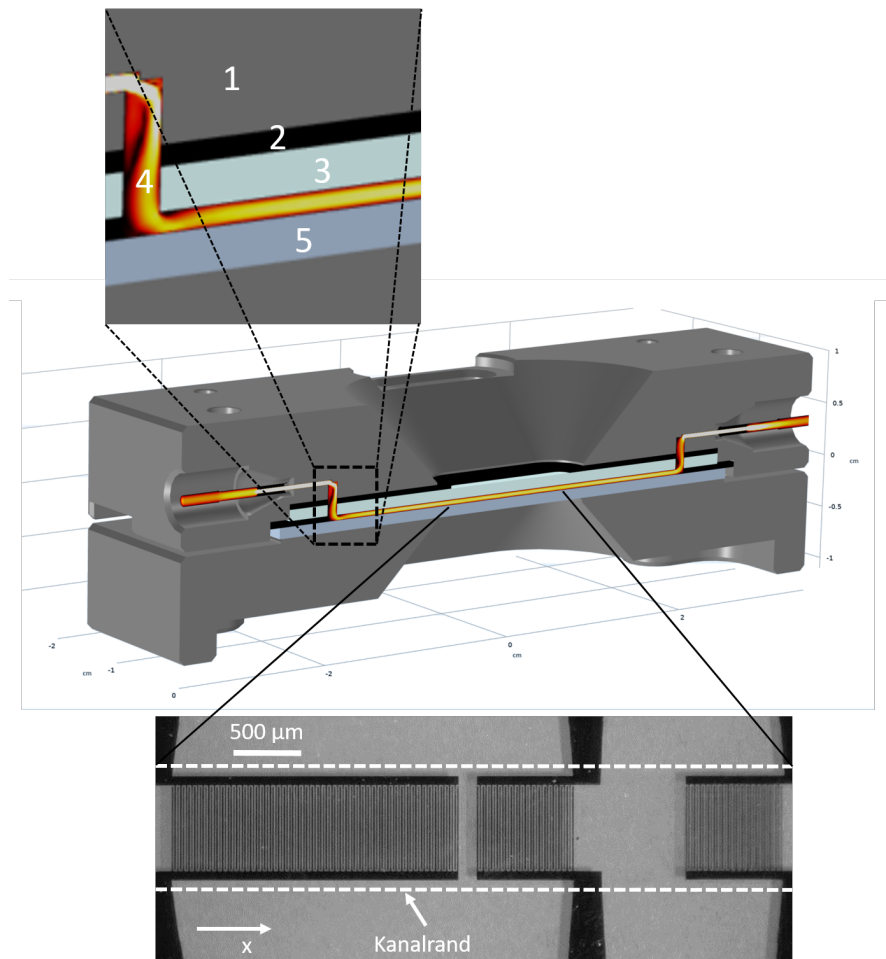
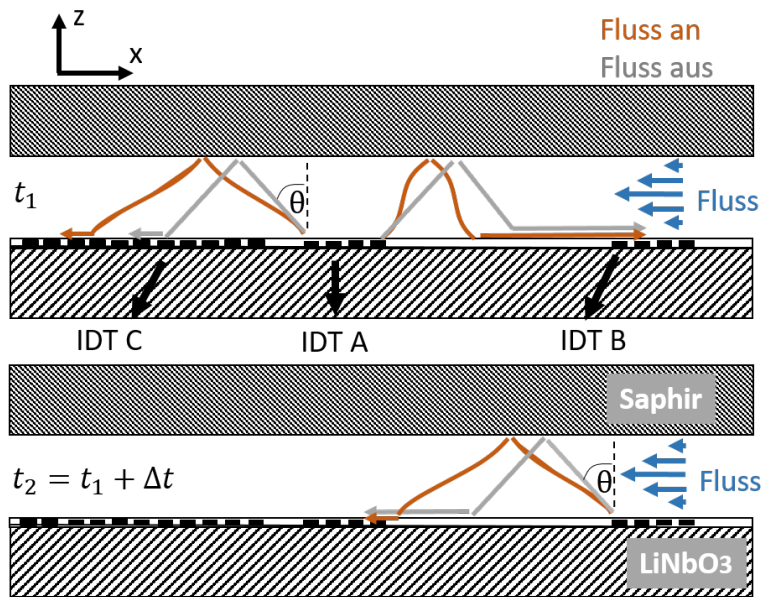
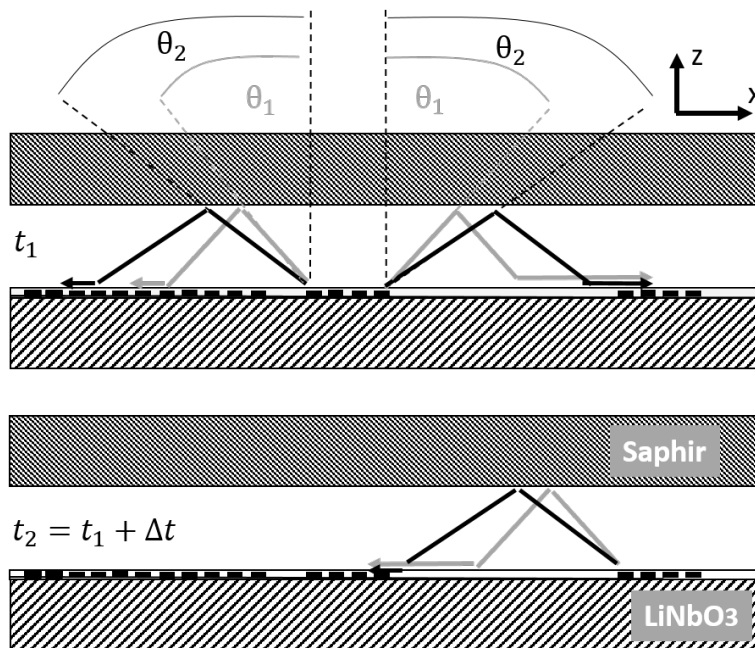


Abbildung 14: CAD-Querschnitt der Flusszelle sowie Darstellung des verwendeten SAW-Chips. (1) ist der Stahlkörper der Zelle, (2) die Karbon-Teflon-Dichtungen, (3) die Saphirplatte, (4) der Fluidgang und 5 der LiNbO₃ Chip. Im Fluidgang ist eine stationäre Fluidsimulation des originalen Flusspfades integriert.



(a) Variabler Fluss, konstantes Fluid



(b) Variables Fluid, konstanter Fluss

Abbildung 15: Schematische Darstellung der Fluidzelle zu zwei unterschiedlichen Zeiten, mit und ohne Fluss im Kanal (a) und mit Fluiden unterschiedlicher Schallgeschwindigkeiten (b). In (a) repräsentieren die orangen gebogenen Pfeile den akustischen Pfad mit parabolischem Fluss in negativer x-Richtung. Die geraden Pfeile im Fluidkanal (hellgrau) entsprechen einem Schallpfad ohne einem Fluss. In (b) ist $\theta = \sin^{-1}(c_f/c_S)$ der Rayleighwinkel und es gilt in dieser Darstellung, dass $c_f(\theta_2) > c_f(\theta_1)$. Im Zeitbereich zwischen t_1 und t_2 ist der Zentral-IDT (A) Sender und der IDT zur Messung der reinen Verweildauer im Fluid (C) sowie der rechte IDT (B) der Empfänger. Im Zeitbereich ab t_2 wird IDT B zum Sender und IDT A zum Empfänger. Bei Sende-IDT (A) wird zur Zeit $t = t_1$ die bidirektionale Charakteristik der SAW-Ausbreitung verwendet.

5.1.3 Berechnung der möglichen IDT Positionen und Ausdehnung

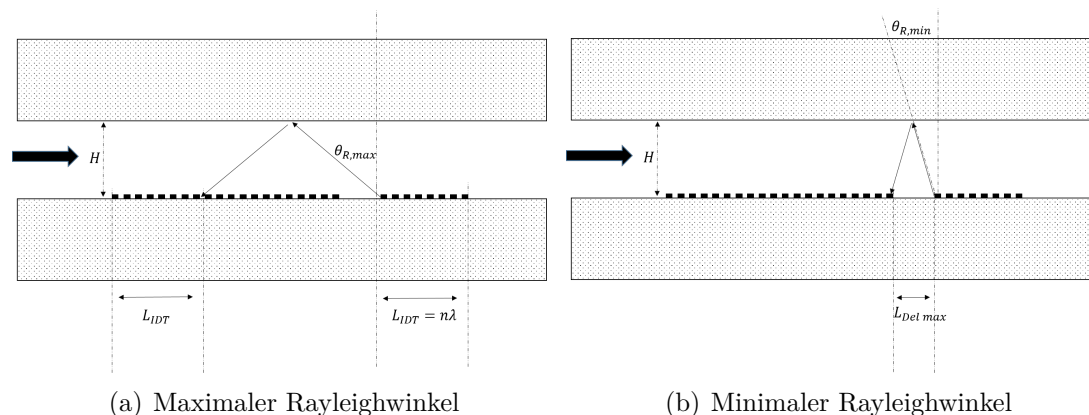


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Anordnung mit den drei IDTs zur Berechnung der Position und der Ausdehnung des großen IDT in Relation zum Zentral-IDT.

Die Anordnung und Ausdehnung insbesondere des großen IDTs in Relation zum zentralen IDT erfordert eine Berechnung der möglichen Positionen. Zur Berechnung des maximal sinnvollen Abstands des großen IDTs relativ zum Zentral IDT wird der minimal mögliche Rayleighwinkel in Abbildung 16 (b) betrachtet. Aus einer einfachen trigonometrischen Betrachtung ergibt sich hierbei (mit berechtigter Vernachlässigung des örtlichen Versatzes aufgrund des Flusses) für die maximale Delaylinelänge zwischem kleinen und großen IDT:

$$L_{\text{Del,max}} = \tan(\theta_{\text{min}})2H. \quad (38)$$

Wobei H die Kanalhöhe und θ_{min} der minimale Rayleighwinkel ist, der bei einer minimal sinnvollen Fluidschallgeschwindigkeit auftritt. Aus einer minimal angenommenen Fluidschallgeschwindigkeit von $c_f = 980$ m/s und der Oberflächenwellengeschwindigkeit von $c_s = 3980$ m/s ergibt sich ein minimaler Rayleighwinkel von $\theta_{\text{min}} \approx 14,2^\circ$. Das ergibt generell einen Abstand des großen IDTs von $L_{\text{Del,max}} = 0,5H$. Bei einer Kanalhöhe von $0,5$ mm entspricht dies ca. 250 μm oder im Falle unserer gewählten Frequenz von 68 MHz: $L_{\text{Del,max}} = 4,3\lambda_S$. Die Berechnung der maximalen Länge des Propagationszeit-IDTs erfolgt unter Betrachtung von Abbildung 16 (a) zu:

$$L_{\text{long IDT}} = \tan(\theta_{\text{max}})2H + n\lambda_S - L_{\text{Del,max}}. \quad (39)$$

Mit n als jeweilige Periodenzahl der kleinen IDTs. Daraus ergibt sich im Falle der Kanalhöhe von $0,5$ mm und einem maximalen Rayleighwinkel von $\theta_{\text{max}} =$

$\sin^{-1}(c_{f,max}/c_S) = 32^\circ$ (bei $c_{f,max} = 2100$ m/s), eine Länge von 1620 μm . Das ergibt also eine Minimalausdehnung des langen IDTs bei dieser Anordnung und bei der gewählten Frequenz von 27 Perioden. Es ist jedoch jeweils sicherzustellen, dass zum Zeitpunkt der Propagationsmessung kein weiteres Wellenpaket im Bereich des ausgedehnten IDTs ist. Je größer die Periodenzahl dieses IDTs, desto höher ist entsprechend die Wahrscheinlichkeit eines Überlapps der Wellenpakete. Um abzuschätzen, ob der erste Ultraschall Empfangspuls nicht mit der verbleibenden leaky-SAW überlappt, wird die Differenz der Ankunftszeit am großen IDT von der Zeit, bis die leaky SAW den langen IDT durchlaufen hat, genommen: Für diese Abschätzung wird wieder die größte hier angenommene Fluidschallgeschwindigkeit von 2200 m/s verwendet. Es ergibt sich (Gleichung 51):

$$\Delta\tau_F - \Delta\tau_S = \frac{2H}{c_f \sqrt{1 - \frac{c_f^2}{c_S^2}}} - \frac{L_{IDT,min} + L_{Del,max}}{c_S} = 80 \text{ ns} > 0. \quad (40)$$

$\Delta\tau_F$ und $\Delta\tau_S$ sind die einfachen Propagationszeiten der SAW und der Druckwelle. Das heißt also, dass beim Eintreffen des ersten Druckwellen-Ultraschallpulses auf dem langen IDT, die Front der leaky-SAW bereits seit 80 ns den langen IDT wieder verlassen hat. Da diese Zeitdifferenz nur wenigen Perioden entspricht, und aufgrund der Ausdehnung des Schallpaketes noch Restleistung der abklingenden SAW im Bereich des langen IDT sein wird, ermitteln wir noch die Dämpfung des leaky-SAW Signals als Funktion des Abstandes vom zentralen IDT. Hierfür wird die Berechnung von [38] verwendet, nach dessen Arbeit für die $1/e$ Abklinglänge l_S der SAW Intensität gilt:

$$l_S = 0.45 \frac{\rho_S c_S}{\rho_F c_f} \lambda_S. \quad (41)$$

Das bidirektionale Abklingverhalten ist in Abbildung 17 dargestellt. Wobei in diesem Plot der Zentral-IDT als Sender fungiert und ausgehend vom IDT Rand geplottet wurde. Am IDT Rand entsteht zum Ende des Hochfrequenz Stimulationssignals die maximale Leistung des gesamten SAW- bzw. Ultraschallpulses. Die Abklingkurve wurde für vier gängige Fluide aufgetragen. Zusätzlich wurde in dem Plot noch exemplarisch das Dämpfungsverhalten von Wasser (gestrichelte Linien) geplottet, damit die Leaky SAW- und die Druckwellenintensität direkt verglichen werden kann. Auf der Positionsachse ist mittels eines kleinen Quaders die minimal sinnvolle Ausdehnung dieses IDTs markiert. Es zeigt sich, dass im Bereich kleiner 2200 μm bei jedem im Plot betrachteten Fluid die Leistung weniger als 5% der Anfangsleistung abgefallen ist. Damit ist im Zeitbereich des Eintreffens des gesamten Druckwellenpulses keine nennenswerte leaky-SAW-Leistung, die zu einer fehlerhaften Messung führen könnte, mehr vorhanden.

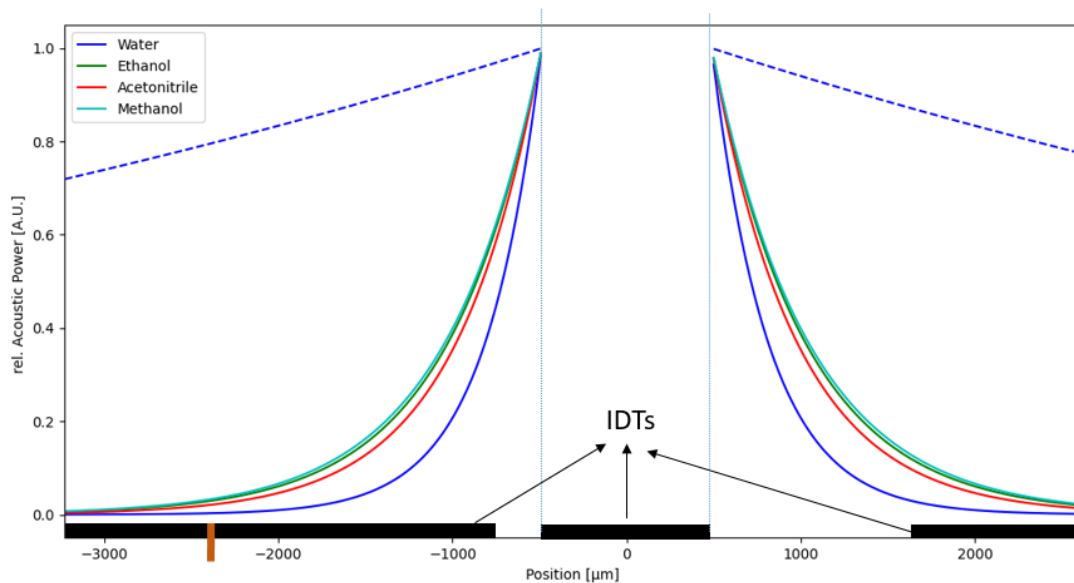


Abbildung 17: Darstellung der relativen SAW- und Ultraschalleistungen als Funktion des Ortes bezogen auf die maximale Initialleistung eines Sendepulses einiger in dieser Arbeit verwendeter Fluide. Es wird eine bidirektionale Anregung durch den zentralen IDT angenommen. Die maximale Leistung eines Pulses stellt sich an den Rändern des Sende-IDTs direkt zum Ende des Hochfrequenzpulses ein. Die durchgezogenen stark abklingenden Plots entsprechen dem Abklingverhalten der Leaky SAW und die gestrichelte Linie steht für die Dämpfung der Ultraschalleistung am Beispiel von Wasser. Die SAW und Ultraschalleistungen sind initial nicht identisch, das wird der Überschaubarkeit halber hier aber angenommen. Verluste durch die Reflexion der Ultraschallwelle werden ebenfalls nicht berücksichtigt. Die braune Markierung auf der Positions-Achse stellt die berechnete minimale Länge eines langen IDTs dar.

5.1.4 Herleitung des Flusssignals

In Abbildung 15 ist der schematische, örtliche Versatz der akustischen Wellen dargestellt. Der Versatz ist im einfachsten Fall bedingt durch ein parabolisches Strömungsprofil (Hagen Poiseuille Fluss). Die orangen gebogenen Pfeile dienen hier als Indikator des Versatzes als Funktion der Position z im Kanal. Die tatsächlichen Translationsänderungen bei der maximalen Flussänderung sind in der Größenordnung eines Hundertstels der SAW-Wellenlänge. Das entspricht einer Phasenlänge von etwa 3° . Entsprechend ist das bei der verwendeten SAW Resonanzfrequenz von 68 MHz ein flussbedingten Versatz der Welle von etwa $0.5 \mu\text{m}$. Die folgende Herleitung beruht jedoch vorerst auf der unrealistischen und vereinfachten Annahme, dass die gesamte Strömung im Kanal konstant ist. In Abschnitt 5.3 wird gezeigt, dass diese vereinfachte Annahme eine gute Näherung des tatsächlichen Phasenverhaltens liefert. Die Geschwindigkeit der Flüssigkeit im gesamten Kanal in x-Richtung ergibt sich somit zu:

$$v_x = Q/A. \quad (42)$$

Q entspricht dem Volumenfluss und A ist die Querschnittsfläche des Kanals. Es wird nun angenommen, dass zur Zeit $t = t_1$ mit IDT A ein Wellenpaket angeregt wird, das von IDT A zu IDT B (positive x-Richtung) durch das Fluid propagiert. Wir definieren nun eine Zeit $t_2 = t_1 + \Delta t$ so, dass alle Antwortsignale (das elektrische Übersprechen, die leaky SAW, die Druckwellenpulse und weiter folgende unerwünschte Signale) durch IDT B bereits empfangen wurden, so dass das Signal gerade wieder auf seinem Basislevel ist. Die absolute beziehungsweise einseitige Phasenmessung, wie detailliert beschrieben in Abschnitt 5.2.1, ergibt nach der Auswertung des Signals, das innerhalb des Zeitraumes zwischen t_1 und t_2 entsteht, die relative Phasenlage φ_{AB} zwischen gesendeten und empfangenen Signalen. Dieses Phasensignal befindet sich in einem Zwischenspeicher, während die Sende- und Empfangscharakteristik von IDT A und IDT B getauscht werden und simultan die Phasenmessung φ_{BA} durchgeführt wird. Mit der Annahme, dass die Zeit Δt genügend klein ist gilt:

$$\varphi_{AB} - \varphi_{BA} = f(v_x, \Delta\tau). \quad (43)$$

$\Delta\tau$ ist die reine Propagationszeit der Welle im Fluid. Im Folgenden soll die Funktion $f(v_x, \Delta\tau)$ berechnet werden. Wir beginnen mit dem flussbedingten örtlichen Versatz in negativer x-Richtung eines Wellenpakets, das innerhalb der Zeit $\Delta\tau$ von IDT A zu IDT B propagiert. Unter der Annahme des konstanten Flusses, sowie Flussprofiles, ergibt das einen örtlichen Versatz von:

$$\Delta x_{AB} = v_x \Delta\tau. \quad (44)$$

Der Ausdruck Δx kann zudem als Funktion der SAW Geschwindigkeit c_S beschrieben werden. Das ist möglich, da die Welle mit dem leichten örtlichen Versatz (vgl. Abbildung 15) in das Substrat koppelt, und damit die verbleibende Strecke welche die Welle als SAW zurücklegt, verändert ist. Im betrachteten Spezialfall ist diese Strecke, verglichen mit einer Wellenausbreitung ohne Fluss, aber im identischen Fluid, größer, da die Welle sich entgegen der Flussrichtung ausbreitet. Der örtliche Versatz ergibt sich zu:

$$\Delta x_{AB}(t) = \Delta t_{SAW,AB} + f(s_i). \quad (45)$$

$\Delta t_{SAW,AB}$ markiert den zugehörigen zeitlichen Versatz der SAW aufgrund der örtlichen Differenz Δx . $f(s_i)$ ist eine Funktion, die alle symmetrischen Shifts bezogen auf den Fluss und dessen Ausbreitungsrichtung berücksichtigt. Glücklicherweise sind praktisch alle Signale, welche Einfluss auf die Phase haben, symmetrisch bezüglich der x-Richtung, weshalb diese unerwünschten Signale relativ leicht zu kompensieren sind. Gleichsetzen von Gleichung 44 und 45 sowie Umstellen nach $\Delta t_{SAW,AB}$ ergibt:

$$\Delta t_{SAW,AB} = \frac{v_x \Delta \tau}{c_S} - \frac{f(s_i)}{c_S}. \quad (46)$$

Um den Zeitversatz mit unseren Messdaten vergleichen zu können, wird dieser nun über die korrespondierende Phasenänderung dargestellt:

$$\Delta \varphi_{AB} = 2\pi f \cdot \left(\frac{v_x \Delta \tau}{c_S} - \frac{f(s_i)}{c_S} \right). \quad (47)$$

Wenn wir nun die entgegengesetzte Richtung der Wellenausbreitung von IDT B zu IDT A betrachten, mit einem Start des Intervalls zur Zeit $t = t_2$, erhalten wir äquivalent einen örtlichen Versatz Δx_{BA} und eine korrespondierende Phasendifferenz von $\Delta \varphi_{BA}$:

$$\Delta \varphi_{BA} = 2\pi f \cdot \left(\frac{-v_x \Delta \tau}{c_S} - \frac{f(s_i)}{c_S} \right). \quad (48)$$

Die Differenz der beiden Terme $\Delta \varphi_{AB}$ und $\Delta \varphi_{BA}$ ermöglicht es nun, die Terme $f(s_i)$ zu kompensieren:

$$\Delta(\Delta \varphi) = \Delta \varphi_{AB} - \Delta \varphi_{BA} = \frac{4\pi f v_x \Delta \tau}{c_S}, \quad (49)$$

wobei $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz und ω/c_S der SAW Wellenvektor ist, der in dieser Betrachtung als konstant angenommen wird. Aus Gründen der Lesbarkeit wird $\Delta(\Delta \varphi)$ von nun an als $\Delta \varphi$ bezeichnet und es ergibt sich:

$$\Delta\varphi = 2kv_x\Delta\tau. \quad (50)$$

Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass die Phasendifferenz nicht nur von der Flussgeschwindigkeit abhängig ist, sondern zusätzlich noch von der reinen Verweildauer der Welle im Fluid (i). Um die Verweildauer zu bestimmen, kann für eine fluidunabhängige Messung für jedes spezifische Fluid die zugehörige Propagationsdauer $\Delta\tau(i)$ bestimmt werden und so durch normieren des Phasendifferenzwertes mit der Propagationszeit die Fluidabhängigkeit eliminiert werden.

$\Delta\tau$ kann außerdem über die SAW Geschwindigkeit c_S , die Fluid Schallgeschwindigkeit c_f und die Höhe H des Fluid Kanals ausgedrückt werden. Durch eine einfache geometrische Betrachtung (vgl. auch Abbildung 15 (b)) ergibt sich für die Propagationszeit:

$$\Delta\tau = \frac{2H}{c_f\sqrt{1 - \frac{c_f^2}{c_S^2}}}. \quad (51)$$

Für den Phasenversatz $\Delta\varphi$ ergibt das

$$\Delta\varphi = \frac{4nkv_xH}{c_f\sqrt{1 - \frac{c_f^2}{c_S^2}}}. \quad (52)$$

Mit n , der Anzahl der Propagationen der Druckwelle durch den Kanal.

5.1.5 Messtechnik zur SAW induzierten Volumenflussmessung

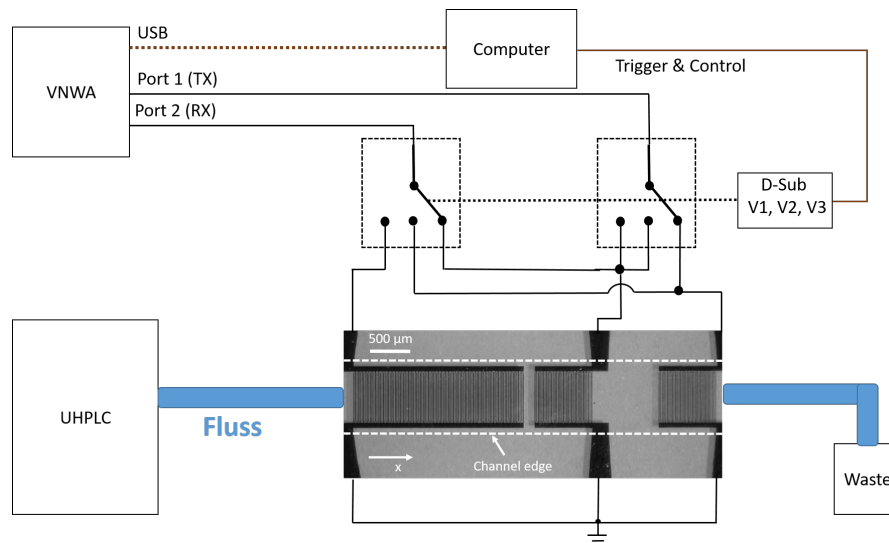


Abbildung 18: Prinzip des experimentellen Aufbaus. Der Volumenfluss wird durch ein kommerzielles UHPLC-System vorgegeben. Über eine Anschlusskapillare wird das Fluid direkt in die Messzelle geleitet (links) und über eine Gegendruckkapillare (rechts) wieder verworfen. In der Messzelle propagieren die akustischen, SAW induzierten Wellen durch das Fluid und werden dort der Strömung und den Fluideigenschaften ausgesetzt. Die Erzeugung und Verarbeitung der hochfrequenten Signale erfolgt mittels eines unidirektionalen vektoriellen Netzwerkanalysator (VNWA). Ein extern angebrachtes Routersystem bestehend aus zwei Hochfrequenzschaltern mit jeweils drei verwendeten Schaltwegen dient zur Steuerung des Hochfrequenzganges des SAW Chips. Die offenen Enden des Schalters werden auf 50 Ohm geschaltet. Die Steuerung des VNWA's und des Routersystems, sowie die Datenaufnahme erfolgt mit einem PC.

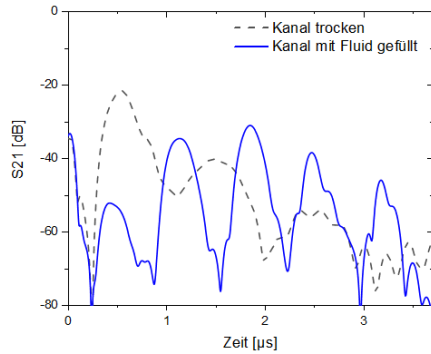
Das relevante Messsignal ist die Phase S_{21} des Netzwerkanalysators, wie auch die Transmissionszeit $\Delta\tau$, die ebenfalls mit dem Netzwerkanalysator bestimmt werden kann. Im vorliegenden Fall werden Signale der „Centerfrequenz“ von 68 MHz (Resonanz-Frequenz der verwendeten Single-Split IDTs) und einer Bandbreite von 20 MHz erzeugt und während eines so genannten „Frequenz-Sweeps“ des Netzwerkanalysators kontinuierlich ausgewertet. Da bei der verwendeten Messweise die so genannte „Time Gate Methode“ (Erklärung folgt) Anwendung findet, muss die Auflösung im Zeitbereich genügend genau sein. Deshalb wird eine entsprechend hohe Bandbreite verwendet, da für die Genauigkeit im Zeitbereich gilt: $\frac{1}{f_{max}-f_{min}} \approx \Delta t$, wobei f_{min} die Startfrequenz und f_{max} die Stopfrequenz eines Sweeps ist. Nach einem Frequenz-Sweep des Netzwerkanalysators liegt das rohe S_{21} Signal vor. Dieses Signal wird in die Zeitdomäne Fourier transformiert und ein Bereich um

Simultane Schaltung der RF-Switches			
Status	Binär (V3,V2,V1)	Schalterstellung (exclusive)	Tx IDT \rightarrow Rx IDT
2	001	RF Com - RF 1	A \rightarrow B
3	010	RF Com - RF 2	B \rightarrow A
4	011	RF Com - RF 3	A \rightarrow C

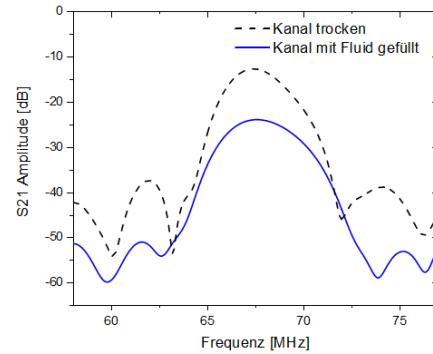
Tabelle 2: Routingtabelle zur RF-Schaltungssteuerung

den relevanten Signalpuls wird extrahiert (Vgl. Abbildung 19 (a)). Das in den Frequenzbereich rücktransformierte S21 Signal ist in dieser Abbildung exemplarisch mit der charakteristischen Amplitude dargestellt (b). Die Fouriertransformation und zeitliche Bereinigung des Signals beschreibt die gerade angesprochene Time Gate Methode. Abbildung 19 zeigt eine Überlagerung zweier SAW Signale im Zeit- und im zeitbereinigten Frequenzbereich. Die Signale wurden mit dem Aufbau aus Abbildung 15 bzw. 14 aufgenommen. Dabei wurden die grauen Messungen bei einem trockenem Kanal und die blauen Messungen bei einem wassergefüllten Kanal aufgenommen. Insbesondere im Zeitbereich sind die Signale, die auch schon aus in Abbildung 13 bekannt sind, wiederzuerkennen. Bei dem grauen Signal ohne Fluid im Kanal überwiegt der erste SAW-Empfangspuls deutlich. Die transparenten Rechtecke sollen schematisch den zeitlich extrahierten Bereich zeigen. Die Figuren im Frequenzbereich sind bereits bereinigte Signale. Das erkennt man insbesondere an dem glatten Signalverlauf. Mehrere Peaks im Zeitbereich zeigen sich durch „hochfrequente“ Schwankungen im Frequenzbereich.

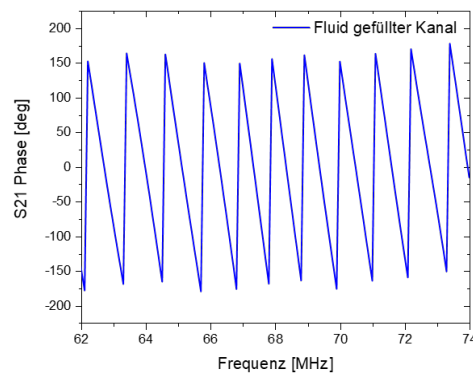
Der verwendete Netzwerkanalysator ist von unidirektionaler Bauart. Dies bedeutet konkret, dass der Sende- und der Empfangsport nicht gewechselt werden können. Damit die in dieser Arbeit notwendige wechselseitige Phasenmessung möglich wird, ist ein periodischer Wechsel des Transmitter- und des Empfänger-IDTs nötig. Außerdem wird bei der Verwendung des langen Empfangs IDTs zur Messung der Propagationszeit $\Delta\tau$ ein weiterer Weg des Signals über den Chip benötigt. Um die Signale entsprechend zu „routen“ wird ein Aufbau wie in Abbildung 18. Die Hochfrequenzschalter haben jeweils vier verschiedene mögliche Schalterstellungen, wobei der Eingang jedes Schalters unveränderlich ist, und die vier Ausgänge durch die Einstellung verschiedener Zustände der Steuereingänge der Schalter geändert werden können. Für die vorliegende Schaltung werden drei Schaltwege gebraucht und gemäß Abbildung 18 verschaltet. In Tabelle 2 sind die nötigen Signale, die simultan an beiden Schaltern am entsprechenden Steuerpin vorliegen müssen, angegeben um das Signal am Eingang der Schalter (RF Com) auf das gewünschte Ausgangssignal zu routen. In der rechten Spalte der Tabelle sind die zu einem bestimmten Zustand gehörigen Wege der SAW aufgelistet. Der per PC gesteuerte und ausgelesene Netzwerkanalysator triggert nun seinerseits nach einem vollständigen



(a) S21 fouriertransformiert (Zeitdomäne)



(b) S21 Amplitude (Frequenzdomäne)



(c) S21 Phase in der Frequenzdomäne

Abbildung 19: Darstellung des gemessenen S21 Signals in der Zeitdomäne (a) eines trockenen (schwarz) und eines Fluid gefüllten (hier Wasser) Kanals (blau). Der graue und blaue transparente Balken repräsentiert jeweils den Bereich, der in der Zeitdomäne extrahiert wurde, um die Signale im Graphen (b) nach einer Rücktransformation in die Frequenzdomäne zu erhalten. Das korrespondierende Phasensignal in (c) wird an der fixen Frequenz, die im Bereich der maximalen Amplitude des Graphen (b) liegt, kontinuierlich ausgelesen und für die Phasendifferenzmessung verwendet.

Sweep und entsprechender Datenaufnahme (Dauer etwa 20 ms) simultan die Hochfrequenzschalter, so dass diese in den nächsten Zustand übergehen können. Nach einer vollständigen Messperiode wird das Phasendifferenzsignal aus der Differenz der Phasen der Streuparameter S_{21} und S_{12} zu:

$$\Delta\varphi = \varphi_{AB} - \varphi_{BA} \quad (53)$$

gebildet. Das entspricht in guter Näherung dem in Abschnitt 5.1.4, Gleichung 50, hergeleitete Phasendifferenzsignal, das linear von der Flussgeschwindigkeit, jedoch auch noch von der Verweildauer $\Delta\tau$ der Welle im Fluid, und damit von der Schallgeschwindigkeit des entsprechenden Fluids c_f abhängig ist. Wie in Abschnitt 5.2.10 gezeigt, ist die Messung dieses Signals sehr genau möglich und daher von Relevanz in dieser Arbeit. Um jedoch eine flussunabhängige Messung zu ermöglichen, wird das Phasendifferenzsignal noch mit der Propagationsdauer $\Delta\tau$ normiert. Zu diesem Zweck wird ein vergleichbares Signal-Maximum, wie das in Abbildung 19 (a) dargestellte Signal im Zeitbereich, verfolgt.

5.2 Experimentelle Auswertung

In diesem Abschnitt werden verschiedene Messungen zur Volumenflussmessung durchgeführt. Im ersten Teil erfolgen grundlegende Charakterisierungen der Zelle, gefolgt von der fluidabhängigen sehr präzisen Phasendifferenzmessung. Am Ende dieses Abschnitts wird die fluidunabhängige Volumenflussmessung gezeigt. Der Fluss wird von einer Kolbenpumpe des Typs Vanquish VF-P10, die in einem UHPLC System von Thermo Fisher Scientific integriert ist, vorgegeben.

5.2.1 Einseitige Phasenmessung

Eingangs wird gezeigt, wie stark das einseitige Phasensignal des Streuparameters S21 φ_{AB} bzw. φ_{BA} ⁵ von der Variation der Fluideigenschaften und insbesondere von den Schallgeschwindigkeitsänderungen abhängig ist. Hierzu ist in Abbildung 20 der auf Wasser mit 22°C bezogene Phasenverlauf als Funktion von Lösungsmittelkonzentrationen in Wasser dargestellt. Die Messung ist nicht interpoliert, sie enthält die tatsächlich aufgenommenen Daten in der dargestellten Genauigkeit. Dies ist möglich, da über die UHPLC ein zeitlicher konstanter Volumengradient von Fluid A_x in Fluid $B_{100\%-x}$ vorgegeben werden kann. Wobei x der Volumenanteil des Lösungsmittels (A) in Wasser (B) ist. Die Zeitskala kann dann leicht in die dazu lineare Konzentrationskala überführt werden.

Wasser	Ethanol	Methanol	Acetonitril	Isopropanol
1497 m/s	1145 m/s	1104 m/s	1260 m/s	1205 m/s

Tabelle 3: Schallgeschwindigkeiten verschiedener Fluide bei 25°C [40], [41], [42]

⁵Die Signale φ_{AB} bzw. φ_{BA} unterscheiden sich zu einem festen Zeitpunkt nur um das Flusssignal und sind daher aufgrund des großen Fluid bedingten Phasenshifts in guter Näherung identisch

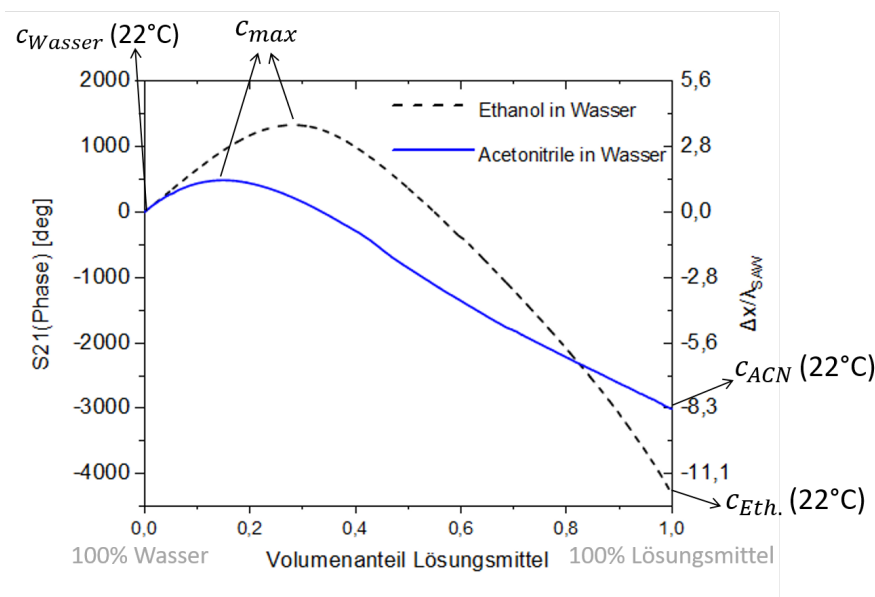
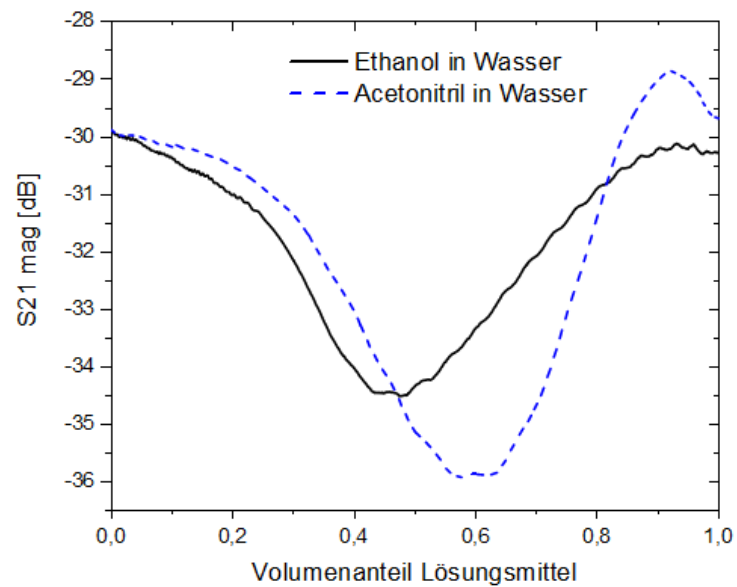


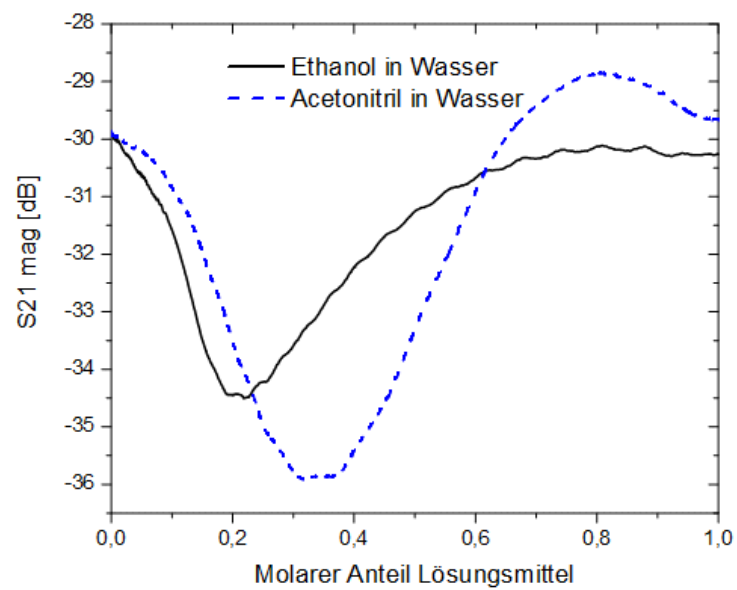
Abbildung 20: Phasensignal (aus S21) von Acetonitril und Ethanol in Wasser als Funktion des Volumenanteils der Lösungsmittel. Die Fluidtemperaturen betragen während der Messung 22°C.

5.2.2 Dämpfung als Funktion von Fluidmischungen

Die Daten in Abbildung 21 wurden analog zur Messung in 5.2.1 erneut mit einem konstanten zeitlichen Gradienten von Fluid A (Lösungsmittel) zu Fluid B (Wasser) vorgegeben. Daraus konnten die relativen Volumenanteile berechnet werden. Es ergibt sich ein für Alkohol-Wasser-Mischungen typisches Dämpfungsverhalten mit einem ausgeprägten Minimum der Übertragungsleistung im Bereich zwischen einem Alkohol Volumenanteil von 45 Vol% Ethanol in Wasser und ca. 60 Vol% Acetonitril in Wasser. Da in Literaturangaben zu diesem Thema fast ausschließlich relative Molare Anteile der Lösemittel angegeben sind, rechnen wir die Skala entsprechend um (Abbildung 21(b)). Es ergibt sich ein Maximum der Absorption bei einem Stoffmengenanteil von 20 % Ethanol in Wasser und ca. 35 % Acetonitril in Wasser. In [43] wird ein Viskositätsmaximum bei ca. 20 % bis 30 % Ethanol in Wasser und bei nur 10 % Acetonitril in Wasser gefunden. Eine weitere Quelle zur Absorptionsmessung ist [44]. Dort liegt das gefundene Absorptionsmaximum einer akustischen Welle (hier nur für Ethanol in Wasser) ebenfalls bei 20 % bis 30 %. Die Messungen in den beiden angegebenen Arbeiten wurden bei 25 °C durchgeführt. Es fällt auf, dass bei Ethanol in Wasser die Minima relativ gut übereinstimmen. Bei Acetonitril in Wasser gibt es hingegen eine auffällige Abweichung von über 25 %. Der Unterschied ist wahrscheinlich damit zu erklären, dass der variierende Ray-



(a) Dämpfung als Funktion von Volumenanteilen



(b) Dämpfung als Funktion von molaren Anteilen

Abbildung 21: Amplitude des S21-Signal (in dB) als Funktion des Lösungsmittel Volumenanteils (a) und als Funktion von molaren Anteilen.

leighwinkel zu unterschiedlichen Reststrecken Δt der Welle auf dem Substrat führt (Abbildung 15). Die SAW auf dem Substrat klingt sehr stark exponentiell ab und führt daher zu einer zusätzlichen, scheinbar großen Dämpfung bei der Betrachtung eines bestimmten Pulses. Die größte Strecke muss die Welle als leaky SAW für kleine Schallgeschwindigkeiten zurücklegen, da der Rayleighwinkel damit entsprechend klein wird und somit der projizierte Pfad der Druckwellen, vom Punkt des Auskoppeln bis zum erneuten Einkoppeln auf die SAW-Chip Oberfläche, verkürzt wird. Für eine fiktive Flüssigkeit mit konstant akustischem Dämpfungsverhalten aber variabler Schallgeschwindigkeit, wäre am Punkt der kleinsten Schallgeschwindigkeit also die größte scheinbare Dämpfung bei der Messung mit unserer Fluidzelle zu finden. Bei den betrachteten Fluiden Ethanol und Acetonitril ist dieses Minimum jeweils in der reinen Lösungsmittelphase (100 % Lösungsmittel). Da also der reine Dämpfungsmechanismus der Welle durch den Leaky-Charakter der SAW verändert wird, ist dieser Fluidkanal in der momentanen Konfiguration eher nicht zur quantitativen Dämpfungsmessung von akustischen Wellen in Fluiden geeignet. Die Versuchsreihe dieses Abschnittes zeigt aber sehr wohl, dass die Dämpfungen auch von höherviskosen Flüssigkeiten, wie Alkohol-Wassermischungen, noch klein genug sind, um das Empfangssignal anderweitig weiterverwenden zu können.

5.2.3 Druckabhängigkeit und Kanalgeometrievariation

Die Variation der Kanalbreite verändert bei konstantem Fluss und konstanter Kanalhöhe gemäß $Q = v_x \cdot BH$ die Flussgeschwindigkeit und damit der Phasenunterschied aufgrund des Flusssignals gemäß Gleichung 52. H ist die Kanalhöhe und B die Kanalbreite. Mit $\varphi \propto v_x = Q/(HB)$ ist eine hyperbolische Abhängigkeit des Phasensignals von der Kanalbreite zu erwarten. In Abbildung 22 ist die Normierungskonstante für der Phasendifferenzmessung für verschiedene Kanalbereiten und eine unterschiedliche Zahl von Kanaldurchläufen des Ultraschallsignals aufgetragen. Die Fluidtemperaturen betragen ca. 22 °C. Die erwarteten Tendenzen sind direkt aus dem Diagrammen abzulesen.

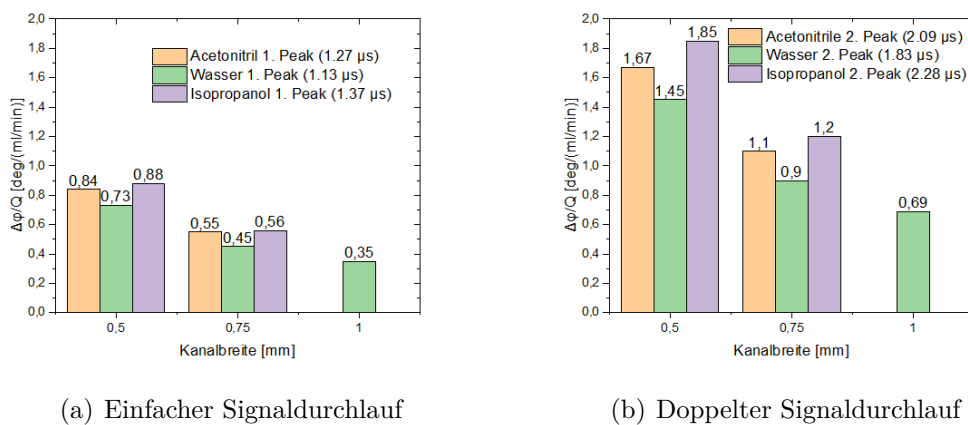


Abbildung 22: Phasendifferenz bei einem Fluss von 1 ml/min für verschiedene Kanalquerschnitte bei einfacher (a) und zweifacher (b) Reflexion des Ultraschallsignals an der Kanal Deckplatte für verschiedene Fluide. In der Legende ist für jedes Fluid das Maximum des zugehörigen Signalpeaks aufgetragen.

Nun wird untersucht, wie sich das Phasendifferenzsignal bei einer Variation des Innendrucks der Messzelle verändert. Dafür werden unterschiedliche Gegendruckkapillaren verwendet, die in der HPLC gängig sind. Es wurden folgende Kapillaren (Charakterisiert durch die Länge l und den inneren Durchmesser d) an den Ausgang der Fluidzelle angeschlossen: $d_1 = 130 \mu\text{m}$, $l_1 = 150 \text{ mm}$, $d_2 = 250 \mu\text{m}$, $l_2 = 100 \text{ mm}$ sowie $d_3 = 100 \mu\text{m}$, $l_3 = 450 \text{ mm}$. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 23 dargestellt. Bei Kapillare 1 und Kapillare 2 zeigt sich trotz des merklichen Druckunterschieds von 4 bar kein messbarer Unterschied in der Phasendifferenz. Kapillare 3 bewirkt einen Innendruck von ca. 57 bar. Bei diesem Druck war die Sensitivität des Flusssignals etwas verringert. Dies lässt sich sehr wahrscheinlich auf eine höhere, druckbedingte Schallgeschwindigkeit zurückführen, die gemäß Gleichung 52 zu einer geringeren Phasendifferenz führt.

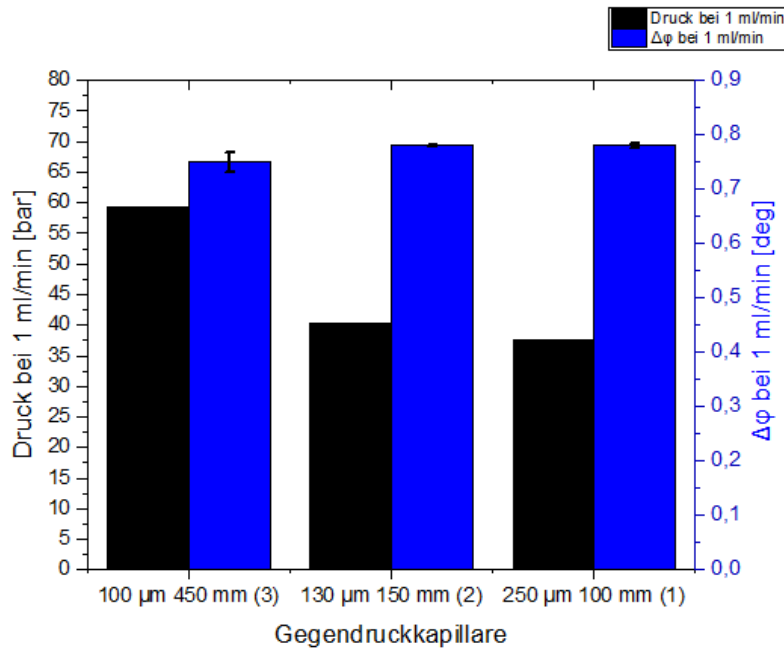


Abbildung 23: Verhalten des Phasendifferenzsignals als Funktion des variablen Innendrucks in der Messzelle.

5.2.4 Erste Messungen und Verbesserung des Phasendifferenzsignals durch die Kompensation symmetrischer Effekte 1. und 2. Ordnung

Zwischen den gemessenen Phasenwerten zur Phasendifferenzbildung, wie in 5.1.4 hergeleitet, liegt die endliche Zeit Δt . Deshalb sind in den Phasendifferenzwerten zusätzlich noch Effekte der symmetrischen Signale höherer Ordnung enthalten. In diesem Abschnitt wird nun ein digitaler Filter hergeleitet, der Fehler aufgrund dieser differentiellen Effekte bis einschließlich zweiter Ordnung minimiert. Zur Herleitung der Signalfilterung werden die einzelnen Phasenmessungen φ_i in der Zeitdomäne betrachtet. Zu einem fixen Zeitpunkt der Messung t_i ergibt sich die Phase des S21 Parameters zu:

$$\varphi_i(t_i, v_{x,i}, c_f, F_i) = s(F_i) + g(c_f)v_{x,i}(t_i). \quad (54)$$

Da der Phasenanteil, der die Geschwindigkeitsinformation der Welle enthält, linear zur Geschwindigkeit v_x ist, kann dieser als Summand von den symmetrischen (und bei der Flussmessung unerwünschten) Phasenanteilen $s(F_i)$ getrennt werden. Die Proportionalitätskonstante $g(c_f)$ wird als betraglich konstant angenommen, da wir für den Moment ein Fluid konstanter Schallgeschwindigkeit betrachten. Das Vorzeichen von $g(c_f)$ wechselt bei jedem gemessenen Phasenwert, weil bei

jeder Messung die Sende- und Empfangscharakteristik der beiden IDTs gewechselt wird (Abschnitt 5.1.5). Mit einer angenommenen Zeitdauer von Δt zwischen den Messungen ergeben sich die Phasenwerte zu:

$$\varphi(t \pm i\Delta t) = f(t \pm i\Delta t) + g(c_f)v_x(t \pm i\Delta t). \quad (55)$$

i ist in diesem Fall eine ganze Zahl und läuft von $i = -2$ bis $i = 2$. Wobei $i = -2$ der aktuellste Wert der Messung ist. Um die gemessene Phasendifferenz von den Werten höherer Ordnung zu bereinigen, entwickeln wir die Phase zum Zeitschritt t_0 um daraus näherungsweise die Phase zum Zeitschritt $t_1 = t_0 + \Delta t$ zu erhalten:

$$\varphi(t_0 + \Delta t) = \varphi(t_0) + \frac{\partial \varphi_{t_0}(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi_{t_0}(t)}{\partial t^2} (\Delta t)^2 + \mathcal{O}^3. \quad (56)$$

Da die exakten Ableitungen aufgrund der finiten Messweise nicht zur Verfügung stehen, bedienen wir uns finiter zentraler Differenzen [45], wonach gilt, dass:

$$f'(t') \approx \frac{f(t' + \frac{1}{2}\Delta t') - f(t' - \frac{1}{2}\Delta t')}{\Delta t'} \quad (57)$$

$$f''(t') \approx \frac{f(t' + \Delta t') - 2f(t') + f(t' - \Delta t')}{(\Delta t')^2}$$

Wir definieren nun, dass $\Delta t' = 2\Delta t$. Hier ist Δt der zeitlicher Abstand zwischen den Messungen. Für $f(t')$ wird die Phase $\varphi(t)$ eingesetzt. Somit können auch die Ableitungen der Phase als finite Differenzen erster und zweiter Ordnung beschrieben werden:

$$\frac{\partial \varphi_{t_0}(t)}{\partial t} \approx \frac{\varphi(t_0 + \Delta t) - \varphi(t_0 - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (58)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{t_0}(t)}{\partial t^2} \approx \frac{\varphi(t_0 + 2\Delta t) - 2\varphi(t_0) + \varphi(t_0 - 2\Delta t)}{(2\Delta t)^2}$$

Setzen wir nun 58 in 56 und 56 in 55 ein, so erhalten wir unter Berücksichtigung des wechselnden Vorzeichens von $g(c_f)$ aus Gleichung 55 folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \varphi(t_0 + \Delta t) = & \varphi(t_0) + s(F(t_0 + \Delta t)) - s(F(t_0)) \\ & + g(c_f)v_x(t_0 + \Delta t) + g(c_f)v_x(t_0) \\ & + \frac{\varphi(t_0 + \Delta t)}{2} - \frac{\varphi(t_0 - \Delta t)}{2} + \frac{\varphi(t_0 + 2\Delta t)}{8} - \frac{\varphi(t_0)}{4} + \frac{\varphi(t_0 - 2\Delta t)}{8}. \end{aligned} \quad (59)$$

Unter der Annahme, dass $s(F(t_0 + \Delta t)) - s(F(t_0)) \approx 0$ und $g(c_f)v_x(t_0 + \Delta t) + g(c_f)v_x(t_0) \approx 2g(c_f)v_x(t_0)$ verbleibt nach dem Zusammenfassen der übrigen Terme für den Term mit der Flussgeschwindigkeit:

$$2g(c_f)v_x(t_0) \approx -\frac{1}{8}\varphi(t_0 - 2\Delta t) + \frac{1}{2}\varphi(t_0 - \Delta t) - \frac{3}{4}\varphi(t_0) + \frac{1}{2}\varphi(t_0 + \Delta t) - \frac{1}{8}\varphi(t_0 + 2\Delta t). \quad (60)$$

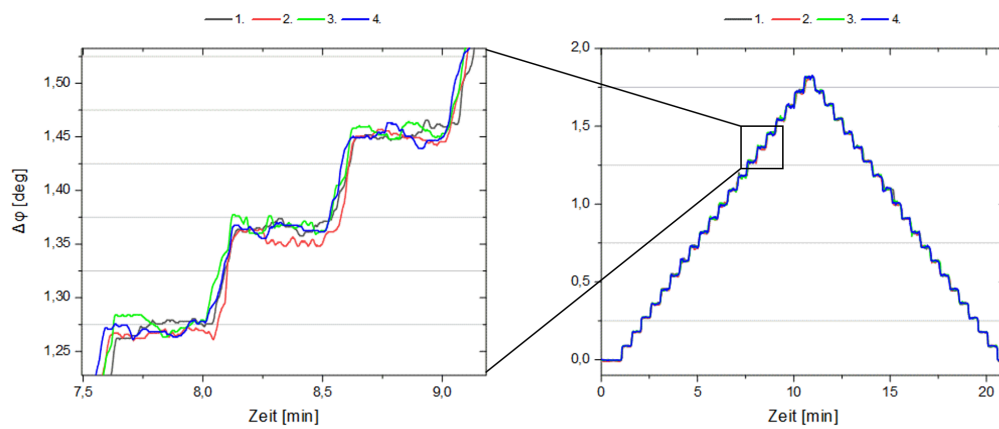
Somit kann also eine einfache aber effektive Signalbereinigung durch eine gewichtete gleitende Mittelung von nur vier vergangenen Messwerten durchgeführt werden. Die vergangenen Werte werden dabei in einem Schieberegister gespeichert und die gewichtete Mittelung wird kontinuierlich mit dem aktuellsten Messwert durchgeführt.

Beispielhafter Vergleich der gefilterten und ungefilterten Phasendifferenzmessung

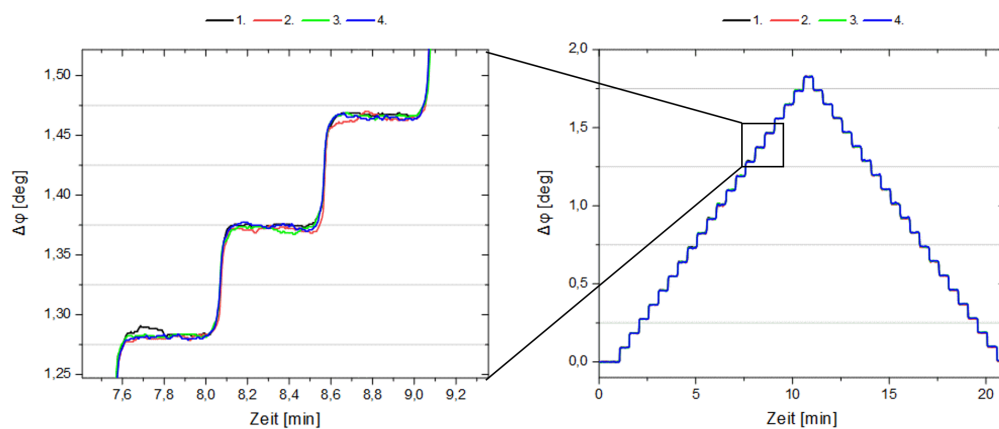
Ein erster exemplarischer Vergleich wie in Abbildung 24 zeigt die sehr deutliche Verbesserung des Signalfehlers bei unmerklich veränderter Flankensteilheit durch einen abrupten Flusswechsel. Die beiden Plots zeigen jeweils mehrere Phasendifferenzmessungen in zeitlicher Abfolge bei einem vorgegebenen Fluss von 0 ml/min bis 2 ml/min (Schrittweite 30 s, Schritthöhe 0,1 ml/min) und von 2 ml/min bis 0 ml/min mit gleicher Schrittweite und negierter Schritthöhe von -0,1 ml/min. Die starke Verringerung des Phasendifferenzfehlers durch den entwickelten Filter ist klar auszumachen. Der Fehler wird in den kommenden Abschnitten noch quantifiziert.

5.2.5 Auswertung des fluidabhängigen Phasensignals

Die fluidabhängige Phasendifferenzmessung mit der selbstentwickelten Signalfiltermethode aus Abschnitt 5.2.4 liefert ein sehr genaues Signal des Volumenflusses in einem Flussbereich zwischen 0 und 2 ml/min, mit einem Maximalfehler von ca. 1-10 $\mu\text{l}/\text{min}$ (Abbildung 25). Das entspricht bei der verwendeten Kanalhöhe $H = 0,5$ mm und der Kanalbreite $B = 0,75$ mm (Isopropanol) und $B = 1$ mm (Wasser, Methanol) einer möglichen fluidabhängigen Genauigkeit zwischen 40 und 400 $\mu\text{m}/\text{s}$. Die lineare Abhängigkeit der Phasendifferenz von der schallgeschwindigkeitsabhängigen Propagationszeit $\Delta\tau$ der Welle (Gleichung 50 und 52) kann bereits in Abbildung 25 sehr gut erahnt werden. Bei dieser Messreihe wurde ein Fluss von 0 bis 2 ml/min vorgegeben. Der Fluss wurde alle 30 Sekunden um 0,1 ml/min bis auf das Maximum von 2 ml/min erhöht und anschließend wieder um -0,1 ml/min bis auf das Ausgangslevel von 0 ml/min gesenkt. Für die Phasendifferenzmessung wurde in diesem Abschnitt, in dem es auch um den minimal möglichen Fehler der Differenzmessung in den einphasigen Fluidphasen geht, immer das Ultraschall



(a) Ohne Filter



(b) Mit Filter

Abbildung 24: In den Plots sind jeweils fünf Phasendifferenzmessungen in Wasser, die in zeitlich direkter Abfolge durchgeführt wurden, aufgetragen. Das vorgegebene Flussignal wurde von 0 ml/min bis 2 ml/min und von 2 ml/min bis 0 ml/min in Schritten von 0.1 ml/min bzw. -0.1 ml/min vorgegeben. In (a) sind die Plots ohne den rechnerischen Filter und in (b) sind die Messungen mit der Filterung dargestellt. Die Plots zeigen die sehr gute Wiederholbarkeit der Messung: Die Graphen wurden nicht durch verschiedene Phasendifferenz-Offsets künstlich überlagert, jeder Graph wurde jedoch durch einen konstanten Phasenshift verschoben, da die Messung nicht bei $\Delta\varphi = 0$ begann.

Empfangssignal mit dem größten Peak in der Zeitdomäne zur Messung verwendet (Siehe Abbildung 13). Bei Wasser und Methanol waren das der zweite empfangene Schallpuls, und bei Isopropanol der erste. Bei der zweifachen Kanaldurchquerung ist die Phasendifferenz bei ansonsten identischen Bedingungen entsprechend doppelt so hoch.

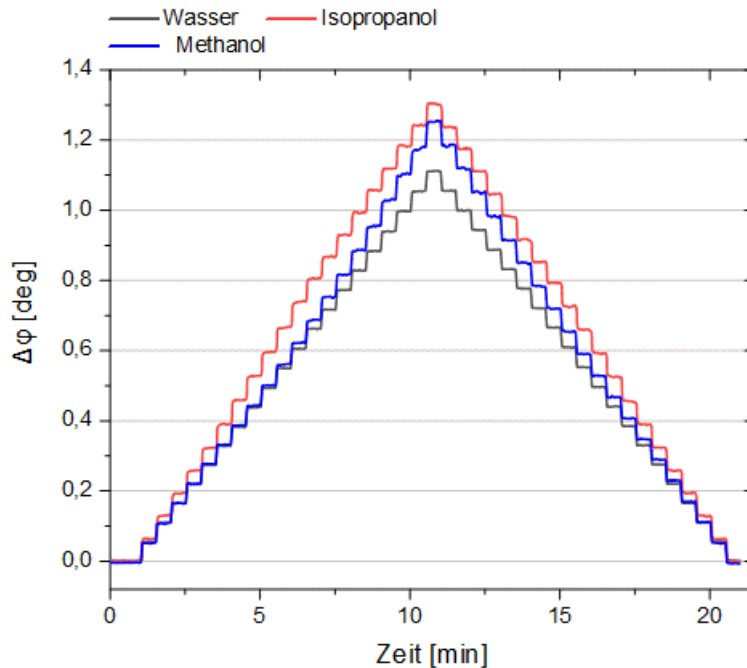
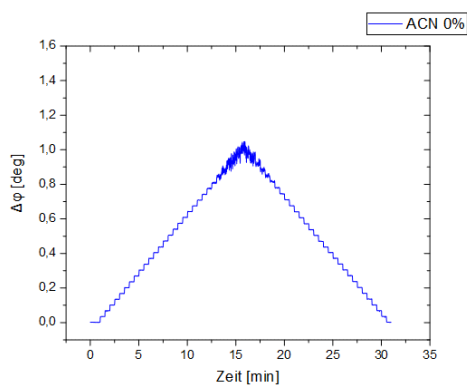


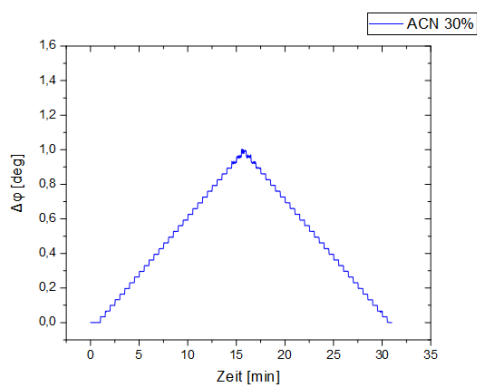
Abbildung 25: Diese Plots zeigen das Phasendifferenzsignal $\Delta\varphi$ als Funktion der Zeit für Wasser Isopropanol und Methanol bei einem vorgegebenen Flussverlauf. Die vorgegebenen Flusslevel wurden von 0 bis 2 ml/min in Schritten von 0.1 ml/min erhöht und anschließend wieder verringert. Jede Flussstufe wurde für 30 s konstant gehalten.

In den Abbildungen 26 ist die Phasendifferenzmessung für fünf verschiedene, jeweils konstante Mischungen aus Acetonitril und Wasser gezeigt. Der Plot unterscheidet sich von der Messung in Abbildung 25 dadurch, dass in dieser Messreihe der Fluss jetzt bis zu 3 ml/min erhöht wurde. Die Schrittweite der Flussstufen betrug wieder 0,1 ml/min. Klar zu sehen ist der Übergang zu einem Signalverlauf mit deutlich stärkerem Signalrauschen von bis zu $>0,3$ ml/min für verschiedene Mischungsverhältnisse von Acetonitril und Wasser. Dies ist vermutlich mit dem Übergang in ein gestörtes laminares Strömungsverhalten [5] zu erklären. Hierbei ist das geringste Überganglevel des Flusses in den Bereich eines deutlich höheren Fehlers bei reinem Acetonitril (Abbildung 26 (e)) zu beobachten. In Abbildung 26 (b) scheint dieses Level, ab dem ein größerer Rauschpegel eintritt, maximal zu

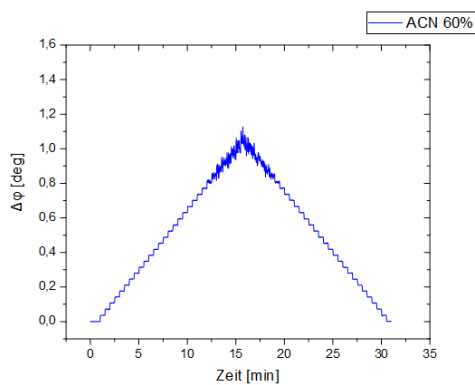
sein. Der Übergang bei ca. 2,8 bis 2,9 ml/min befindet sich also am oberen Rand des Flussbereiches. Damit steht bei diesem Mischungsverhältnis fast der gesamte Dynamikbereich von 0 bis 3 ml/min zur Verfügung. Damit wäre die Reynoldszahl Re bei ansonsten konstanten Parametern, wie Kanalgeometrie, Volumenfluss, Druck und Temperatur, viskositätsbedingt ebenfalls maximal (Abschnitt 3.4). In jedem Fall kann durch die Messung bestimmt werden, ob das Fließgeschehen echt laminar oder bereits laminar gestört ist. Generell ist ein deutlich gestörteres Signal jedoch klar nachteilig. Daher werden im folgenden Abschnitt der Zusammenhang der Reynoldszahlen verschiedener Fluide mit dem Rauschverhalten des Kanals, sowie eine mögliche einfache Verbesserungstaktik beschrieben.



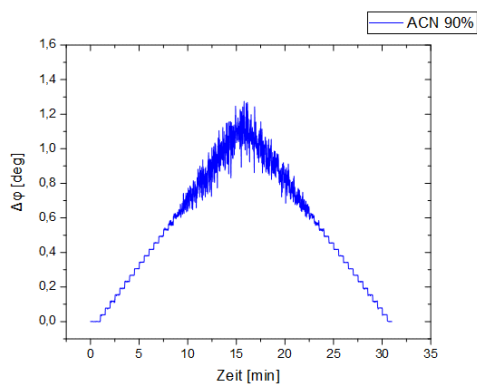
(a) 0% ACN 100%H2O



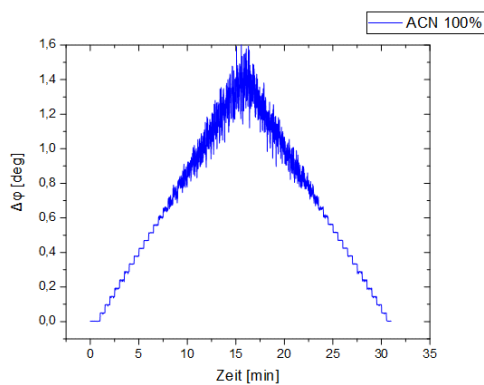
(b) 30% ACN 70%H2O



(c) 60% ACN 40%H2O



(d) 90% ACN 10%H2O



(e) 100% ACN 0%H2O

Abbildung 26: Phasendifferenzsignal als Funktion des vorgegebenen Volumenflusses (0 ml/min bis 3 ml/min in Schritten von +0,1 ml/min und 3 ml/min bis 0 ml/min in Schritten von -0,1 ml/min) bei verschiedenen konstanten Mischungen von Acetonitril und Wasser. Die starken offensichtlichen Änderungen im Rauschverhalten des Signals sind mit dem Übergang des Flussverhaltens von laminar zu turbulent zu erklären.

5.2.6 Gestört laminare Strömungen

In Abschnitt 5.2.5, Abbildung 26 wurden die Phasendifferenzmessungen exemplarisch für verschiedene Acetonitril-Wasser Mischungen durchgeführt. Es ist sehr gut zu erkennen, dass der Phasenfehler ab einer bestimmten Durchflussmenge plötzlich deutlich zunimmt. Diese Zunahme hängt offensichtlich stark mit den Mischungsverhältnissen der beiden vermischten Fluide zusammen und ist wie in Abschnitt 5.2.2 behandelt, höchstwahrscheinlich mit dem für Alkohole typischen maximalen Dämpfungverhalten bei einem Mischungsverhältnis abseits der reinen Fluidphasen zu finden. Intuitiv könnte vermutet werden, dass es sich bei dieser plötzlichen Zunahme um den Übergang zwischen laminarer und turbulenter Strömung handelt. Da diese Fehlerzunahme auch für andere Fluide beobachtet wurde, werden daher die Reynoldszahlen der beteiligten Fluide als Funktion des Volumenflusses in Abbildung 27 geplottet und die Bereiche mit hohem Rauschpegel markiert. Bei Isopropanol und Ethanol konnte bei einem Fluss bis zu 3.4 ml/min keine derartige Zunahme des Fehlers beobachtet werden. Die zugehörigen Reynoldszahlen im Bereich des Übergangs liegen in einem relativ engen Bereich, zwischen 80 und 100. Diese Werte scheinen auf den ersten Blick viel zu gering, wenn man sich die typischen Reynoldszahlen vor Augen führt, ab welchen in der Literatur von turbulenter Strömung geschrieben wird. In [46] und [47] bspw. wird untersucht, ab wann in einem Rechteckkanal turbulente Verhältnisse vorherrschen. Bei einem Aspektverhältnis des Kanals von 1:2, was auch der Größenordnung des Aspektverhältnisses des Kanals dieser Arbeit entspricht, findet der Übergang in einem Reynoldszahlenbereich zwischen 1800 und 2200 bei glatten Kanal Innenwänden, und ab $Re = 1000 - 1200$ bei rauen Kanalwänden statt. Zu beachten ist jedoch, dass sich der Übergang einer perfekt laminaren Strömung zu einer voll ausgeprägten turbulenten Strömung nicht bei einer fixen Zahl, sondern vielmehr in einem Bereich von Reynoldszahlen vollzieht. In [48] wird eine Unterteilung in vier Teilbereiche vorgeschlagen: Den Stablen Laminaren Fluss, den Unstabilen Laminaren Fluss, den Transit-Fluss und den Turbulenten Fluss (siehe Abschnitt 3.5). [25] zeigt, dass durch zylindrische Strömungswiderstände in einem Fluidkanal, der Übergang zum Transit Fluss bereits bei Reynoldszahlen ab 40 auftritt. In unserem Kanal wurde darauf geachtet, die Anzahl der Störungen möglichst klein zu halten. Trotzdem kann es durch kleine Unregelmäßigkeiten der Kanalwandung oder des Übergangsbereichs der Wand zur Reflektorplatte bzw. zum SAW-Chip ebenfalls Stellen geben, die ab einer bestimmten Reynoldszahl diese (ggf. auch nur lokale) Störungen verursachen. Möglicherweise wird der Effekt der laminaren Strömungsstörung durch die SAW bedingte Ultraschalleistung, verstärkt. Um das zu untersuchen, wurde eine kleine Leistungsvariation von -15 dBm bis 0 dBm vorgenommen. Die Variation der Leistung zeigte jedoch keine messbare Änderung des Transitbereichs. Auch mögliche elektrostatische Aufladungen und daraus resultierende Störungseffekte können nahezu ausgeschlossen werden, da sich

bei leitfähigem Wasser (Zugabe von etwas NaCl) der Transitbereich nicht verschoben hat. Der Standardfehler unserer Messung liegt in Abbildung 26 im laminar ungestörten Bereich von Acetonitril bei ca. $0,0005^\circ$ bis $0,0010^\circ$ in einem Flussbereich zwischen 0 und 1,3 ml/min. Das entspricht einem zeitlichen „Jitter“ von ca. 200 - 400 fs. Ab einem Flusslevel von ca. 1,4 ml/min setzt das starke Phasenrauschen ein und der zeitliche Jitter steigt innerhalb einer Flussänderung von 0,1 ml/min auf $0,1^\circ$ bis zu einem Maximum von $0,4^\circ$ bei 3 ml/min. Das entspricht einem Jitter von etwa 4 ps bis 16 ps. Vergleicht man den Fehler konventioneller, auf minimalen Jitter optimierter, Ultraschall-Transit-Flussmessungen (Beispielsweise [49] und [50]), so zeigt sich, dass die besten dieser Methoden bis zu einem Fehler von 5 ps auflösen. Somit wäre bei diesen Methoden der bei uns gemessene Übergang vermutlich nicht auszumachen. Abschließend ist also zu sagen, dass diese sehr genaue Methode wahrscheinlich einen für konventionelle Ultraschallmessmethoden unzugänglichen Bereich, nämlich den Übergang einer perfekt laminaren Strömung, zu einer gestört laminaren Strömung messbar machen kann.

5.2.7 Erweiterung des Dynamikbereiches der Messung

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, ist Acetonitril das einzige relevante Fluid, bei dem im untersuchten Flussbereich bis zu 2 ml/min der Übergang zu einem deutlich fehlerbehafteten Phasensignal festzustellen ist. Da der gemessene Fehler im störungsfreien Flussbereich bis zu 1.3 ml/min, wie auch bei allen anderen betrachteten Fluiden, sehr gering ist, kann der dynamische Bereich „künstlich“ durch einen Fluss-Teiler (Abbildung 28) erweitert werden. Die Ausgangs bzw. Verbindungskapillaren zwischen Flussteiler und Flusszelle bzw. im zweiten Pfad des Flussteilers zwischen Flussteiler und Verwurfsbehälter, werden so gewählt, dass der Flusswiderstand der gewählten Kapillaren zusammen mit dem Störungs kanal den gleichen Druckabfall an beiden Strömungspfaden hervorruft. Maßgeblich für den Druckabfall innerhalb eines durchströmten Rohres bzw. im speziellen Fall einer Kapillare ist der dissipative Reibungsverlust durch innere bzw. viskose Scherreibung des Fluids. Die Erweiterung des Dynamikbereiches geht also zu Lasten der Genauigkeit der Messung. Dies kann bei der sehr hohen Genauigkeit von bis zu 3 $\mu\text{l}/\text{min}$ in Kauf genommen werden.

In Abbildung 29 wird eine Gegenüberstellung der Messungen mit und ohne Flussteiler gezeigt. Die Erweiterung des Dynamikbereiches ist ein klares Argument für diese Vorgehensweise, falls es die Messumgebung zulässt und falls keine andere Möglichkeit gefunden wird, den Transitbereich in Richtung eines höheren Flusses zu bekommen. In Abbildung 30 sind abschließend die in Abbildung 25 bereits geplotteten Daten zusammen mit den Plots von Acetonitril (mit Flussteiler) dargestellt. Der zusätzliche Plot des zweifachen Phasendifferenzsignals von Acetonitril lässt einen schnellen Vergleich mit den übrigen Signalen der „Vollflussmessung“

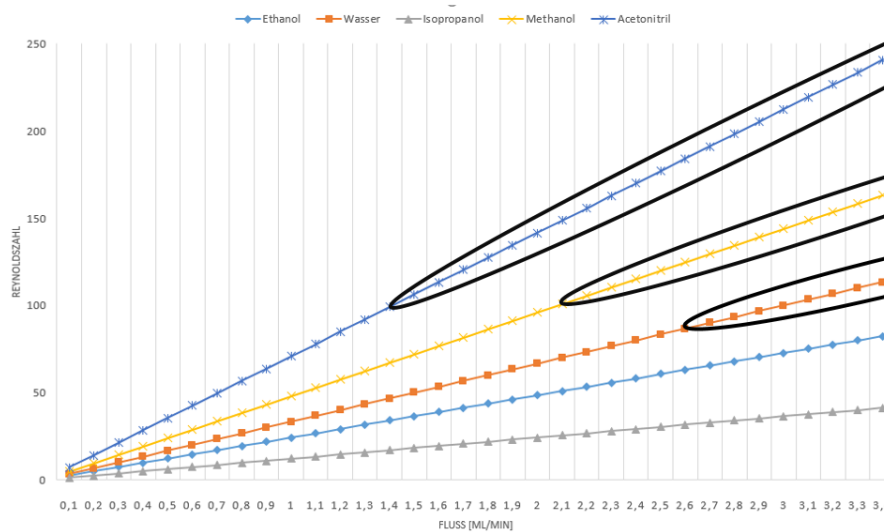


Abbildung 27: Diese Plots zeigen die Reynoldszahlen als Funktion von variablen Flüssen bei verschiedenen Fluiden. Die schwarzen Markierungen zeigen die Flussbereiche aus der Messung von Abbildung 29 (ohne Flussteiler). In diesen Bereichen ist der Jitter der Phasendifferenzmessung deutlich stärker, was nach momentanem Stand auf den Übergang in ein gestört laminares Strömungsprofil zurück zu führen ist.

zu. Abbildung 31 zeigt die Phasendifferenz einer jeden Flussstufe als Funktion des Flusses zusammen mit einem linearen Fit für jedes Fluid.

Das lineare Verhalten der Phasendifferenz mit dem Volumenfluss würde bei dieser Messweise in aller Regel eine Kalibrierung der Messzelle für ein bestimmtes Fluid erfordern. Da die Phasendifferenz glücklicherweise nicht nur linear vom Volumenfluss, sondern zudem auch noch linear von der Verweildauer des Druckwellenpakets im Fluidkanal abhängig ist, wird im Kapitel 5.2.10 die vollständig fluidunabhängige Flussmessung, durch das Normieren des Phasendifferenzsignals mit der Verweildauer vorgenommen.

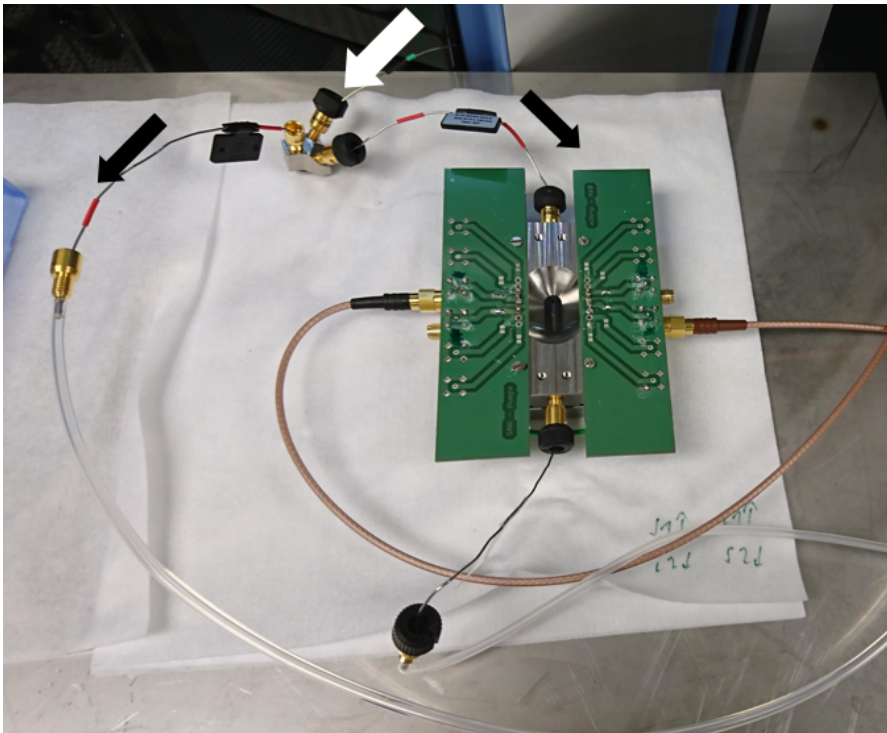


Abbildung 28: Flusszelle mit Flussteiler.

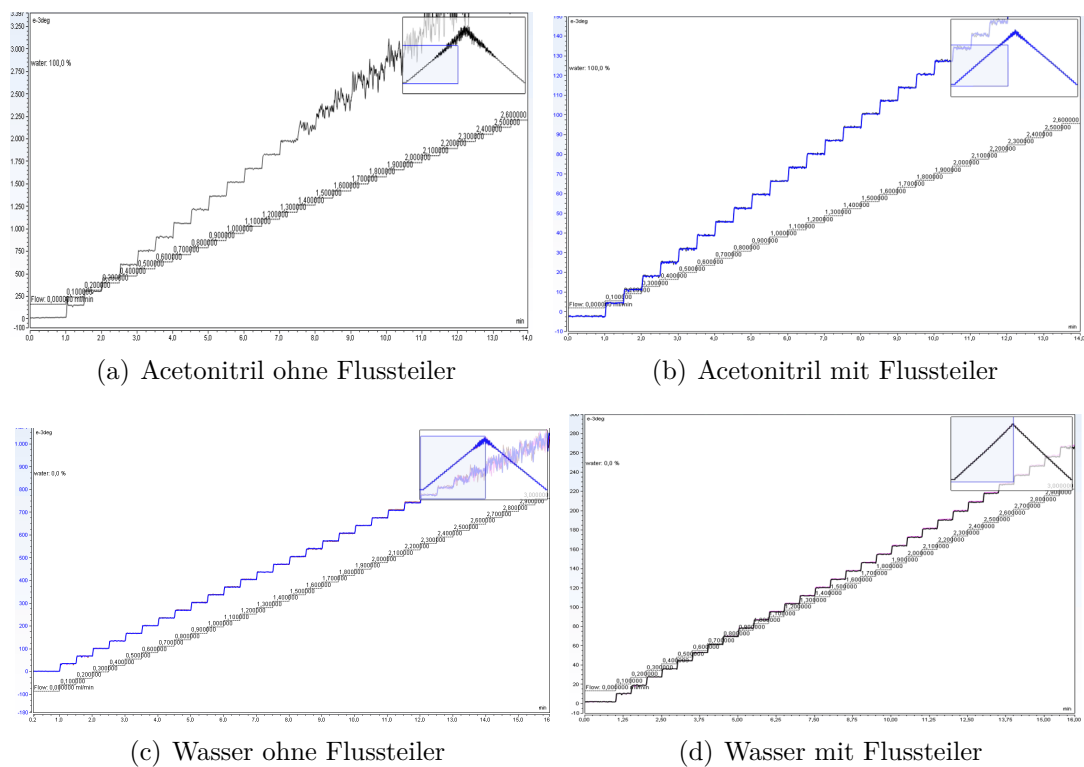


Abbildung 29: Vergleich der Phasendifferenzmessung mit und ohne Flussteiler von zwei verschiedenen Fluiden (Wasser und Acetonitril)

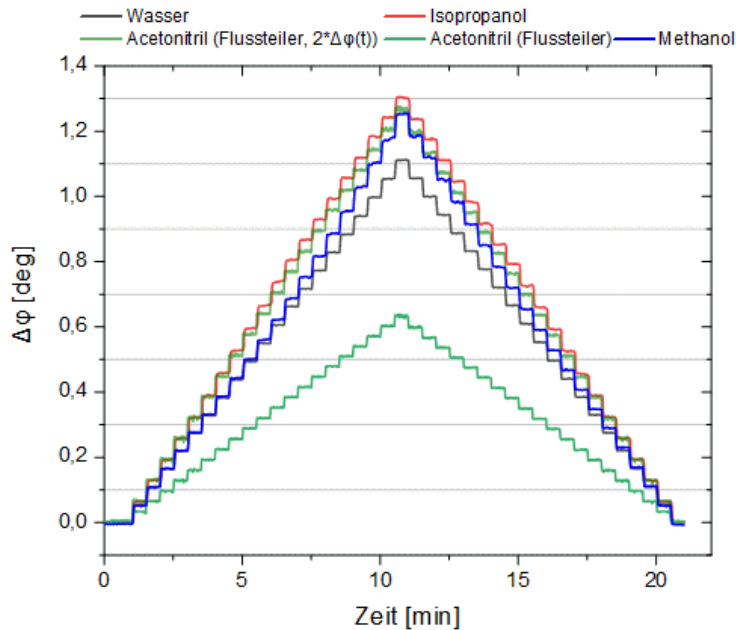


Abbildung 30: Diese Figur zeigt die Messung der Phasendifferenz (Gleichung 50) für verschiedene vorgegebene Flussraten von jeweils 0 bis 2 ml/min in Schritten von 0.1 ml/min. Jede Messkurve steht für eine bestimmte Flüssigkeit (Wasser, Isopropanol und Acetonitril). Da bei Acetonitril ein Übergang in das gestört laminare Regime ab einem Fluss von ca. 1.4 ml/min und damit stark zunehmende Messfehler beobachtet wurden, wurde eine Abzweigung vor die Flusszelle gebaut, um den Fluss zu teilen. So konnte sichergestellt werden, dass nur die Hälfte des Volumenflusses durch die Messzelle läuft. Aufgrund der hohen Sensitivität der Messung und der Linearität der Phasendifferenz kann auch dieses Signal repräsentativ für eine Flussmessung verwendet werden. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass ein Kalibrationsfaktor in $Q/\Delta\varphi$ verdoppelt werden muss. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde das um die Hälfte gesplittete Signal zusätzlich noch um den Faktor zwei vergrößert dargestellt.

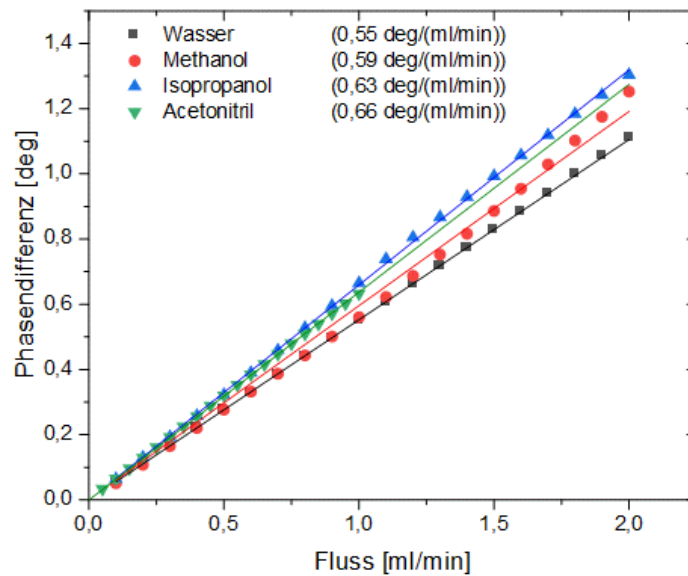


Abbildung 31: Lineare Anpassung der Messungen aus Abbildung 30. Jeder Messpunkt zeigt den gemittelten Phasendifferenzwert für ein konstantes Flusslevel.

5.2.8 Fehlerbetrachtungen der Phasendifferenzmessungen

Da die Messung der reinen Fluidphasen genauer ist, als bei den im nächsten Abschnitt behandelten gemischten Fluidphasen, soll hier bereits eine ausführliche Fehlerbetrachtung durchgeführt werden. In Abbildung 32 sind die Fehler⁶ aller betrachteten Fluide aus Abbildung 30 geplottet und für jede Fluidspezies ist eine lineare Regression der Standardabweichung aufgetragen. In dem Plot zeigt sich der Effekt durch die Signalbereinigung aus Abschnitt 5.2.4 sehr deutlich. Insbesondere bei Wasser und bei Isopropanol nimmt der so genannte Offsetfehler⁷ nur sehr geringfügig, um etwa knapp 20% zu. Bei Methanol ist im Bereich bis zu 2 ml/min ab ca. 1.5 ml/min ein etwas stärkerer Anstieg zu verzeichnen. Das liegt jedoch daran, dass in diesem Fluid ab besagtem Flusslevel bereits der Übergang in ein gestört laminares Strömungsprofil stattfindet. Da davon auszugehen ist, dass σ linear von der Verweildauer der Welle im Fluid abhängig ist, normieren wir den Wert noch mit der Normierungskonstante ($[\text{deg}/(\mu\text{l}/\text{min})]$). Anschließend mitteln wir alle Standardabweichungen einer bestimmten Flüssigkeit und Plotten zusätzlich den Bereich, in dem sich 95% der Fehlerwerte befinden (Abbildung 32). Man er-

⁶Standardabweichung σ , oder Rauschlevel

⁷Rauschlevel bei 0 ml/min

kennt, dass Wasser das geringste Rauschlevel, sowie die geringste Fehlerabweichung hat, Methanol und Isopropanol im Mittelfeld liegen und Acetonitril das größte Rauschlevel, wie auch die größten Abweichungen aufweist.

5.2.9 Dielektrische Analyse des Systems

Der Grund für nicht konstanten Fehler der Phasendifferenzmessung aus Abschnitt 5.2.8 könnten möglicherweise den dielektrischen Eigenschaften der Fluide geschuldet sein. Betrachtet man die elektrolytischen Fluide als dielektrische Flüssigkeit, so lässt sich das piezoelektrische Substrat und das Fluid in einer sehr einfachen Betrachtungsweise als Parallelschaltung aus zwei Kapazitäten beschreiben.

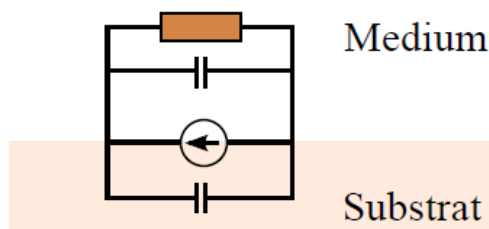


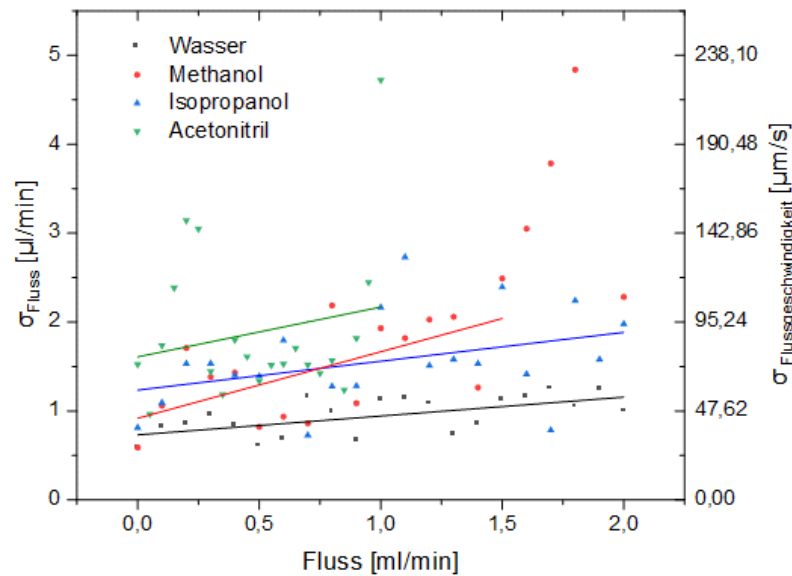
Abbildung 33: Einfaches Ersatzschaltbild der Flüssigkeit auf dem Piezoelektrischen Substrat. [1]

Die Leitfähigkeit der Fluide wird aufgrund der nicht elektrolytischen Eigenschaften vernachlässigt. Die „Kapazität“ der Fluide geht also additiv in die Kapazität des Substrats mit ein. Da der IDT in dem Aufbau durch die Fluide bedeckt ist⁸, ändert sich auch die resultierende Impedanz des IDTs, berücksichtigt man zusätzlich den Anteil durch das Fluid. Der Betrag der Gesamtimpedanz ergibt sich aufgrund der Vernachlässigung von elektrisch dissipativen Anteilen, also rein aus der Reaktanz zu:

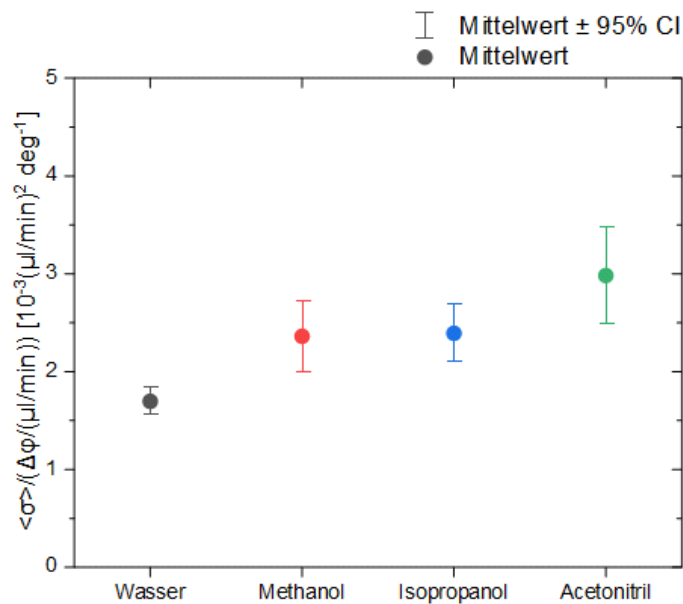
$$\rho = (1/\rho_f + 1/\rho_s)^{-1} \quad (61)$$

ρ_f ist die Reaktanz des Fluides und ρ_s ist die Reaktanz des Substrats. Die Reaktanz ergibt sich im allgemeinen zu $\rho = (2\pi f \epsilon_0 \epsilon')^{-1}$. ϵ' ist die Dielektrizitätskonstante der Fluide beziehungsweise des Substrates. Für Frequenzen $f > 5$ GHz wird ϵ frequenzabhängig, da die Frequenz der EM-Welle sich dann langsam der Eigenfrequenz der Dipolbewegung nähert, wodurch es auch einen dissipativen imaginären Dielektrizitätsanteil ϵ'' gäbe [51]. In Frequenzbereichen von 50 MHz bis 110 MHz entspricht ϵ' in guter Näherung der DC-Dielektrizität [52] [53].

⁸Der gesamte SAW-Chip ist im Bereich des Kanals zusätzlich noch mit einer inerten 200 nm starken SiO₂-Schicht bedeckt



(a) Standardfehler



(b) Gemittelter normierter Standardfehler

Abbildung 32: Standardfehler der Phasendifferenzmessung aller Fluide aus Abbildung 30 über jeweils 20 s bei jedem konstanten Flusslevel (a) und lineare Regression der Datensätze einer Spezies. In (b) sind die Fehler jeweils einer Spezies gemittelt über alle Flusslevel und normiert auf die fluidspezifische Normierungskonstante in $\text{deg}/(\mu\text{l}/\text{min})$ aufgetragen. Der vertikale Fehlerbalken zeigt das 95. Perzentil der Daten um den Mittelwert.

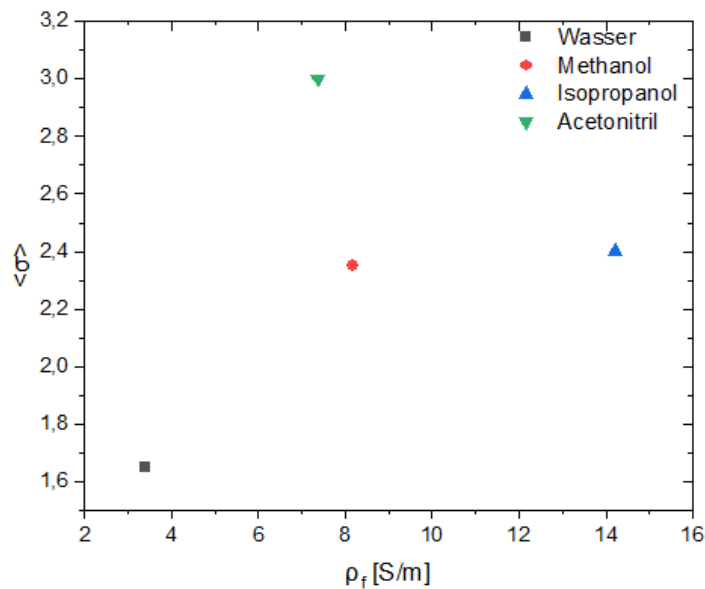


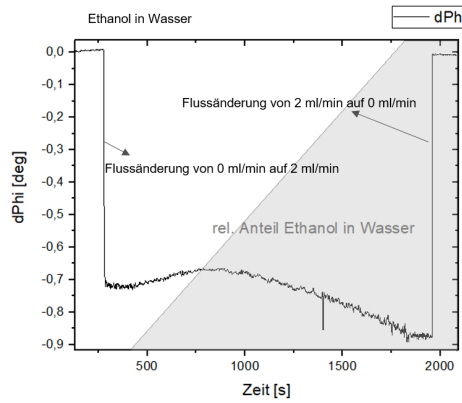
Abbildung 34: Plot der Flüssigkeitsimpedanz gegen den genormten Standardfehler aus Abbildung 32

Die zusätzliche Impedanz durch die Fluide führt zu einer höheren Gesamtimpedanz des IDT-Fluid-Systems. Dadurch steigt der Impedanzunterschied des auf 50 Ohm ausgelegten Systems und Reflexionen sowie Stehwellenanteil nehmen zu. Daher könnte bei Fluiden mit höherem zusätzlichen Impedanzanteil entsprechend auch der Fehler größer sein. Aus diesem Grund wird nun der spezifische Zusatzwiderstand der Flüssigkeiten gegen die mittleren normierten Fehler aus Abbildung 32 geplottet. In diesem Plot lässt sich eine Abhängigkeit zwischen der Zusatzimpedanz des Fluids und dem mittleren Fehler erkennen. Insbesondere bei Wasser, mit seiner sehr hohen Dielektrizitätskonstante von ca. $\epsilon' = 80$, scheint die dadurch bedingte geringe Zusatzimpedanz vermutlich den kleinsten Fehler zu bedingen. Die Abweichung von Acetonitril wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch seine sehr viel geringere Viskosität im Vergleich zu Wasser zu erklären sein.

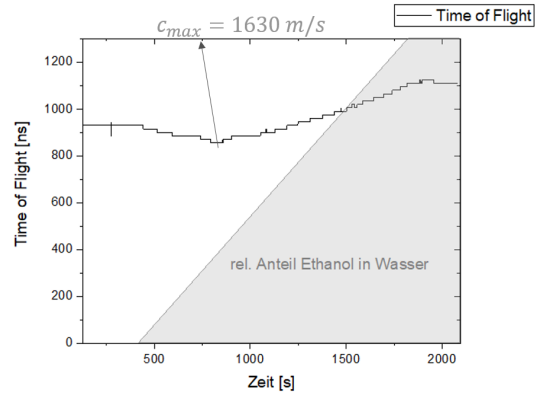
5.2.10 Experimentelle Extraktion des Flusssignals

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird nun noch die Phasendifferenz $\Delta\varphi$ des flussbedingten Signals durch die Propagationszeit $\Delta\tau$ geteilt, um zu zeigen, dass damit die flüssigkeitsunabhängige Flussmessung möglich ist. Dafür werden verschiedene Gemische aus je zwei Fluiden verwendet, um eine möglichst große Bandbreite von Flüssigkeitseigenschaften abzudecken. Für diese Messung wurden identische Kanäle ($B = 1$ mm, $H = 0.5$ mm) und jeweils der erste Peak des Empfangssignals verwendet. Jede Messung beginnt mit Fluid A und es wird mit einer zeitlich konstanten Rate Fluid B hinzugefügt, bis am Ende der Messung nur noch Fluid B im Fluidkanal ist. In Abbildung 35 ist exemplarisch die simultane Datenaufnahme des Phasendifferenzsignals, die Ankunftszeit des Maximums des Pulses und der in Echtzeit aufgenommene Quotient der beiden Werte dargestellt.

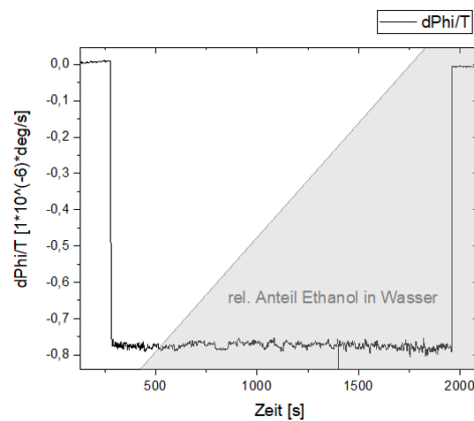
Diese Messung wurde in diesem Fall für drei verschiedene Fluidpaare (Ethanol-Wasser, Acetonitril-Wasser und Methanol in Acetonitril) aufgenommen. Die Ergebnisse in Abbildung 36 zeigen, dass sogar beim maximalen Fluss die normierten Phasendifferenzwerte alle den selben Wert annehmen. Allerdings ist auch klar die Fehlerzunahme im Vergleich zur Messung mit einer Fluidphase zu erkennen. Bei fast allen Kombinationen bewegt sich der Fehler bei etwa 20 $\mu\text{l}/\text{min}$. Im Acetonitril-Wasser-Gemisch nimmt der Fehler ab einem Mischungsverhältnis von etwa 70% Acetonitril in Methanol deutlich zu (bis zu 150 $\mu\text{l}/\text{min}$). Dies deckt sich mit den in Abschnitt 5.2.7 gemachten Beobachtungen zum vermuteten Übergang in den gestört laminaren Bereich bei Acetonitril im Bereich ab 1,4 ml/min.



(a) Phasendifferenz



(b) Propagationzeit der Welle



(c) Quotient aus Phasendifferenz und Propagationzeit

Abbildung 35: Exemplarische Phasendifferenzmessung von einer Wasser-Ethanol Mischung mit einem konstanten zeitlichen Gradienten von Wasser zu Ethanol (a). (b) zeigt das zeitliche Maximum des verwendeten Empfangspulses als Funktion der Zeit und damit der Fluidkonzentrationen. In (c) wurde der Quotient von (a) und (b) in Echtzeit aufgenommen.

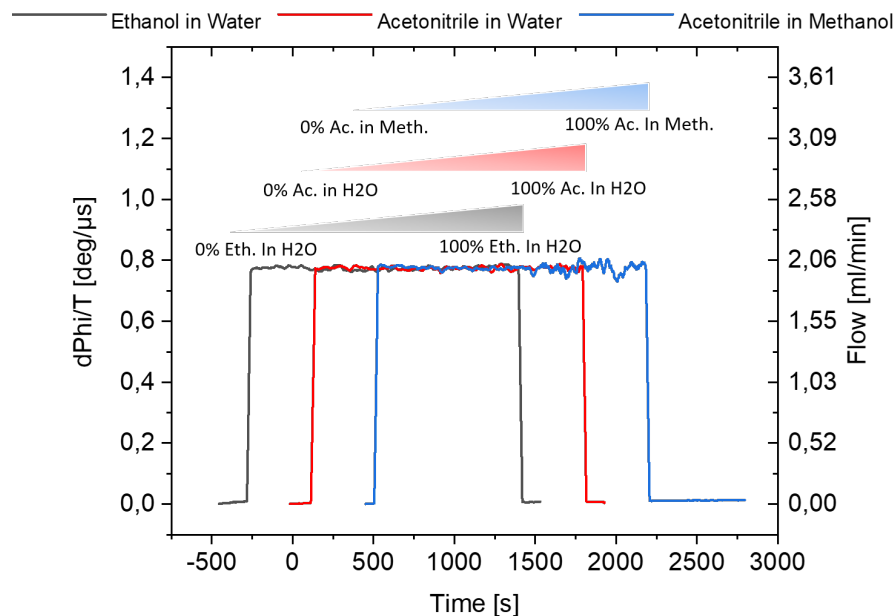


Abbildung 36: Propagationszeit bei einer normierten Flussmessung mit drei verschiedenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsmischungen, wie oberhalb der Plots dargestellt. Einige Sekunden nach Beginn der Messung wurde der Fluss von 0 auf 2 ml/min erhöht, und der Phasenunterschied geteilt durch die simultan gemessene Propagationszeit wurde geplottet. Bemerkenswerterweise bleibt das Signallevel für alle hier gezeigten verschiedenen Fluide und Fluidmischungen konstant. Die Messungenauigkeit betrug ca. 20 $\mu\text{l}/\text{min}$ mit unserem verwendeten Messverfahren im laminaren Flussregime. Bei ca. 70% Acetonitril in Methanol ist ein klarer Anstieg des mittleren Fehleres auf ca. 150 $\mu\text{l}/\text{min}$ zu verzeichnen. Dies ist höchstwahrscheinlich auf einen Übergang in das turbulente Strömungsregime zurückzuführen. Das erklärt sich durch die viskositäts- und dichtebedingte hohe Reynoldszahl von Acetonitril im Vergleich mit den weiteren beteiligten Fluiden.

5.3 Validierung der Flussmessung mittels kombinierter FEM Simulation

In diesem Abschnitt wird ein zweidimensionales Simulationsprogramm unter der Verwendung der Simulationssoftware COMSOL Multiphysics [54] entwickelt. Eingangs wird die verwendete Simulationsarchitektur genau beschrieben. Weiter wird die Simulation durch den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen verglichen. In einem vorerst finalen Schritt trägt die Simulation zu einer Optimierung hinsichtlich der Fluidunabhängigkeit der Messzelle bei. Die Simulationen finden ausschließlich im Zeitbereich statt.

5.3.1 Simulationsarchitektur

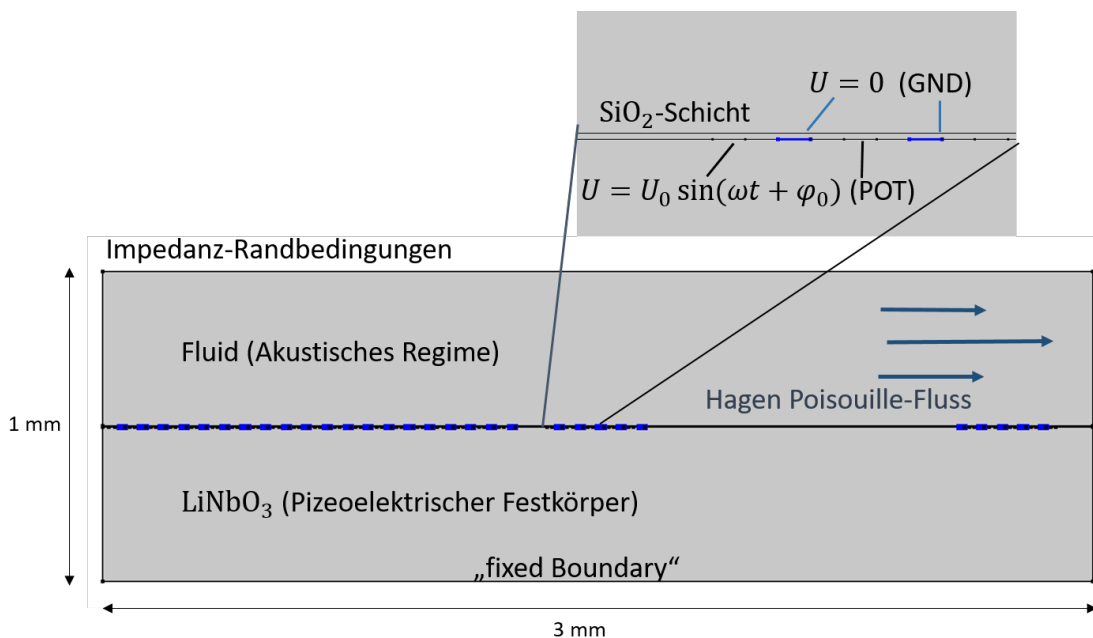


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Simulationsarchitektur.

Die Simulationsumgebung besteht im Wesentlichen aus dem piezoelektrischen Festkörper LiNbO_3 und einer Schicht Flüssigkeit. Die IDTs werden als eindimensionale Randbereiche mit örtlich konstantem Potential simuliert. Die „Ground“-IDTs bekommen auch ein zeitlich konstantes Potential, das dem Mittel der Potential-IDTs entspricht, zugewiesen. Dieses Potential wird als 0 V definiert. Die Anregung der Potential-IDTs entspricht einer sinusförmigen, gepulsten Spannung, die so gewählt ist, dass diese einer rms Leistung von 0 dBm, also 1 mW entspricht. Diese Leistung

wurde größtenteils auch in den Experimenten verwendet. Um die benötigte Rechenleistung zu minimieren, wurden Randbedingungen simuliert, die nur Reflexionen, nicht aber Translationen berücksichtigen. Durch die Wahl von Impedanz Randbedingungen wird sichergestellt, dass nur der in einer realen Geometrie reflektierte Anteil wieder in die Simulationsgeometrie zurück reflektiert wird. Die Flussgeschwindigkeiten wurden so berechnet, dass sie der häufig verwendeten Kanalgeometrie von 0,75 mm Breite und 0,5 mm Höhe entsprechen. Die Simulationsgeometrie entspricht aufgrund ihres zweidimensionalen Charakters einem Kanal, der in der Zeichenebene unendlich ausgedehnt ist. Dies entspricht natürlicherweise nicht der Realität der tatsächlichen Kanalgeometrie, ist aber eine akzeptable Vereinfachung, die zufriedenstellende Ergebnisse liefert, wie im kommenden Abschnitt gezeigt wird.

5.3.2 Validierung der Simulationsumgebung

Die Simulation in der Zeitdomäne wurde für 16 verschiedene mittlere Flussgeschwindigkeiten v_x durchgeführt. Hierbei wird der in Abbildung 37 dargestellte zentrale IDT für eine Zeit $\Delta t_{ex} = n/f$ mit einem harmonischen Signal $U_{ex} = U_0 \sin(\omega t)$ angeregt. n ist die Anzahl der IDT-Fingerpaare und f ist die SAW Frequenz. Für f wurde mit 60 MHz eine etwas geringere Resonanzfrequenz als die 68 MHz des Versuchsaufbaus verwendet. Dies ist vorteilhaft, da die Anzahl der benötigten Mesh-Elemente der Simulation linear mit der größten im simulierten System auftretenden Frequenz zusammenhängt [55]. Da bei der Simulation Effekte wie Rauschen aufgrund der idealisierten Bedingungen eine sehr untergeordnete Rolle spielen, und die Phasenvariation direkt in einen zeitlichen Versatz umgerechnet wird, spielt eine geringfügig geringere Frequenzwahl eine untergeordnete Rolle. Als Antwort der gepulsten Anregung wird (Vgl. Abbildung 38) die leaky SAW bidirektional angeregt und konvergiert unter dem Rayleighwinkel $\theta = \sin^{-1}(c_f/c_s)$ langsam zu einer Volumenwelle, indem die SAW ihre Energie an die Flüssigkeit abgibt. Nach der Reflexion an der Kanaloberseite propagieren die Wellen gleichermaßen zurück in Richtung der Chipoberfläche und werden wiederum in SAW-Wellen transformiert. Eine Rücktransformation in neue Druckwellenpulse findet direkt statt. Die Simulation läuft in etwa bis zu 1150 ns, da das momentane Interesse nur dem ersten Empfangspuls gilt. Das Antwortsignal $U_{res}(t)$, das an den Empfangs-IDTs aufgenommen wird, ist in Abbildung 39 dargestellt. Aus oben genannten Grund sind im Zeitbereich zwischen 0 ns und 920 ns nur alle 10 ns Datenpunkte gespeichert. Trotzdem ist das elektrische Übersprechen im Zeitbereich der SAW-Anregung und die erste empfangene leaky-SAW-Mode noch gut zu erkennen.

Die Auswertung der Simulation in Abbildung 40 zeigt sowohl die Linearität des Phasensignals als Funktion des Volumenflusses und andererseits die gute Übereinstimmung mit dem gemäß Gleichung 51 und 40 in Abschnitt 5.1.4 berechneten Phasenversatz. Für die Berechnung wurde Wasser mit zwei unterschiedlichen Temperaturen und entsprechend unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten verwendet. Die Ausgleichsgrade für die berechneten Phasendifferenzen mit Wasser von 10°C ($c_f = 1440$ m/s liegt ziemlich exakt auf dem simulierten Werten. Simuliert wurde allerdings ein Wasser mit 22°C und entsprechend 1489 m/s. Die Abweichung lässt sich vermutlich aufgrund der vereinfachten Annahme der über den gesamten Kanalquerschnitt konstanten Fluidgeschwindigkeit v_x erklären. Tatsächlich ist die Fluidgeschwindigkeit eine Funktion des Ortes im Kanal, womit, wie in Abbildung 15 verdeutlicht, die flussbedingte Translation der Welle pro Zeiteinheit keine Konstante ist. Hier zeigt sich der Vorteil der Simulation, in der dieser Umstand berücksichtigt wird. So zeigt sich bei dem Vergleich der Messreihen in Abbildung 40, dass der simulierte Wert sehr nahe an die in Abschnitt 5.2.10 ermittelten Werte herankommt.

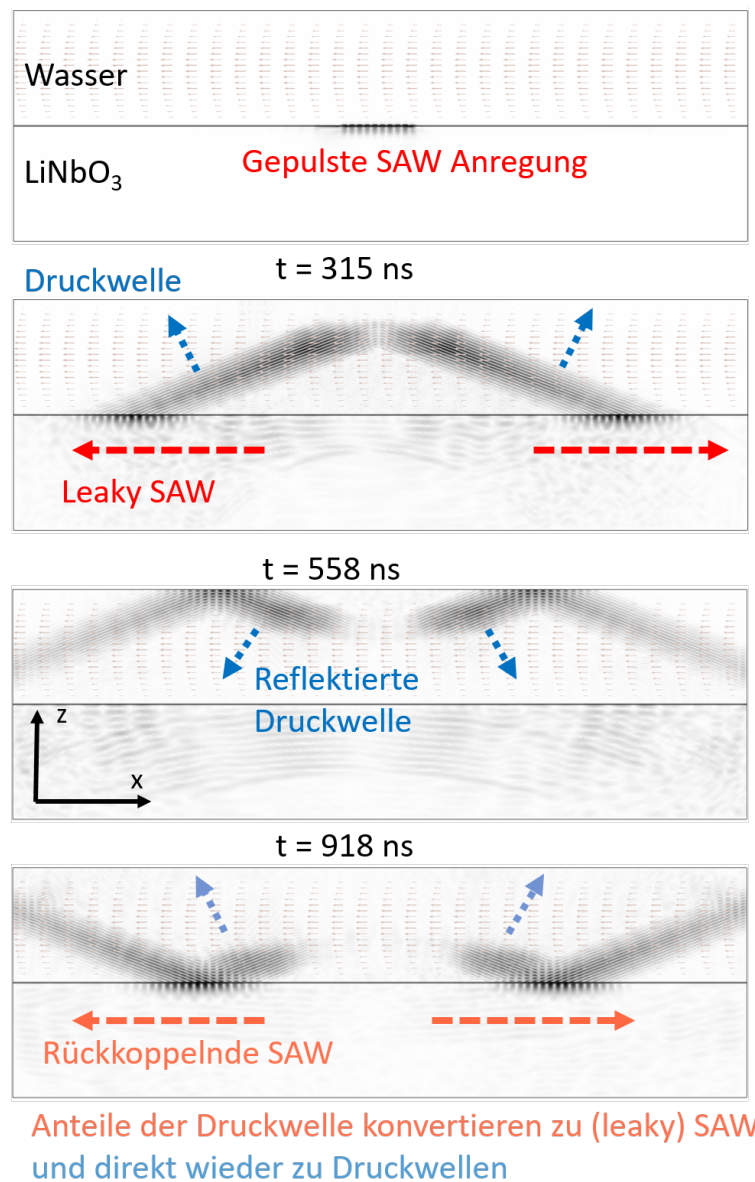


Abbildung 38: Vier Ausschnitte der graphischen Simulationsdarstellung. Jedes Bild zeigt den LiNbO₃ Chip (unten) und die Flüssigkeitsschicht (oben), zu einer bestimmten Zeit. Im ersten Bild kann man die gepulste SAW-Anregung erkennen. Im zweiten Bild ist zu sehen, dass ein Großteil der SAW in zwei Druckwellenpakete gewandelt wird, die einmal in Flussrichtung und einmal gegen die Flussrichtung propagieren. Gut zu erkennen ist auch die verbleibende (leaky) SAW. In Bild drei werden Teile der SAW reflektiert und propagieren zurück in Richtung der Chip-Oberfläche. Bild vier zeigt die erste Transmission von Druckwellen in Oberflächenwellen und aufgrund ihres leaky SAW Verhaltens eine direkte Rücktransmission in Druckwellen. Während der gesamten Zeit sind die Druckwellen einem Volumenfluss ausgesetzt, der letztendlich zu einer leichten Verschiebung der Wellen in Richtung des Flusses führt.

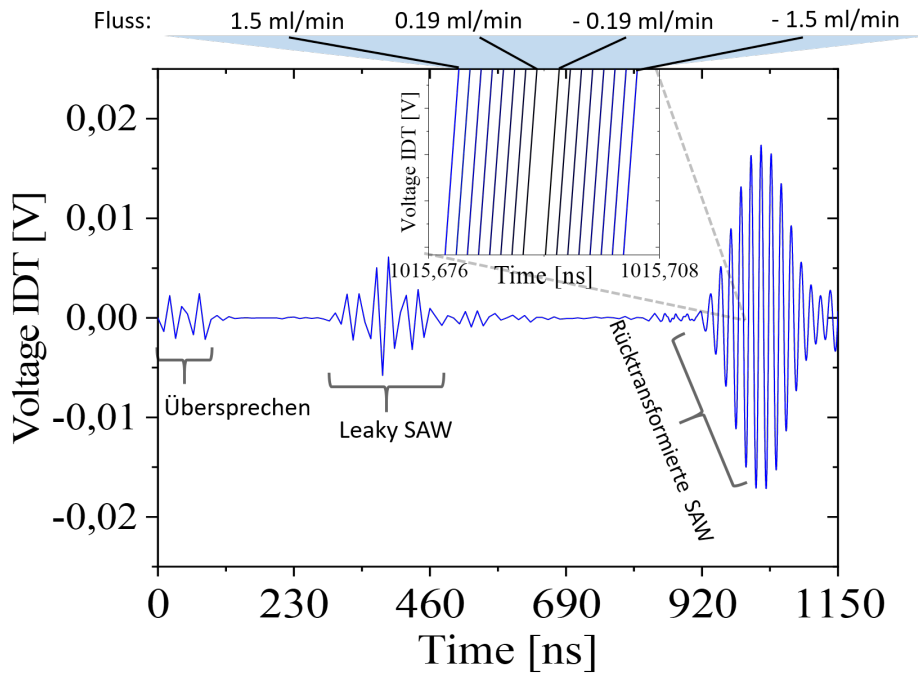


Abbildung 39: 16 überlagerte Darstellungen des simulierten SAW-Empfangssignals. Die örtliche Verschiebung und daraus resultierende veränderte Verschiebung der empfangenen Wellenpakete sind stark vergrößert dargestellt. Im Bereich zwischen 0 ns und 920 ns ist nur für alle 10 ns ein Datenpunkt dargestellt. Im relevanten Zeitbereich von 920 ns bis 1150 ns sind deutlich mehr Datenpunkte pro Zeiteinheit gespeichert, um die Verschiebungen der Wellenpakete aufgrund des Flusses im Pikosekundenbereich auflösen zu können. Das Zeitintervall der Datenpunkte liegt dort bei 2 ps.

5.3.3 Nachweis der Fluidunabhängigkeit mittels Simulation und Berechnung

Um die Ergebnisse der fluidunabhängigen Messung aus Abschnitt 5.2.5 zu bestätigen, wird nun die Simulationsarchitektur aus Abschnitt 5.3.1 verwendet. Die Phasendifferenz wurde hier direkt in die flussbedingte Zeitdifferenz Δt umgerechnet. Δt wird durch die Gesamtpropagationszeit der Wellenpulse $\Delta\tau'$ geteilt:

$$\Delta\tau' = \Delta\tau + \Delta T = m\Delta t + \Delta T \quad (62)$$

$\Delta\tau$ ist die Propagationszeit im Fluidregime und ΔT die Zeit von der Ankunft auf dem SAW Chip bis zum Erreichen des Empfangs-IDTs. Wobei sich die Propagationszeit $\Delta\tau$, wie in Abschnitt 5.1.4 gezeigt, linear mit der flussbedingten Differenz Δt verhält und m damit die Linearitätskonstante ist. Der Einfluss auf die Änderung des normierten Differenzsignals wird mittels einer Störungsrechnung in Abschnitt 9

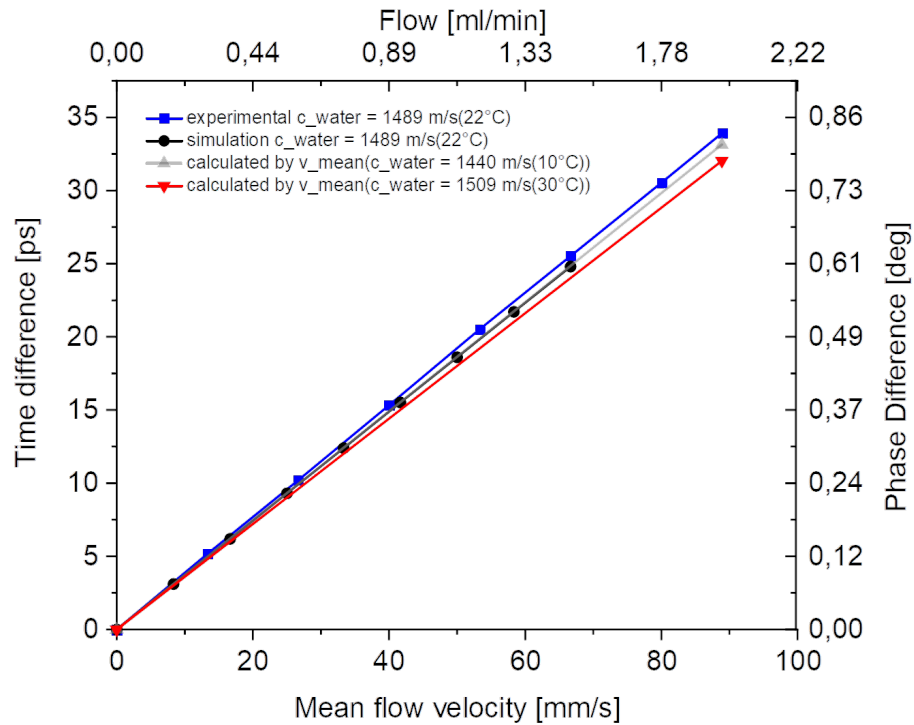
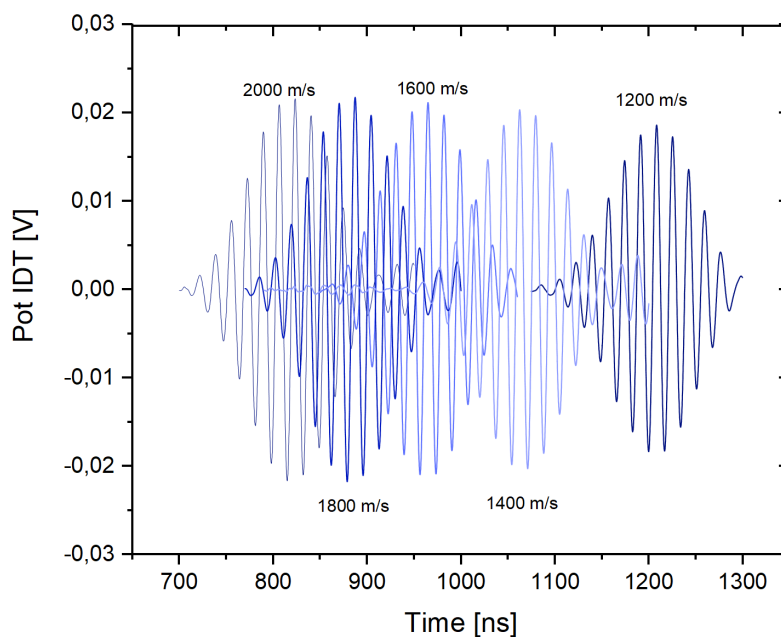
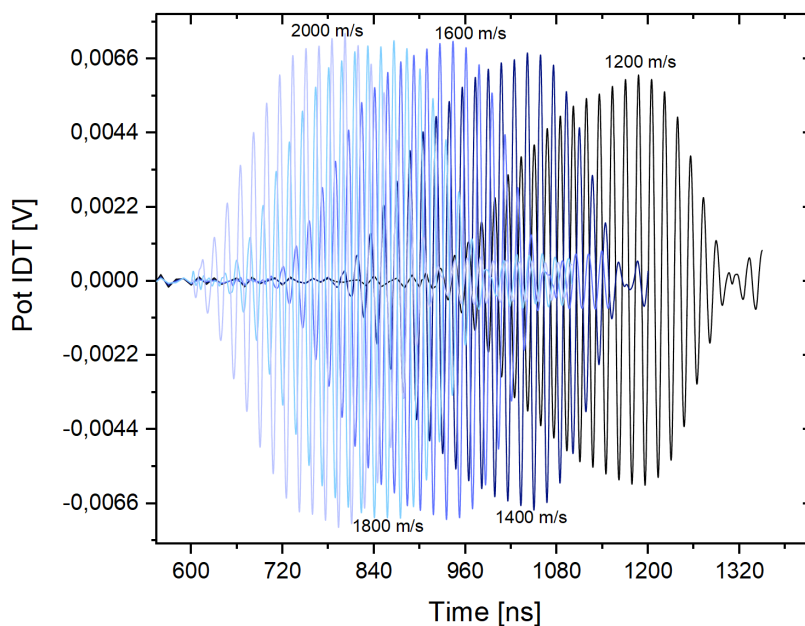


Abbildung 40: Vergleich der gemessenen, simulierten und berechneten Daten. Die Experimente zur Flussmessung wurden mit Wasser bei ca. 22°C durchgeführt. In der Simulation wurde ebenfalls diese Temperatur gewählt. Für die Berechnung gemäß den Gleichungen 51 und 40 in 5.1.4 wurde Wasser mit verschiedenen Temperaturen und entsprechend unterschiedlichen Fluid Schallgeschwindigkeiten c_f verwendet.

hergeleitet. Es zeigt sich in diesem Abschnitt die Möglichkeit der fluidunabhängigen (Phasen)differenzmessung mittels der Wahl eines ausreichend großen Empfangs IDTs. Der qualitative Vergleich von Plot (a) und (b) zeigt einen identischen Trend des Änderungsverhalten des normierten Phasendifferenzsignals als Funktion der Schallgeschwindigkeit im relevanten, betrachteten Bereich zwischen 1200 m/s und 2000 m/s.

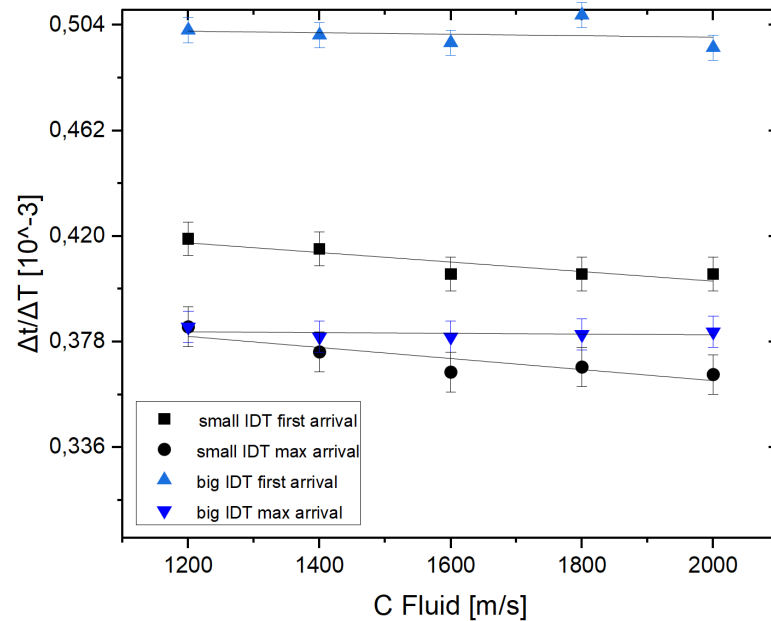


(a) Variable Fluidschallgeschwindigkeit kleiner IDT

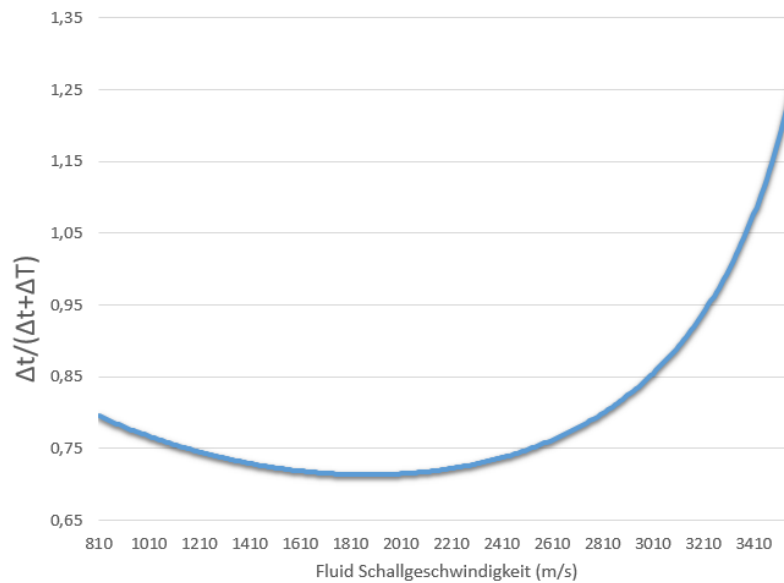


(b) Variable Fluidschallgeschwindigkeit großer IDT

Abbildung 41: Simulierte Antwortsignale bei variabler Schallgeschwindigkeit am großen (a) und am kleinen IDT (b). Die erwartete Zunahme in der zeitlichen Ausdehnung des Ankunftssignals ist aufgrund des entsprechend schmalbandigeren Charakters des IDTs mit einer großen IDT Periodenzahl ($n = 20$) klar zu erkennen.



(a) Vergleich der flussbedingten Differenz, normiert mit verschiedenen Propagationszeiten



(b) Berechnete Änderung des flussbedingten zeitlichen Drifts Δt mit den Propagationszeiten $\Delta\tau = m \cdot \Delta t$ aufgrund einer schallgeschwindigkeitsbedingten Änderung der verbleibenden Reststrecke als SAW. Der Linearitätsfaktor zwischen der Driftzeit und der Propagationszeit (m) wurde hier der Einfachheit halber auf $m = 1$ gesetzt.

Abbildung 42: In (a) wird der flussbedingte zeitliche Shift Δt aufgrund eines Flusssignals von 1 m/s durch die Ankunftszeit (Dreieck, Viereck) der Peaks am langen IDT (blau) und am kurzen IDT (schwarz) geplottet. Jeder Plot wird linear interpoliert. In (b) ist das berechnete Änderungsverhalten des Differenzsignals normiert mit der Propagationsdauer der Welle, $\frac{\Delta t}{\Delta\tau}$. Wobei sich $\Delta\tau'$ hier als Summe der reinen Propagationszeit im Fluid $\Delta\tau$ und aus der störenden Restzeit auf dem Substrat (ΔT) ergibt. ΔT ist von der Schallgeschwindigkeit abhängig. Die Störung des idealerweise konstanten normierten Differenzsignals wird in Abschnitt 9 hergeleitet.

6 Berechnungen und Simulationen zu SAW induziertem Mischen in einer Hochdruck Pumpenbohrung

Dieser Abschnitt der Arbeit entstand im Zuge der Zusammenarbeit mit Dr. Christoph Strobl, Georg Huber und Stefan Seitz von Thermo Fisher Scientific in Germering. Auch in diesem Teil werden oberflächenakustische Rayleighwellen dafür verwendet, um Druckwellen in Fluiden zu erzeugen. Im Gegensatz zum vorhergehenden Teil, bei dem die Detektion eine möglichst geringe Beeinflussung des System voraussetzt, geht es hier darum, das Fluidsystem möglichst effizient zu stören. Akustisches Streaming hat in den letzten beiden Jahrzehnten ein großes Anwendungsportfolio hinzugewonnen, bei dem viele Themen auch noch aktuell im Forschungsfokus liegen. Hierzu zählen das Durchmischen von Flüssigkeitstropfen [38] sowie das gezielte manövrieren und Fusionieren von Tropfen auf einem fluidischen Mikrochip [56], wie auch das Durchmischen von Fluiden in geschlossenen Mikrokanälen [57], [58]. Eine beachtliche Anzahl an biophysikalischen Forschungsthemen, wie die Beeinflussung von Zellen im Scherfluss [59], [31] sowie die Anwendung des Mischens zur Herstellung von therapeutischen Nanopartikeln [57], [60] reiht sich ebenfalls in dieses Portfolio. Insbesondere in [57] findet sich eine detaillierte Auflistung und Zusammenfassung von Arbeiten zu Mischen in mikrofluidischer Umgebung.

Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit SAW getriebenem akustischem Streaming in einer vorgegebenen Stahlbohrungsgeometrie, die ein Zylinder für einen (U)HPLC Pumpenkopf bildet. Das akustisch getriebene Streaming nach Eckhart [17] setzen wir dafür ein, um Fluide, die im Allgemeinen seriell durch den Pumpenkopf gepumpt werden, möglichst effizient direkt im Pumpeninneren (Hier einer VF-P10 von Thermo Fisher Scientific [27]) zu vermischen. Hierbei wird der SAW-Chip extern an dem zugehörigen Stahlpumpenkopf angebracht, so dass der Innenraum der Pumpe dadurch mechanisch nicht verändert werden muss. Das bringt zudem den großen Vorteil, dass kein weiteres Volumen im Fluidgang des HPLC-Systemes entsteht, wodurch das so genannte GDV-Volumen⁹ minimiert werden kann. Konventionelle Mischer haben ein Fluidvolumen von bis zu 1500 μl [61], [62]. Gängige externe Mischerlösungen von statischen Volumenmischer Kombinationen mit 400 μl Flüssigkeitsvolumen finden sich beispielsweise bei der Pumpe VF-P10. In Abbildung 10 ist eine Auflistung der Zusammensetzung des GDV-Volumens und es ist ersichtlich, dass der statische Mischer hier sogar einen Großteil ($2/3$ des Gesamt GDV) ausmacht. Die Hochleistungskolbenpumpen müssen Drücken bis zu 1500 bar stand halten. Deshalb ist eine gewisse minimale Wandstärke des Pum-

⁹Das Gradient Delay Volume ist das Gesamtvolumen innerhalb des HPLC-Fluidregimes bis zur Trennsäule

penzylinders erforderlich, damit der Pumpenkopf bei den hohen Drücken intakt bleibt. Durch diese Wand muss die Ultraschalleistung hindurch propagieren, um in der Flüssigkeit möglichst effizient akustisches Streaming anzuregen. Im folgenden Abschnitt werden Simulationen durchgeführt, um diese Übertragung, und damit auch das akustisch induzierte Streaming, zu optimieren. Das akustische Streaming sorgt seinerseits für den nötigen Transport der Flüssigkeiten, um ein effizientes Mischen im vorzüglich laminaren Regime des Pumpeninnenraums zu ermöglichen. Bei stationären Flüssigkeitsströmungen ist im laminaren Regime die Diffusion die dominierende Größe verglichen mit der in beispielsweise turbulenten Flüssigkeiten dominierenden chaotischen Advektion [38]. Die Kolbenbewegung in einer Pumpe ermöglicht bereits den Hauptteil des Flüssigkeitstransportes und trägt damit auch schon zu einem verbesserten Mischverhalten, verglichen mit einer rein statischen Strömung bei (Siehe Abschnitt 7.3).

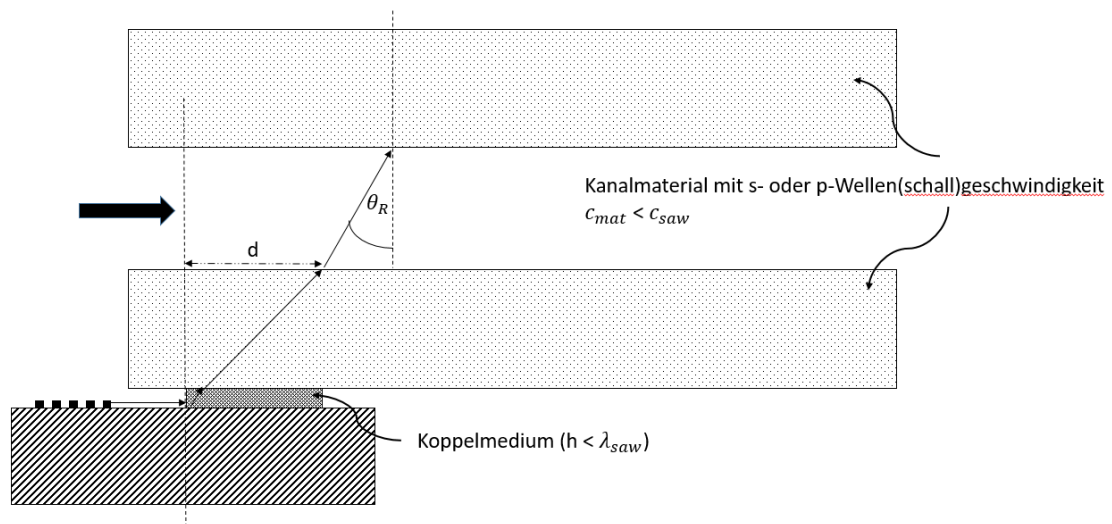


Abbildung 43: Prinzipielle Darstellung der SAW Einkopplung in ein Zwischenmedium zur Schallübertragung. Voraussetzung ist, dass die p- bzw. s-Wellengeschwindigkeit kleiner ist als die SAW-Geschwindigkeit, so dass die SAW in das Medium und anschließend in das Fluid eintreten kann. Die Wellenlänge des Koppelmediums ist idealerweise deutlich kleiner als die Wellenlänge der SAW bzw. des Übertragungsmediums.

6.1 Druckabhängigkeit der akustischen Dämpfungslänge

Die prinzipielle Darstellung in Abbildung 43 zeigt, dass die SAW über den Chip, durch das Material des Pumpenkopfes hindurch in den Fluidbehälter koppelt. Die Übertragung in das Pumpenkopfmaterial erfolgt nur, wenn die Schallgeschwin-

digkeit (s oder p Wellengeschwindigkeit) kleiner als die SAW-Geschwindigkeit ist. Der grundlegende Mechanismus der Schallübertragung im Pumpenkopf wird in Abschnitt 6.2.3 untersucht. In diesem Abschnitt geht es erst einmal darum, eine erste Abschätzung für die Ausprägung des Flüssigkeitsstrahls durch das akustische Streaming zu generieren. Hierzu soll die charakteristische Dämpfungslänge verwendet werden, da das hier relevante Eckart-Streaming [17] nur aus der Dämpfung der Welle im Fluid resultiert. Die akustische Dämpfungslänge entspricht der Länge, bei der für eine in das Fluid einkoppelnde akustische Welle (Vgl. Gleichung 36) gilt, dass:

$$\ln(\psi/\psi_0) = -1. \quad (63)$$

Kolbenpumpen der HPLC können Drücke bis zu 1500 bar erzeugen. Somit sind auch die akustischen Eigenschaften bis in dieses Druck-Regime interessant. Die charakteristische Dämpfungslänge ist, wie bereits in Abschnitt 3.4 erwähnt, druckabhängig. In Abbildung 44 ist die Abklinglänge als Funktion verschiedener Frequenzen und Drücke geplottet. Interessanterweise kann bei steigendem Druck eine signifikante Vergrößerung der Dämpfungslänge ausgemacht werden, insbesondere bei kleineren Frequenzen. Die Pumpenbohrung in der das akustische Streaming angeregt werden soll hat je nach Kolbenposition eine maximale axiale Länge von ca. 11 mm und einen Durchmesser von ca. 3,5 mm. Da möglichst im gesamten Kolben ein Strömungswirbel zur Vermischung angeregt werden soll, wird die akustische Leistung in der Pumpenspitze einkoppeln, um einen möglichst langen Strömungswirbel anzutreiben. Die Einkopplung in der Bohrungsspitze hat zusätzlich auch noch einen fokussierenden Effekt auf die Welle, wie in Abschnitt 6.2.4 gezeigt wird. Damit ergibt eine erste Abschätzung eine akustische Dämpfungslänge, die in etwa der Pumpenbohrungslänge entspricht. Gemäß den Plots in Abbildung 44 ist das in Wasser mit Umgebungsdruck bei etwa 85 MHz gegeben. Im Förderkolben der Pumpe wird der Druck während des Pumpvorgangs kontinuierlich vom Umgebungsdruck bis zum Maximaldruck (maximal ca. 1000 bar) erhöht und diese kontinuierliche Erhöhung wird periodisch wiederholt. Abbildung 44 folgend erhöht sich bei dem Maximaldruck von 1000 bar im Förderkolben die nötige Frequenz, mit der man eine identische Abklinglänge wie bei Umgebungsdruck erhält, auf 110 MHz. Da in den folgenden Kapiteln aber gezeigt wird, dass eine möglichst geringe Frequenz und damit eine möglichst große Wellenlänge benötigen wird, um die Übertragungseffizienz zu maximieren, wird die geringere Frequenz dieser einfachen Abschätzung von 85 MHz als eher sinnvoll erachtet. Wie die weiteren Abschnitte zeigen werden, überwiegen die Vorteile in diesem Frequenzbereich bei den Methoden in dieser Arbeit. In [63] beispielsweise wird die frequenzabhängige Effizienz von akustischem Streaming im Bereich von 20 MHz bis ca. 1000 MHz untersucht. Gemäß dieser

Arbeit ist eine sinnvolle Effizienzsteigerung in Fluidbehältnissen der Größenordnung unserer Arbeit nur bis zu 100 MHz möglich.

Bisher wurden keine Effekte durch vorhandene Reflexionen der Welle an der Bohrungswand erwähnt. In einem realen System reflektieren die Wellen jedoch ggf. auch mehrfach, bevor sie vollständig gedämpft sind. Dadurch kann es zu konstruktiven oder destruktiven Interferenzphänomenen kommen. Da nicht einfach abzuleiten ist, wie sich ein Strömungswirbel aufgrund einer begrenzten Fluidgeometrie verhält, soll im nächsten Abschnitt eine zweidimensionale gekoppelte akustische und fluid-dynamische Simulation vorgenommen werden. Die Simulationsgeometrie entspricht einem Ausschnitt der Pumpenbohrung zu einer Zeit eines halb ausgefahrenen Kolbens (zeitlich gemittelte Kolbenposition).

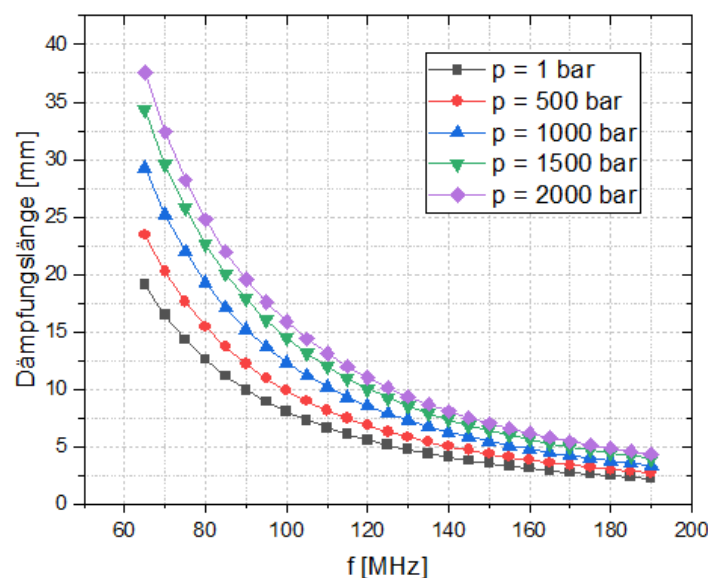


Abbildung 44: Darstellung der Dämpfungslänge aus dem reduzierten Dämpfungskoeffizienten (Gleichung 26) für verschiedene Drücke und Frequenzen in Wasser. Die druckabhängigen frequenznormierten Dämpfungskoeffizienten sind aus [64].

6.2 Streamingsoptimierung durch eine 2D-Simulation

Analog zur Simulationsmethode in Kapitel 5.3 wurde auch hier zweidimensional simuliert. Einer der maßgeblichen Unterschiede ist, dass der rein akustische Teil dieser Arbeit nicht in der Zeit- sondern in der Frequenzdomäne gerechnet wird. Bei der Simulation einer fixen Frequenz in der Frequenzdomäne erhält man als

Lösung ein akustisches Standbild, das mit der Unsicherheit einer Wellenlänge das Ergebnis in der Simulationsgeometrie darstellt. Das entspricht dem Pendant einer stationären CFD¹⁰ Simulation, in der keine Wellenphänomene berücksichtigt werden. In diesem Teil der Arbeit wird im ersten Schritt der Simulation wieder die Kombination aus (piezoelektrischem) Festkörperregime und akustischem Fluidregime simuliert, um das Strömungsfeld, sowie die Druck- und Dichtefunktion im Simulationsgebiet zu erlangen. Diese akustischen Lösungen können durch den Ansatz 1. Ordnung in Abschnitt 3.1 beschrieben werden. Der zweite Schritt der Simulation findet rein im Fluidregime statt, da akustisches Streaming natürlich rein auf resultierenden Kräften im Fluidregime basiert. Dafür werden die (größtenteils) harmonisch fluktuierenden Terme aus der akustischen Lösung über je eine Periode gemittelt. Die gemittelten Felder werden dann in die Quellterme der CFD Simulation eingefügt (Siehe Abschnitt 6.2.1). Die Simulation beruht grundlegend auf der online zugänglichen Simulation „Acoustic Streaming in a Microchannel Cross Section“ [65] und bedient sich der Simulationsmethode aus [66]. Aufgrund der Größenordnung der Wellenlängen der Simulationsgeometrie, spielt also maßgeblich das durch [16] in Abschnitt 3.3 beschriebene Streaming, durch Bewegungen der Festkörper-Grenzschichten entlang deren Oberfläche und die Antwort des Fluids innerhalb der charakteristischen Eindringlänge $\delta = \sqrt{\eta/(\rho\omega)}$, eine Rolle. Für die Zwecke dieser Arbeit wurde die Skalierung der Simulation stark verändert, so dass die Größenordnung des Fluidinnenraums ein Vielfaches der Wellenlänge beträgt, wodurch wiederum ausschließlich Eckart Streaming [17] dominiert. Auch thermoviskose Effekte spielen bei meiner Simulation eine vernachlässigbare Rolle, weshalb die thermoviskose Betrachtungsweise nicht nötig ist.

6.2.1 Grundlegende theoretische Beschreibung der Simulationsmethodik

Analog zur Simulation in Abschnitt 5.3 ist für die akustische Lösung wieder ein linearer Ansatz der Variablen nötig:

$$\begin{aligned} p &= p_0 + p_1 \\ \rho &= \rho_0 + \rho_1 \\ \vec{u} &= \vec{u}_0 + \vec{u}_1 \end{aligned} \tag{64}$$

Angelehnt an [67] werden, wie bereits erwähnt, die Volumenkraftterme, die sich aus den Variablen der akustischen Lösung ergeben, als Quellterm in die Navier Stokes Gleichung eingesetzt, um einen Ansatz für die gestörte CFD-Simulation zu finden:

¹⁰Computational Fluid Dynamics

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{u}_2}{\partial t} = -\nabla p_2 + \eta \nabla^2 \vec{u}_2 + \frac{\eta}{3} \nabla (\nabla \cdot \vec{u}_2) - \rho_1 \frac{\partial \vec{u}_1}{\partial t} - \rho_0 (\vec{u}_1 \cdot \nabla) \vec{v}_1. \quad (65)$$

In die Kontinuitätsgleichung wird ein zusätzlicher Stromdichteterm eingesetzt, der sich ebenfalls aus den Lösungen der akustischen Lösung ergibt:

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = -\rho_0 \nabla \cdot \vec{u}_2 - \nabla \cdot (\rho_1 \vec{u}_1) \quad (66)$$

Die beiden Gleichungen 65 und 66 sind zweiter Ordnung und werden nun zeitlich über eine Periode gemittelt. Zudem wird die partielle zeitliche Ableitung vernachlässigt, da wir an einer stationären Lösung interessiert sind, so dass sich aus Gleichung 66

$$\rho_0 \nabla \cdot \langle \vec{u}_2 \rangle = -\nabla \cdot \langle \rho_1 \vec{u}_1 \rangle \quad (67)$$

und aus Gleichung 65

$$\eta \nabla^2 \langle \vec{u}_2 \rangle + \frac{\eta}{3} \nabla (\nabla \cdot \langle \vec{u}_2 \rangle) - \langle \nabla p_2 \rangle = \langle \rho_1 \frac{\partial \vec{u}_1}{\partial t} \rangle + \rho_0 \langle (\vec{u}_1 \cdot \nabla) \vec{u}_1 \rangle \quad (68)$$

ergibt. Die Terme auf der linken Seite können als Quellterme in die stationäre CFD-Simulation eingesetzt werden. Bei der Annahme von zeitharmonischen Feldern ($\exp i\omega t$) ergeben sich die über eine Periode gemittelten Quellterme zu [67]:

$$\langle A(t)B(t) \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}[A(0) \cdot B(0)]. \quad (69)$$

6.2.2 Optimierungssimulationen in einem geschlossenen Behältnis

Bei einer 2D Streamingsimulation wurde eine Scheibe der Pumpenbohrung, die in Abschnitt 7.3 gezeigt wird, als Simulationsgeometrie verwendet, um eine Abschätzung zur Ausprägung der durch das Streaming erzeugten Wirbel zu bekommen. Hierzu wurde die Pumpenbohrungsgeometrie über eine dünne SiO_2 Schicht direkt mit dem LiNbO_3 verbunden. In Abbildung 45 ist das Ergebnis des Simulationszwischenschrittes des rein akustischen Regimes und das finale Ergebnis der Strömungsausprägung zu sehen, das sich aus den resultierenden Kräften der akustischen Simulation ergibt. Um vorerst keine Vorzugsrichtung der SAW-Ausbreitung zu bekommen, wurden die IDTs mit der darauf befindlichen SiO_2 Schicht direkt am simulierten Fluid angebracht. Die Randbedingung der akustischen Simulation entspricht einem idealen akustischen Reflektor, so dass die akustische Impedanzbedingung zwischen der in Abschnitt 6.2.3 eingeführten Festkörperschicht (Titan) als Ummantelung für die Fluidschicht, die sich in ihrer akustischen Impedanz stark von Flüssigkeit unterscheidet, nachgestellt werden kann. Bei der akustischen Lösung

der Simulation ist sehr schön zu sehen, wie die Intensität der Welle nach dem charakteristisch bidirektionalen Eintreten in das Fluid stark absinkt und gerade noch ein bis zwei typische Reflexionen an der gegenüberliegenden Seite bezüglich des SAW Chips zu erkennen sind. Rechts im Bild ist der dadurch resultierende Strömungswirbel, aus der Lösung der gestörten Navier Stokes Gleichung 2. Ordnung in seiner stationären Lösung dargestellt. Analog zu dieser Darstellung wurde die Simulation mit verschiedenen Frequenzen durchgeführt, wobei die Belegungsfläche aller IDT Paare als konstant angenommen wurde, so dass sich aufgrund der unterschiedlichen Wellenlängen, was der Länge eines IDT-Paares entspricht, die Anzahl der IDT Paare verändern musste. Bei der in etwa konstanten Länge von l_{IDT} entspricht das bei der geringsten simulierten Frequenz von 30 MHz etwa 10 IDT Fingerpaare bei 80 MHz in etwa 26 Fingerpaaren. 80 MHz entspricht zum Zeitpunkt der Arbeit der größtmöglichen Frequenz, da der von der Simulationssoftware benötigte Arbeitsspeicher aufgrund der mit steigender Frequenz steigenden Anzahl von Simulationsfreiheitsgraden sein Limit erreichte. Dies ist insbesondere durch die beteiligte akustische Simulation zu erklären, da für die kleinsten Gitterelemente in der Simulation gemäß [68] gilt:

$$\langle x_{\text{grid}} \rangle \leq \lambda_{\text{min}}/5 = c_{\text{min}}/f_{\text{max}}/5. \quad (70)$$

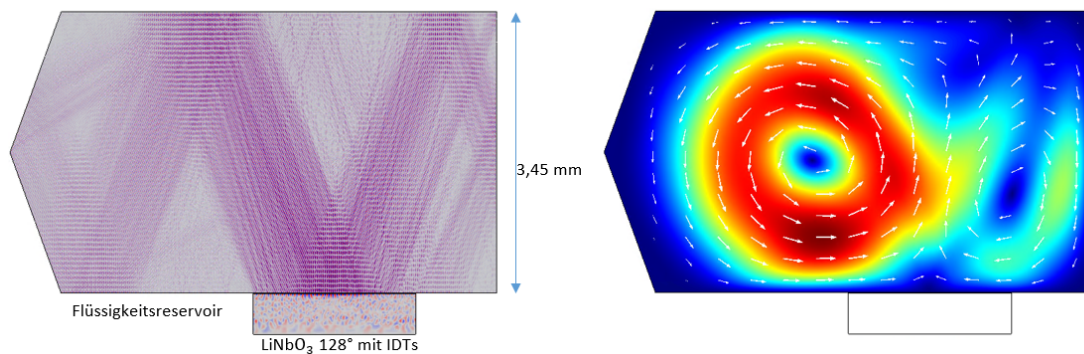


Abbildung 45: Die Simulation besteht aus zwei Schritten. Im ersten Schritt werden die akustischen Lösungen einer Eigenfrequenzsimulation gelöst (links). Mit dem Ergebnis der ersten Simulation errechnet sich in 2. Ordnung Störungsrechnung die Auswirkung auf eine CFD-Simulation. Es ergibt sich ein charakteristischer Strömungswirbel.

In Abbildung 46 und 47 sind die verschiedenen Lösungen im akustischen und im CFD-Regime der Simulation dargestellt. Die Skalierung ist für alle Plots gleich. Trotz der Limitierung der Frequenz konnte die wesentliche Information gewonnen werden, dass mit dieser Art von Simulation die Ausprägung des Wirbels und auch eine Abschätzung der Intensität mit der Frequenz gemacht werden kann, falls

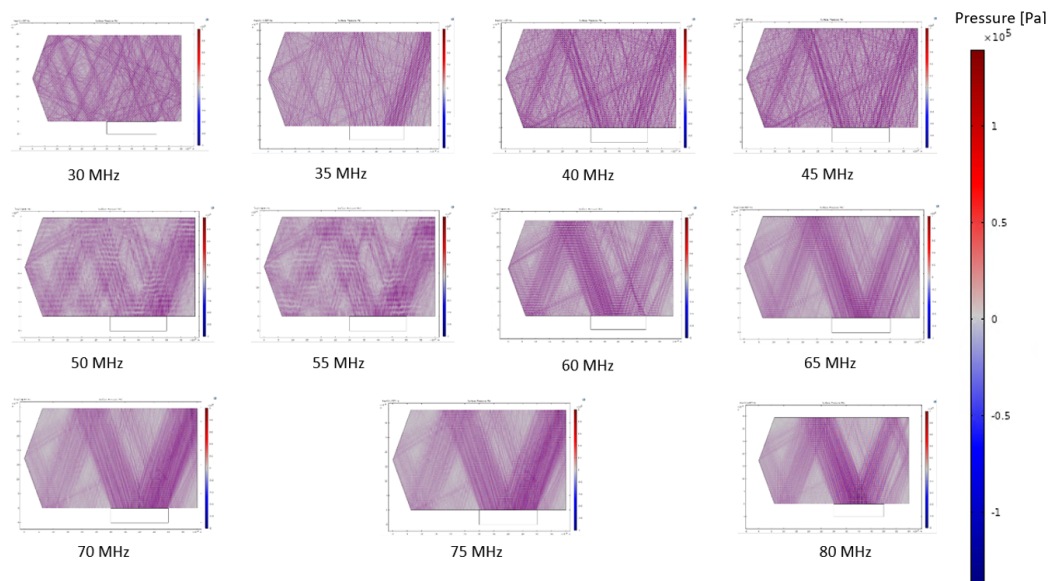


Abbildung 46: Darstellung der verschiedenen Lösungen des akustischen Regimes der 2D-Streamingsimulation für Frequenzen von 30 MHz bis 80 MHz in Schritten von 5 MHz mit identischer Skalierung

die Flüssigkeitsgeometrie begrenzt ist. Die Strömungsgeschwindigkeit der Wirbel verhält sich linear mit der Leistung am SAW Chip [38], weshalb hier nur mit einer fixen Leistung (0,1 W bzw. 20 dBm pro IDT-Paar) simuliert wurde. Bei 27 Fingerpaaren ergibt das eine simulierte Gesamtleistung von 2,7 W für den IDT. In Abbildung 48 sind die gemittelten Geschwindigkeiten der Lösungen aus Abbildung 47 geplottet.

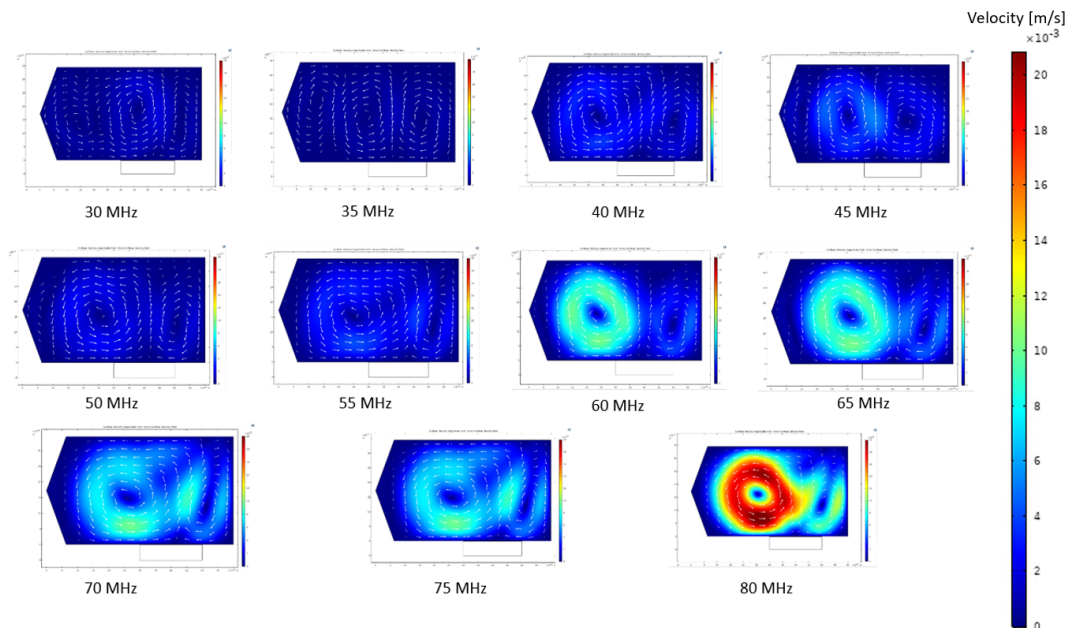


Abbildung 47: Darstellung der verschiedenen Lösungen des zweiten Schrittes (CFD) der 2D-Streamingsimulation für Frequenzen von 30 MHz bis 80 MHz in Schritten von 5 MHz mit identischer Skalierung.

6.2.3 Akustische Transmission durch Titan

In Abbildung 49 ist die Lösung einer akustischen Simulation bei der zusätzlich eine linear elastische Schicht Titan von ca. 0,7 mm um den im vorigen Abschnitt behandelten Fluidbereich gelegt wurde. Es fällt auf, dass die Welle am Metall-Wasser Interface mehrfach reflektiert. Das ist durch den akustischen Impedanzunterschied zwischen Wasser und Titan zu erklären. Außerdem ist klar die Ausbreitungsrichtung der Welle im Titan auszumachen. Damit kann auch der Rayleighwinkel des akustischen Strahls im Titan im Vergleich zur Oberflächennormalen der SAW Oberfläche direkt aus der Abbildung 49 abgeschätzt werden. Der Winkel ergibt sich zu $\theta_2 = 51^\circ$. Daraus kann leicht mittels Gleichung 37 die Schallgeschwindigkeit zu 3100 m/s berechnet werden. In [69] ergaben Schallgeschwindigkeitsmessungen von alpha Titan eine Longitudinalgeschwindigkeit von 6180 m/s und eine Scherwellengeschwindigkeit von 3215 m/s. Unter Berücksichtigung des Ablesefehlers beim Messen des Winkels in der Zeichnung kann sicher behauptet werden, dass die Übertragung der akustischen Leistung der Rayleighwellen in das Fluid mittels Scherwellen im Titan erfolgt.

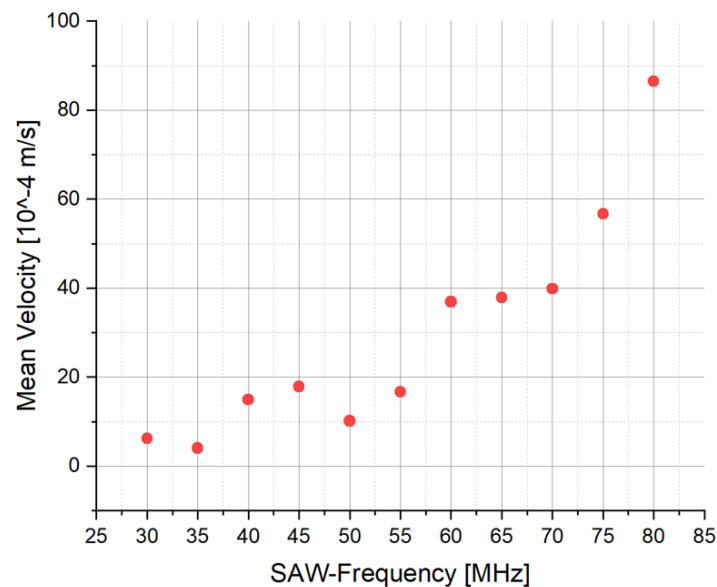


Abbildung 48: Plot der mittleren Strömungsgeschwindigkeit als Funktion der Geometrie aus Abbildung 47.

6.2.4 Variationen des Einkoppelbereichs der SAW

Beim Vergleich von Abbildung 45 und Abbildung 49 fällt auf, dass der akustische Strahl deutlich diffuser im Fluid verteilt ist. Dies liegt zu einem großen Teil an der Aufweitung des Strahls im Titan. Zur Erzeugung eines leistungsfähigen Streaming-Strahls sollte die akustische Leistung idealerweise möglichst konzentriert in das Fluid eintreten. Daher wird nun ein anderer Ansatz eines offenliegenden IDTs verfolgt (Abbildung 50). Wie in dieser Abbildung zu sehen, wird ein Chip direkt mit dem Titangehäuse verbunden (links) und in einer zweiten Simulation (rechts) wird ein kleiner Spalt frei gelassen, unter dem sich der IDT befindet. Ein erster wichtiger Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit der einfachen Impedanzanpassung eines offenliegenden IDTs. Hierfür kann dann die Impedanz des IDT (siehe auch Abschnitt 7.1) leicht mit einem Standard-Modell zur Berechnung des Ersatzschaltbildes des IDT verwendet werden. In dieser Arbeit wurde dafür das Impuls Response Modell [2] verwendet, um den IDT an die Impedanz der verwendeten Signalquelle anzupassen. Ein weiterer zu erwartender Vorteil ist, dass so ein definierter akustischer Strahl, einer definierten Richtung zur Verfügung steht. Der Chip wurde so positioniert, dass die Welle in etwa in der Spitze des Fluidinnenraums austreten kann, und so den geringsten Weg durch das Metall durchläuft, um beispielsweise Abschwächungen

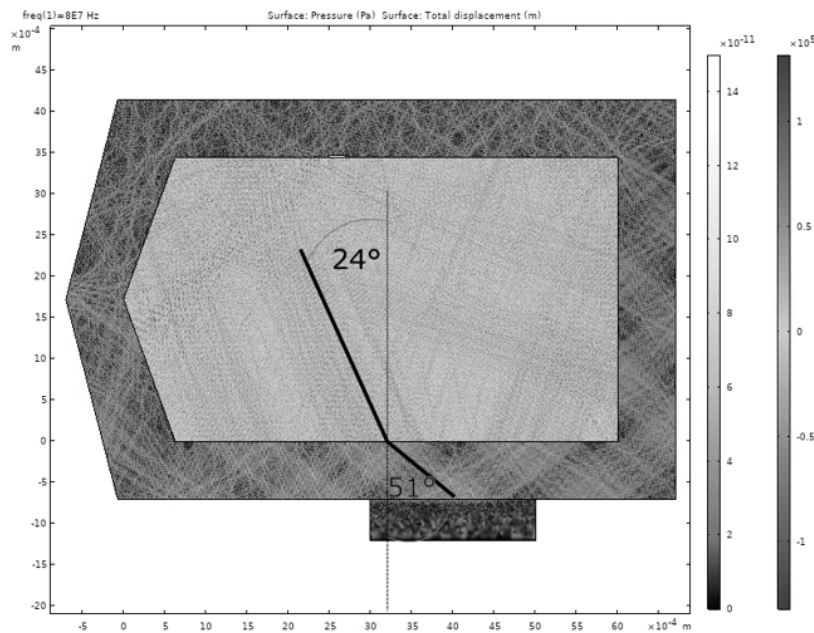


Abbildung 49: Plot der akustischen Lösung der um Titan (ca. 0,7 mm) erweiterten Simulationsgeometrie und Darstellung der Koppelwinkel in das Titan und in das Fluid.

der Welle aufgrund von Streuungen der akustischen Welle in der im Allgemeinen polykristallinen Metallstruktur zu minimieren.

Schön zu erkennen ist die deutlich definiertere und stärkere Ausprägung des Strömungswirbels. Maßgeblich dafür sind voraussichtlich die einseitige Einkopplung der SAW, sowie z. T. sicher auch die ideale Position der akustischen Strahlen durch Fokussierung aufgrund der zueinander verkippten Ebenen, welche die Bohrung bilden. Bei einer 3D Simulation wäre das Dreieck, das die 2-D Bohrungsspitze bildet natürlich entsprechend ein Kegel und damit die Fokussierung ggf. noch effizienter.

Um sichergehen zu können, dass die Streamingeffizienz beim Einkoppeln der Welle in der Spitze der Pumpenbohrung am effizientesten ist, wird nun eine Simulationsreihe mit variabler y -Position der Kante und des SAW Chips simuliert. Die Ergebnisse der maximalen und gemittelten Streaminggeschwindigkeit sind in Tabelle 4 geplottet. Der Abstand y ist im Bezug zur verlängerten Bohrungssachse durch die Bohrungsspitze zu betrachten. Der Abstand zwischen Bohrungsspitze und SAW-Chip Oberfläche entlang dieser Achse beträgt in dieser speziellen Simulation 0,4 mm. Das Maximum der mittleren und maximalen Streaminggeschwindigkeit wird wie erwartet dann erreicht, wenn der akustische Strahl genau die Spitze der Bohrung trifft. Dies ist bei etwa $y = 0,5$ mm der Fall. Das entspricht gleichzeitig

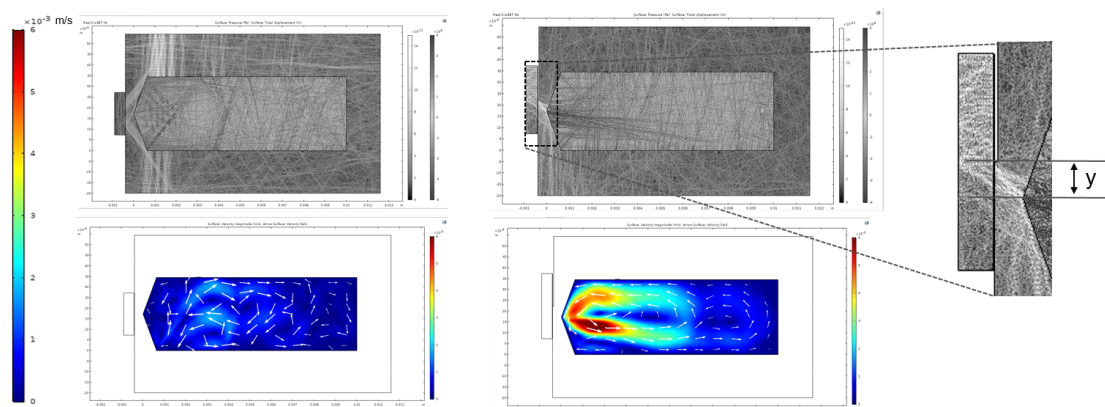


Abbildung 50: Simulation einer vollständig (links) und teilweise (rechts) am Titan befestigten SAW-Chip Oberfläche. Oben ist der Plot der akustischen Lösung und unten der Plot der durch die akustisch bedingte Strömung aufgetragen. Die vergrößerte Darstellung zeigt die Kante im Titan, so dass der SAW-Chip dort nicht mehr aufliegt. Im Spalt zwischen Metall und LiNbO_3 befindet sich der IDT mit einer Frequenz f von 80 MHz und 27 Perioden.

dem Abstand, bei dem die akustische Leistung den kürzesten Weg durch das Metall nimmt. Da der akustische Strahl auch eine gewisse räumliche Ausdehnung hat, deren Größenordnung im Bereich der Abklinglänge liegt, wird ein kleiner Teil oberhalb der Bohrungsspitze und ein kleiner Teil darunter einkoppeln. Das führt höchstwahrscheinlich zu dem bereits erwähnten fokussierenden Effekt. Um diese These zu überprüfen wird nun die maximale und mittlere Streaminggeschwindigkeit als Funktion verschiedener Öffnungswinkel der Bohrung (Vgl. Abbildung 51) geplottet. Die Position der Bohrungsspitze ist während der Winkelvariation fixiert. Im Plot ist in einem Bereich des Öffnungswinkels von 132° bis 152° eine signifikant stärkere Streaminggeschwindigkeit zu beobachten. Damit kann die These der Fokussierung bestätigt werden. Wäre dies nicht der Fall, wäre bei einer Verkleinerung des Winkels wohl eine Verringerung des Streamingeffekts zu erwarten, da zum Einen der mittlere Abstand vom SAW Chip zur Bohrung größer wird und außerdem durch die zunehmende Verkippung der Flanken der Bohrungsspitze akustische Leistung vom Einkoppelbereich in Bereiche oberhalb oder unterhalb der Bohrung reflektiert wird. Damit wird die akustische Energiedichte im gewollten Einkoppelbereich kleiner und es wäre eher eine Abnahme der Leistung zu erwarten.

y-Abstand Kante Bohrspitze [mm]	P = 0.1 W		P = 0.4 W	
	v_max [mm/s]	v_mean [mm/s]	v_max [mm/s]	v_mean [mm/s]
1,50	2,84	0,56		
1,25	5,13	0,93		
1	2,81	0,53		
0,75	7,9	1,84		
0,5	8,11	1,78	27,54	5,9
0,25	7,12	2,04		
0	4,09	1,34		
-0,25	4,74	1,55		
-0,5	5,21	1,5		

Tabelle 4: Verschiedene Positionen der Kantenlage des SAW Chips führen zu unterschiedlichen Ausprägungen der mittleren und maximalen Streamingleistung im Fluidinnenraum. Die angegebene SAW-Leistung entspricht der Leistung pro IDT Paar. Die Anzahl der simulierten Fingerpaare betrug 27.

6.2.5 Überlegungen zur SAW-Chip Ankopplung

Der Chip wurde in den Simulationen der vorigen Abschnitte direkt am Pumpenkopf angebracht. Im realen Aufbau muss dafür natürlich eine Befestigungsmethode gewählt werden, die den Ansprüchen an eine gute akustische Kopplung und auch an die Robustheit des Gesamtsystems gerecht wird. Versuche mit speziellen, sehr dünnen doppelseitigen Klebebändern verliefen nicht zufriedenstellend, da dafür die akustische Leistung aufgrund akustisch ungenügender Ankopplung entsprechend ungenügend war. Die Verwendung von einer Fluidschicht als Koppelmedium ist, wie die gute akustische Kopplung der Rayleighwelle in Abschnitt 5.2.5 zeigt, ebenfalls möglich. Allerdings ist damit nicht die geforderte robuste und dauerhafte Anbindung des Chips zu erreichen. Eine weitere Methode ist die Anbringung des Chips mittels eines Klebstoffes. Im Folgenden beschränken wir uns auf die härteste Klasse der Klebstoffe, den Epoxidharzklebstoffen. Ein Epoxidharz ist ein Polymer, das entsprechend aus Epoxidgruppen besteht. Es gibt Epoxidharze mit einem oder mit mehreren Epoxidgruppen. Durch das Härten entstehen dreidimensionale Duromer-Netzwerke, die sich durch eine hohe Festigkeit und eine gute thermische Stabilität auszeichnen. Bisher wurde die akustische Modellierung in Festkörpern (Metallhülle) und in Fluiden durchgeführt. Der Metallkörper wurde hierbei rein elastisch und der Fluidinnenraum als rein viskoses Fluid, also als Newton'sches Fluid simuliert. Im Kontext einer akustischen Welle, die durch einen Stoff hindurch läuft, und damit mit der molekularen Struktur dieser Materie interagiert, sind die oben genannten Eigenschaften von der Frequenz der akustischen Anregung abhän-

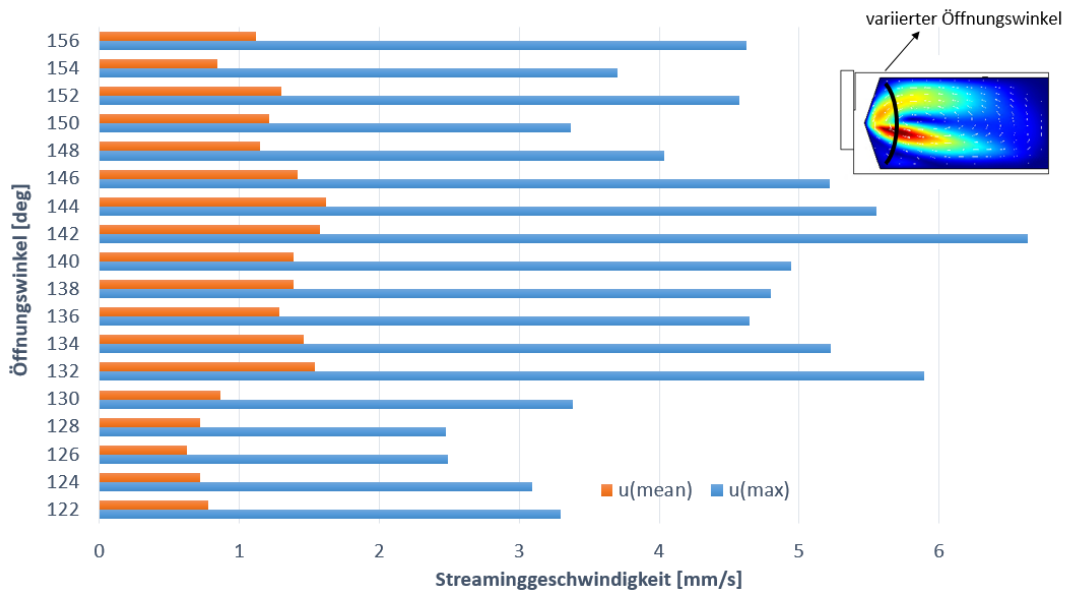


Abbildung 51: Mittlere und maximale Streaminggeschwindigkeit als Funktion eines variierenden Öffnungswinkels der Pumpenbohrung.

gig. Ein guter Indikator für die Eigenschaft bezüglich einer akustischen Anregung ist die Relaxationszeit τ . Die Relaxationszeit berechnet sich zu:

$$\tau = \eta/G. \quad (71)$$

Mit η der Viskosität und G dem Schermodul. Es gibt für glasartige Stoffe, zu welchen ein ausgehärtetes Duromer zählt, unterschiedliche Relaxationsmechanismen. Zuerst sei hier die alpha Relaxation genannt, mit der die Bewegung von kompletten Molekülen beziehungsweise Molekülteilen beschrieben wird [71]. Beta und Gamma sind Relaxationen von Seitengruppen oder Molekülfragmenten des Duromers. Bevor ein Epoxidharz aushärtet, durchläuft es den so genannten Gelpunkt und den Glasübergang [72], [73]. Der Gelpunkt wird definiert als der Punkt ab dem das Polymer bei der Aushärtung erstmals von einem Makromolekül durchzogen wird. Der verbleibende noch nicht konglomerierte Teil wird als Sol bezeichnet. Der Glasübergang ist erfolgt, wenn die Moleküle ihre Plätze im Duromer nicht mehr wechseln. Bei äußeren mechanischen Anregungen durch eine akustische Welle, die eine Schwingungsdauer in der Größe der Relaxationen aufweist, kann der Stoff als ein Maxwell'sches Fluid beziehungsweise ein viskoelastischer Festkörper betrachtet werden. Um für unsere Zwecke eine Abschätzung zu bekommen, wird das Debye Modell [73] verwendet. Das Debye Modell ist ein Modell erster Ordnung und berücksichtigt genau eine Schwingungsmode. Der reelle und imaginäre frequenzabhängige Schermodulus ergibt sich zu:

$$G' = G_\infty + \frac{G_0 - G_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad G'' = \frac{(G_0 - G_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (72)$$

In Abbildung 52 sind diese Ausdrücke für den Spezialfall von $G_0 = 0$ geplottet. Für ausgehärtete Epoxidharze liegt die Relaxationszeit in etwa zwischen 10^5 s und 10^{11} s [70]. Ist die erregende akustische Frequenz deutlich kleiner als die inverse Relaxationszeit τ , so können die Moleküle dem erregenden akustischen Feld gut folgen. Da die Molekülverbindungen in Flüssigkeiten leicht zu trennen sind, werden diese durch eine akustisch getriebene Scherung gegeneinander unter Reibungsverlusten verschoben. Schallausbreitung in newtonschen Fluiden ist also allein durch die Ausbreitung von Druckwellen gegeben, da bei einer Scherung keine rückstellenden Kräfte ausgebildet werden. In Abbildung 52 zeigt sich das durch ein verschwindendes Schermodul auf der linken Seite des Plots.

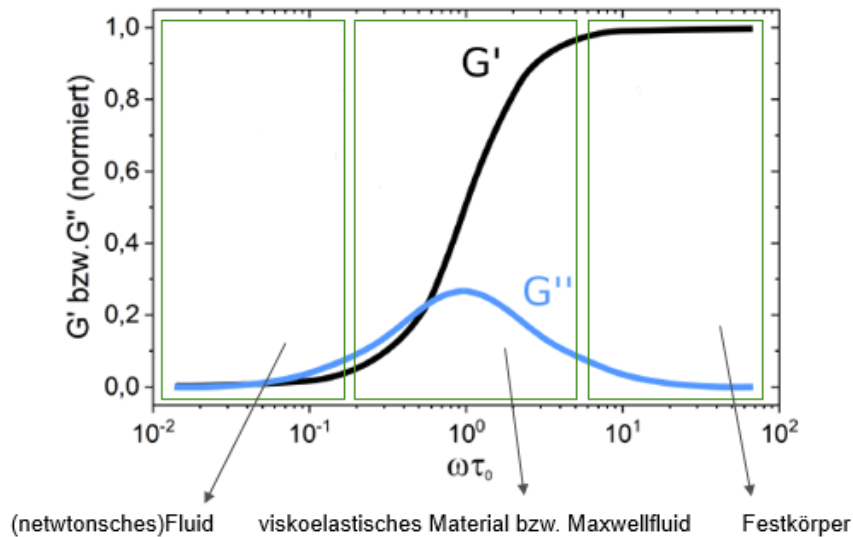


Abbildung 52: Verhalten des komplexen Schermodulus als Funktion der Frequenz, nach Debye [73].

Sind die erregenden Frequenzen im Bereich der inversen Relaxationszeiten beziehungsweise deutlich größer, so können Schermoden existieren und sich im Medium ausbreiten. Bei diesem Grenzfall kann der Körper als Festkörper definiert werden. Da die typischen inversen Relaxationszeiten von Epoxidharzen viele Größenordnungen unterhalb der für uns relevanten SAW Frequenz liegen, kann die Epoxidharzschicht bei derart schnellen mechanischen Anregungen als typischer elastischer Festkörper betrachtet werden. Um keine zusätzliche „echte“ akustische Schicht zwischen SAW

Chip und Metall zu bringen, wird die Zwischenlage so dünn-schichtig simuliert, dass sie kleiner als eine SAW Wellenlänge ist. Damit gibt es kein weiteres „echtes“ akustisches Interface (Metall - Klebstoff), und entsprechend auch keine zusätzlichen Reflexionen. Die Ergebnisse der Simulationen zeigen entsprechend in einem gewählten Bereich der Dünnschicht von 1 μm bis zu 20 μm (also bis zu knapp einer halben SAW-Wellenlänge) auch bei der Variation der für Epoxidharze typischen Schermodule zwischen 1400 MPa und 2000 MPa keine Änderung im Vergleich zur Simulation mit direkter Ankopplung des Chips am Pumpenkopf. Dieses Ergebnis ist bei der Wahl des Materialmodells allerdings auch zu erwarten. Ziel dieses Abschnitts war es, zu zeigen, dass bei den Materialeigenschaften der nicht Newton'schen- bzw. Maxwell'schen Fluide die Geschwindigkeit der Anregung eine entscheidende Rolle spielt, ob das Material eher flüssige oder eher feste Eigenschaften aufweist. Im Fall von glasartigen Epoxidharzen handelt es sich bei SAW typischen Frequenzen eindeutig um ein Material, das akustisch als ein Festkörper ausgelegt werden kann.

7 Mischen experimentell

In den nächsten Abschnitten werden die Auswertungen einer Reihe von Vorversuchen zur Optimierung der Übertragungsleistung, basierend auch auf Ergebnissen von Abschnitt 6.2, vorgestellt. Im finalen Abschnitt des Mischteils werden UV-VIS Messungen zur Messung der Mischeffizienz vorgenommen. Dabei wird die Eigenmischleistung des Pumpvorgangs alleine und mit der zusätzlichen Mischleistung durch einen externen Mischer und/oder mit SAW verglichen.

7.1 Wellenwiderstand und Impulse Response Modell

Mit das wichtigste Kriterium für eine effiziente Umwandlung von elektrischer in akustische Energie ist bei den relevanten Frequenzen im Bereich von 85 MHz die Impedanzanpassung des IDTs. Da jede Anpassungsschaltung für sich wieder ein verlustbehafteter Schwingkreis ist, wird insbesondere in diesem Kapitel, in dem die Leistungsübertragung für das Mischen maximiert werden soll, mit der direkten Anpassung des IDTs an die Impedanz der Quelle bzw. an den Wellenwiderstand der Anschlussleitung gearbeitet.

7.1.1 Wellenwiderstand

Der Wellenwiderstand einer Leitung ergibt sich zu [74]:

$$Z_l = \sqrt{\frac{R' + i\omega L'}{G' + i\omega C'}}. \quad (73)$$

Unter Vernachlässigung der dissipativen Terme, aufgrund der genügend kurzen Anschlussleitungen ergibt sich der Wellenwiderstand näherungsweise zu:

$$Z_l = \sqrt{\frac{L'}{C'}}. \quad (74)$$

L' und C' sind örtlich differentielle Induktivitäten und Kapazitäten und werden als Leitungsbeläge bezeichnet.

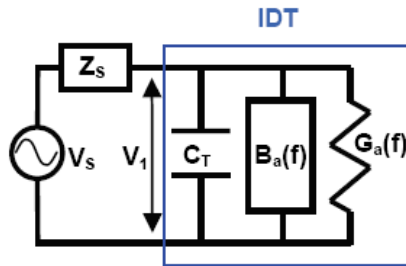


Abbildung 53: Ersatzschaltbild eines IDTs [2]

In aller Regel finden sich diese Werte in Tabellenwerken der Leitungshersteller. Ist eine Leitung also kurz genug, so dass die Vernachlässigung der dissipativen Terme gilt, ist der Wellenwiderstand Z_l unabhängig von der Länge der Leitung. Wählt man herkömmliche SMA-Anschlüsse, so liegt der Wellenwiderstand der Anschlüsse, wie auch der Leitungen, bereits bei $Z = 50 \Omega$. Möchte man jedoch einen Chip beispielsweise auf einfache Weise mit einem herkömmlichen Leitungspaar anschließen, so kann zur Berechnung der Wellenimpedanz dieses Anschlussstückes Gleichung

74 verwendet werden. Für eine Zweidrahtleitung ergibt sich eine Näherung der Kapazitäts- und Induktivitätsbeläge zu [74]:

$$C' = \frac{dC}{dx} = \frac{C}{a} = \frac{\epsilon \cdot \pi}{\ln \frac{2D}{d}} \quad L' = \frac{dL}{dx} = \frac{L}{a} = \frac{\mu}{\pi} \ln \frac{2D}{d}. \quad (75)$$

ϵ ist die Permittivität, μ die Permeabilität, a die Leitungslänge, d der über die Länge a konstante Drahtdurchmesser, D der hier ebenfalls als konstant betrachtete Drahtabstand. Diese Gleichungen gelten, wenn $d \ll D \ll a$. Zu beachten ist zusätzlich, dass bei einer runden Leitung im Bereich unserer Frequenzen der Skin Effekt bereits eine große Rolle spielt, so dass der Stromfluss nur noch im Bereich der Oberfläche des Leiters stattfindet. Deshalb werden bei der Hochfrequenztechnik vorzugsweise flache Mikrostripleitungen verwendet. Auch hierfür kann mittels beispielsweise gängiger Online-Rechner leicht die Impedanz berechnet werden.

7.1.2 Anpassung der IDTs

Zur Anpassung der IDTs wird hier das Impuls Response Modell [2], [37] verwendet. Das Impuls Response Modell ist ein 1.-Ordnung Modell, dass die verschiedenen Admittanzbeiträge eines IDTs berücksichtigt. In Abbildung 7.1.1 ist der IDT als Parallelschaltung aus verschiedenen Impedanzen dargestellt. Ausgehend von der Frequenzantwort des Systems ergibt sich hiernach die Gesamtadmittanz des IDTs zu:

$$Y = G_a + i(2\pi f C_T + B_a). \quad (76)$$

C_T ist die totale statische Kapazität, $G_a(f_0) = 8k^2 C_s H_a f_0 N_p^2$ die Abstrahlleitfähigkeit des IDTs bei seiner Resonanzfrequenz und B_a die akustische Suszeptanz. k^2 ist der Koppelkoeffizient des SAW Substrats. Die totale statische Kapazität ergibt sich aus der Kapazität eines IDT Fingerpaars pro Längeneinheit C_s zu:

$$C_T = C_s H_a N_p. \quad (77)$$

H_a ist die Apertur und N_p die Anzahl der IDT Fingerpaare. Invertieren von Gleichung 76 liefert die Impedanz des IDTs:

$$Z(f) = \frac{1}{G_a + i(2\pi f C_T + B_a(f))}. \quad (78)$$

Es hat sich herausgestellt dass die imaginären Anteile der Impedanz in dem verwendeten Frequenzregime und den entsprechenden IDTs vernachlässigt werden können, so dass allein die inverse Abstrahlleitfähigkeit dem ebenfalls reellen Wellenwiderstand von $Z_{\text{match}} = 50 \Omega$ gleichgesetzt werden kann. Somit muss für einen angepassten Chip gelten:

$$Z_{\text{match}} \approx \frac{1}{G_a(f_0)} = \frac{1}{8k^2 C_s H_a f_0 N_p^2}. \quad (79)$$

In Abbildung 54 ist die S11 Messung in Amplitude und logarithmischer Darstellung mit dem Netzwerkanalysator für einen IDT mit $f_0 = 85 \text{ MHz}$ auf $128^\circ \text{ YX-LiNbO}_3$ mit 27 Perioden, 1,5 mm Apertur und einem Tastverhältnis von 0,5 dargestellt. Im Bereich außerhalb der Resonanzfrequenz des IDT beträgt die S11 Amplitude ca. 0 dB. Das heißt, dass in diesen Bereichen praktisch die gesamte elektrische Leistung in die Quelle zurück reflektiert wird. Die Leistung wird jedoch bei einem Netzwerkanalysators mittels eines Richtkopplers zur messtechnischen Erfassung abgegriffen, so dass diese Leistung nicht direkt die Quelle erreicht. Unabhängig davon sind die Leistungen des Netzwerkanalysators mit maximal 0 dBm (1 mW) so gering, dass es der Quelle wohl nicht schaden würde. Direkt im Bereich der erwarteten Resonanzfrequenz von 85 MHz ist die reflektierte Leistung mit bis

zu -40 dBm deutlich kleiner. Die in Abbildung 54 abgelesene Frequenz entspricht gerade dem minimal reflektierten Frequenzanteil (hier ca. 84,7 MHz), von dem entsprechend der -40 dB nur 1/10000 der Leistung reflektiert werden. Im Bereich von 2 MHz um die Zentralfrequenz beträgt die Reflexion maximal -10 dB. Das entspricht bei diesen Anteilen eine Reflexion von maximal 10 % der Leistung. Insgesamt zeigt diese Darstellung die Messung eines nahezu perfekt angepassten IDTs zur maximalen Leistungsübertragung. Zur Berechnung der IDT Geometrie wurde die Näherung aus Gleichung 79 verwendet.

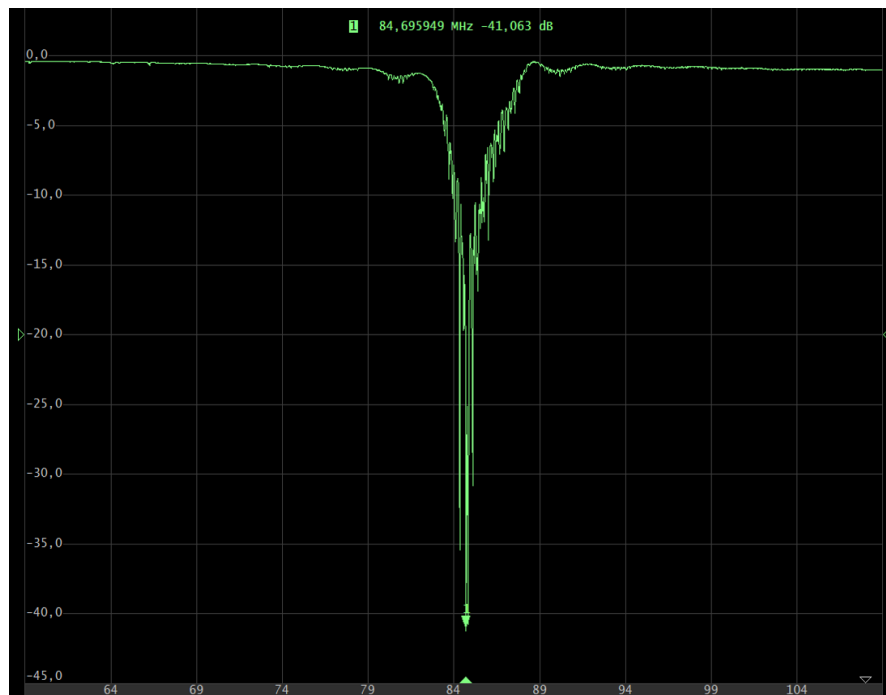
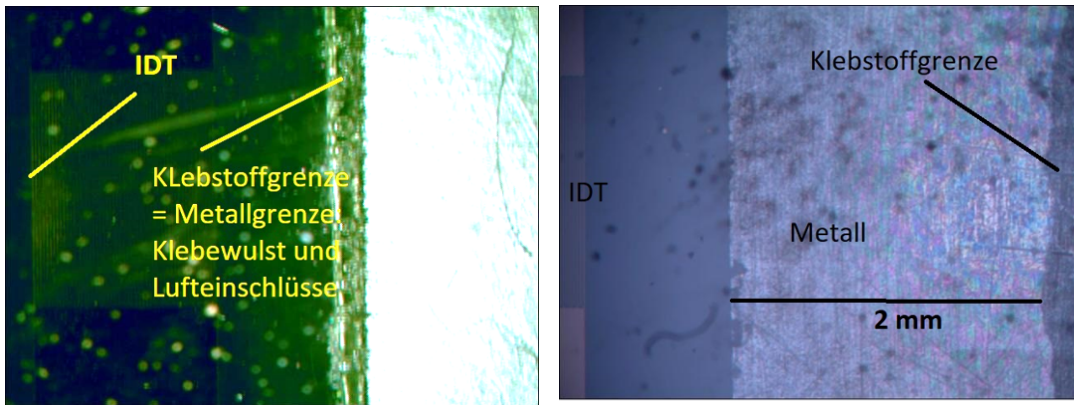


Abbildung 54: Darstellung des S11 Wertes (Amplitude) eines angepassten IDTs um den Bereich der Resonanzfrequenz f_0 .

7.2 Vorversuche und Optimierung des Klebprozesses

Es wurden Versuche mit mehreren Klebstoffen durchgeführt. Aufgrund der sehr guten Verarbeitungseigenschaft des verwendeten Epoxidharz-Klebstoffes, der mittels eines Härtes gefestigt wird, wird hier nur auf Versuche mit diesem Klebstoff eingegangen. Aufgrund der Argumentationen in 6.2.5 wurde eine minimal mögliche Klebstoffschichtdicke angestrebt. Zur Untersuchung der möglichen Klebstoffschichtdicke wurde die Dicke eines SAW Chips und eines Edelstahlplättchens mittels einer Mikrometerschraube vor und nach dem Klebevorgang vermessen. Die minimal

(aber wiederholbar) erreichbaren Klebstoffschichtdicken waren dabei zwischen 3 μm und 7 μm . Bei der verwendeten Frequenz von 85 MHz (entspricht einer SAW Wellenlänge von ca. 47 μm) ist damit die nötige Bedingung $\lambda \gg d_{ad}$ gegeben. Wobei d_{ad} die Klebstoffschichtdicke ist. Bei den ersten Versuchen mit oft vollständig bedeckten Klebepads (Abbildung 59 (b)) quoll der Klebstoff beim Aufbringen seitlich etwas heraus, so dass ein kleiner, kaum sichtbarer Klebstoffüberstand entstand (Abbildung 55 (a)). In ersten Versuchen zu Streaming in Tropfen durch die Klebstoff- und Metallschichten von 500 μm bis 750 μm hindurch zeigte sich ein signifikant langsamerer Strömungsbild im Tropfen, falls die SAW durch einen solchen Klebstoffüberstand hindurch propagieren musste. Deshalb wurde in den folgenden Vorversuchen und auch in allen weiteren Versuchen am Pumpenkopf darauf geachtet, dass der Klebstoff nicht bis an den Rand quoll. Damit muss die SAW eine nicht unötig dicke Klebstoffschicht durchqueren und die Streamingleistung war sichtbar stärker.



(a) Randständiger Klebstoffüberstand

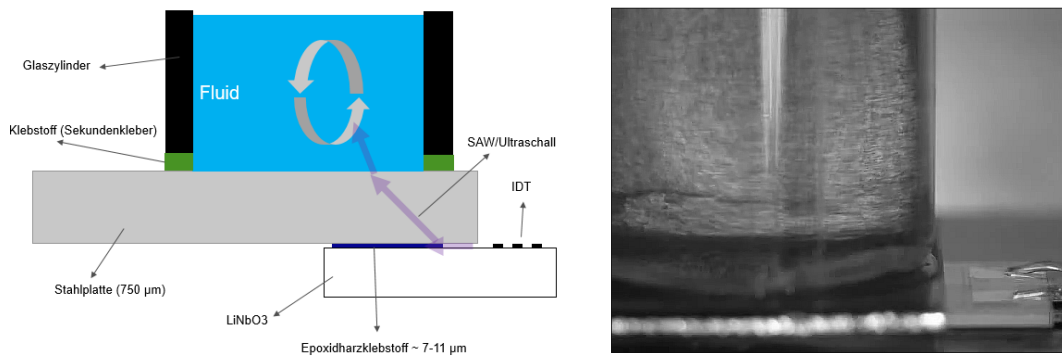
(b) Klebstoff reicht nicht bis an den Rand

Abbildung 55: Vergleich einer Klebung bei der Klebstoff nach dem Anpressen über den Rand hinausquoll, so dass ein kleiner (mit dem bloßen Auge) kaum sichtbarer Überstand entstand (a). In (b) dagegen wurde darauf geachtet, dass der Klebstoff nicht über den Rand hinausquillt.

7.2.1 Schalltransmission durch Edelstahl in einen geschlossenen Glasbehälter

Ein weiterer Vorversuch ermöglichte es, den Streamingvorgang in einem geschlossenen Behälter zu beobachten. Hierbei wurde der in Abbildung 56 (a) dargestellten Aufbau verwendet. Er besteht aus einem SAW Chip, der mit dem Epoxidharzklebstoff auf eine 750 μm dicke Stahlplatte geklebt wurde. Dabei wurde darauf

geachtet, dass wie im vorigen Abschnitt beschrieben und auch schematisch in der Abbildung gezeigt, kein Klebstoffüberstand entstand. Auf das Edelstahlplättchen wurde ein beidseitig geöffneter Glaszylinder, mit 1.5 cm Durchmesser, mittels eines einfachen Sekundenklebers geklebt. Der Sekundenkleber sorgte dafür, dass sicher keine akustische Leistung seitlich durch den Klebstoffrand propagieren kann, da die Abklinglänge von Schall in einem hochviskosen Material wie Sekundenkleber eine Schalltransmission in diesem akustischen Frequenzregime viel zu groß ist. Die akustische Leistung wurde wiederum mit einem impedanzangepassten 85 MHz SAW 128° YX-LiNbO₃ Chip erzeugt. Die Schallausbreitungsrichtung ist ebenfalls in der Abbildung 56 (b) gezeigt. In (b) ist eine Momentaufnahme eines Videos (<https://youtu.be/3SAFf0BynVY>) durch ein Stereomikroskop der Anordnung bei angeschaltener SAW Leistung dargestellt. Dem Fluid wurden rot gefärbte monodispersive Polystyrolpartikel von der „micro particles GmbH“ mit einer Größe von ca. 31 µm zur qualitativen Strömungsindikation hinzugefügt. Eine Abschätzung der Strömungsgeschwindigkeit ergibt eine Maximalgeschwindigkeit der Beads von ca. 1 cm/s.



(a) Schematische Darstellung des Aufbaus (b) Seitliche Aufnahme mit einer Stereolupe

Abbildung 56: Versuch zur Transmission von Schalleistung und dadurch bedingtes akustisches Streaming mittels eines SAW Chips, der direkt auf eine Stahlplatte geklebt wurde. Die Stahlplatte hat eine Höhe von 750 µm. Auf der Stahlplatte ist ein offener zylindrischer Glaskörper mit einer Wandstärke von 2 mm mittels eines Sekundenklebers befestigt. Im Zylinder sind monodispersive Beads (ca. 31 µm), mit der Dichte von Wasser, damit sie in der Flüssigkeit ohne externe Krafteinwirkung in der Schwebe bleiben.

7.3 Simulation einer HPLC Pumpe

Wie im einleitenden Teil dieses Kapitels bereits angedeutet, unterscheidet sich das Mischen in einem durchströmten mikrofluidischen Bereich von den fluidischen Be-

dingungen in der Kolbenpumpe im Allgemeinen stark. Das resultiert zum einen aus plötzlichen Geometrieänderungen am Pumpeneingang und maßgeblich aus großen Änderungen des Kolbenvolumens durch den Einlass des Fluids, wenn der Kolben aus der Bohrung läuft und auch, wenn der Kolben die mehrphasigen Fluide wieder aus der Pumpenbohrung in Richtung Ausgleichskolben pumpt. Die Geometrieänderungen und Kolbenbewegungen im Ausgleichskolben sind höchstwahrscheinlich zusätzlich für eine Vormischung der Fluide verantwortlich. Im folgenden wird eine Simulation eines Förderkolbenpumpe mit sinusförmiger Kolbenbewegung gezeigt. Die sinusförmige Kolbenbewegung entspricht nicht ganz der Realität der tatsächlichen Kolbenbewegungsform. Die tatsächliche Kolbenbewegung ist nicht glatt. Das heißt, dass die zweite Ableitung der Kolbenbewegung bereits nicht mehr stetig ist. Der Kolben fährt aber exakt so weit in den Pumpeninnenraum, wie das bei dem Originalkolben, bei dem Ausgleichs- und Förderkolben der Fall ist.

7.3.1 Simulationsanwendung: Eigenmischleistung der Förderkolbenpumpe

Um das Mischen in der Kolbenbohrung des Förderkolbens alleine durch die Fluidmischung aufgrund des Pumpendurchlaufs eines zweiphasigen seriellen verdünnten Fluids besser zu verstehen, wurde eine zeitexplizite 3D Pumpensimulation einer originalen Pumpengeometrie entworfen. In der Simulation werden dazu zwei physikalische Modelle, sowie ein mathematisches Modell, wie auch Meshing-Techniken miteinander verknüpft. Zum einen wird die Navier Stokes Gleichung mit einem linearen Ansatz zur Berechnung des skalaren Druck- und des vektoriiellen Geschwindigkeitsfeldes gelöst. Die Lösungen werden verknüpft mit der Advektions-Diffusions-Gleichung, um das advektiv getriebene Mischen der zwei Fluidspezies zu zeigen. Weiter wird die Kolbenbewegung durch eine Moving Mesh Technik eines so genannten „swept-Meshes“, das abgekoppelt vom übrigen Mesh kontrahiert und anschließend wieder extrahiert wird. An der Grenzfläche des bewegten Meshes (entspricht dem Kolben) und des statischen Meshes, wird zusätzlich noch die Laplacegleichung mit Dirichlet Randbedingungen implementiert. Damit können Ränder, die Zwangsbewegungen wie die Kolbenfrontbewegung und unbewegliche Bereiche von freien Bereichen getrennt werden. So wird das Volumen des Kolbeninnenraumes genau um die Größe des Förderkolbens reduziert und anschließend nach dem Erreichen des errechneten Umkehrpunktes wieder vergrößert. Die Simulationstechnik basiert grundlegend auf den Beschreibungen zu Translationen eines definierten Bereichs innerhalb einer Simulationsgeometrie im Comsol Multiphysics Blog „Deformed Mesh Interfaces: Rotations and Linear Translations“ [75]. Die pdf „Pumpensimulation Comsol“ im Anhang enthält eine ausführliche Beschreibung zur Erstellung der Simulationsarchitektur.

In Abbildung 57 sind verschiedene Zeitpunkte einer zeitexpliziten Simulation der Pumpvorgänge geplottet. Die Farbskalierung repräsentiert die Verteilung der mit Aceton verdünnten Wassermischung von 0,017 mol/l (rot) mit reinem Wasser (blau). Zum Zeitpunkt $t = 0$ s ist der gesamte Pumpenbereich mit der verdünnten Aceton-Wasser-Mischung gefüllt und die Volumenverringerung des Innenraumes (Simulation des Eindringvorgangs des Kolbens) beginnt. Wenn im Weiteren von einer Kolbenbewegung gesprochen wird, dann ist immer die entsprechende Volumenverringerung beziehungsweise Volumenvergrößerung der Simulationsgeometrie in z-Richtung gemeint. Der Druck im Kolben würde sich nun erhöhen. In der Fläche des Einlasses ist nun eine Checkvalve-Bedingung definiert, dass der Druck in dieser Fläche immer gleich dem Druck des angrenzenden Fluids, $p_{A,in} = p$, entspricht, so dass es hier trotz der inneren Druckerhöhung keinen Ausfluss gibt. In der Ausgangskolbenfläche (oben) ist die Ausflussdruckbedingung $p_{A,out} = p_{atm}$ definiert, so dass bei einer Druckerhöhung im Inneren des Systems ein Ausfließen des Fluids simuliert wird. Zur Zeit $t = 1$ s hat der Kolben den Umkehrpunkt erreicht und beginnt für $t > 1$ s wieder mit dem Austritt aus der Bohrung. Ab diesem Zeitpunkt wird die Druckbedingung am Pumpeneingang und Pumpenausgang getauscht ($p_{A,out} = p$, $p_{A,in} = p_{atm}$). Aufgrund des entstehenden Unterdrucks im Pumpeninneren ($p < p_{atm}$) wird nun ein Einfließen des Fluids in den Pumpeninnenraum simuliert. Aufgrund der Checkvalve Bedingung am Ausgang wird kein Ausfließen am Pumpenausgang simuliert. In den ersten 50% der Kolbenrückbewegung $1 \text{ s} \leq t \leq 1,5 \text{ s}$ fließt acetonverdünntes Wasser und in der zweiten Hälfte $1 \text{ s} \leq 1,5 \leq t \leq 2 \text{ s}$ Wasser in den Pumpeninnenraum. Die Konzentrationsbedingungen am Pumpeneingang sowie die Checkvalvebedingungen sind durch abschnittsweise geglättete Stufenfunktionen implementiert. Die Konzentrationsbedingung der Eingangsfläche ist in Abbildung 58 geplottet. Die Gesamtsimulation dauert 20 s, somit sind 10 Perioden des Pumpenvorgangs simuliert.

Um das Mischverhalten der Förderkolbenpumpe zu zeigen, wird nun die flächengemittelte Ausgangskonzentration als Funktion der Zeit geplottet. Die grüne Kurve in Abbildung 58 zeigt das Ergebnis. Die Maximalabweichung vom Mittelwert (Ripples) sind ca. 1,7 mmol/l. Das entspricht genau 10% des Konzentrationsunterschiedes von reinem Wasser (0 mmol/l) und mit dem Aceton verdünnten Wasser (17 mmol/l).

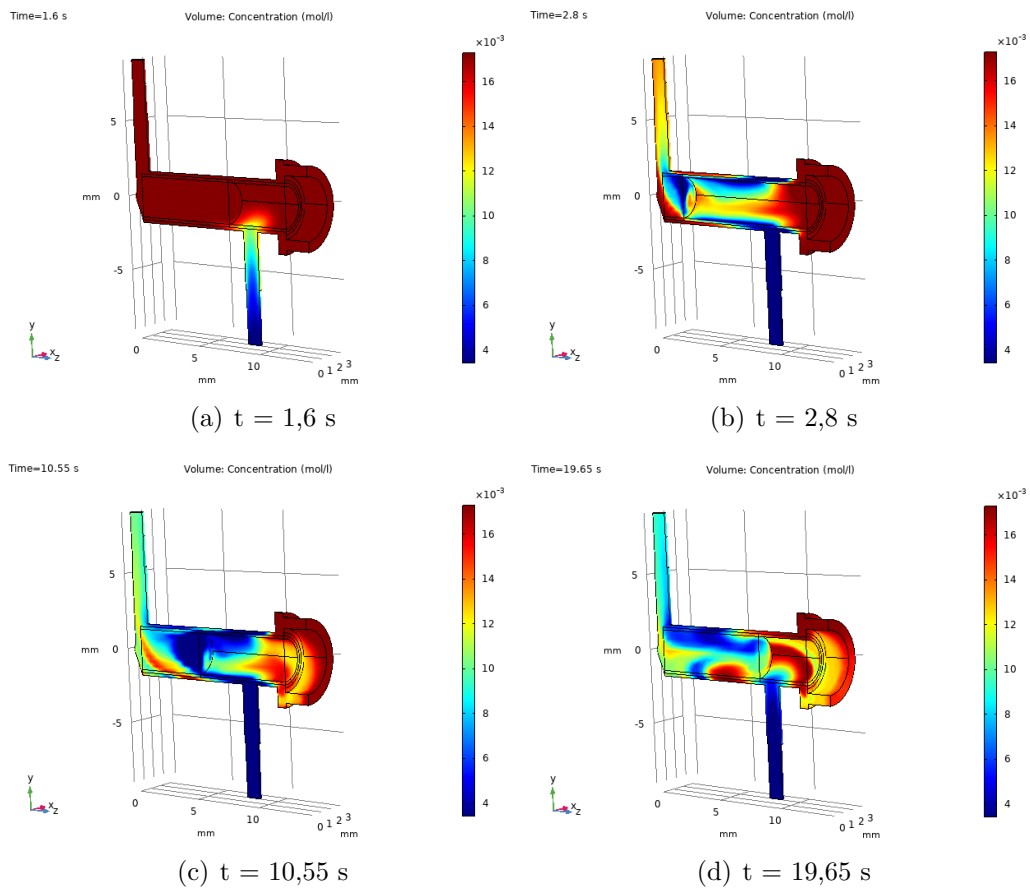


Abbildung 57: Ausschnitte aus der Kolbensimulation der UHPLC VF-P20 Pumpe. Während des Ansaugvorgangs werden seriell je 50 % Wasser und 0,017 mol/l Aceton in Wasser durch den Pumpenbereich gepumpt.

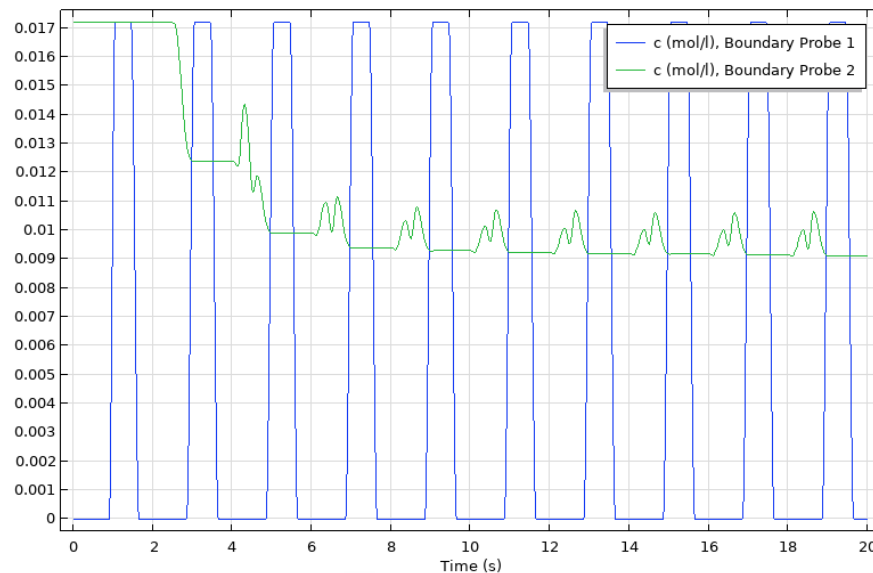


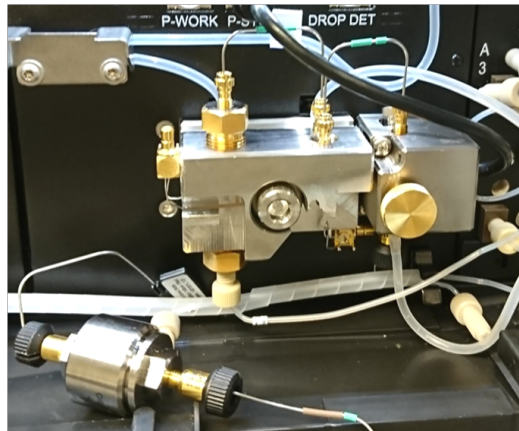
Abbildung 58: Darstellung der mittleren Konzentration der Ein- und Ausgangsflächen der Pumpensimulation als Funktion der Zeit. Blau ist die Konzentration am Pumpeneingang und grün die Konzentration am Pumpenausgang. Die initiale Flüssigkeit in der Pumpe hat eine Konzentration von 0.017 mol/l, das entspricht 0.1 vol % Aceton in Wasser. Bei $T=0$ s beginnt der Vorhub des Kolbens, die initiale Flüssigkeit wird also durch den Auslass verdrängt, der Einlass ist geschlossen. Ab $T=1$ s ist der Kolben maximal in die Pumpe eingedrungen. Damit befindet er sich am Umkehrpunkt und beginnt aus dem Zylinder auszutreten. Zu diesem Zeitpunkt wird das Einlassventil „durchlässig“ und das Auslassventil sperrt, so dass die eingangsseitige Flüssigkeit nun in die Pumpe „gesogen“ wird. Die eingangsseitig anliegende Konzentration ist so eingestellt, dass während der ersten Hälfte des „Ansaugvorgangs“ (1 s bis 1.5 s) die hohe Konzentration (0.075 mol/l) angesaugt wird, und während der zweiten Phase des Ansaugvorgangs (1.5 s bis 2 s) 0 mol/l (reines Wasser) anliegt. Bei etwa 2 s macht sich erstmalig eine Konzentration am Pumpenausgang bemerkbar, die nicht der initialen Konzentration in der Pumpe entspricht. Das heißt, dass eine Flüssigkeit, die initial am Pumpeneingang anlag, den Pumpeninnenraum erstmalig komplett durchlaufen hat und nun am Ausgang anliegt. Für $T > 2.5$ s sinkt die Konzentration am Ausgang stark ab. Ab $T = 5$ s bis 6 s ist ein periodisches Wiederkehren der Konzentration am Pumpenausgang zu verzeichnen. Die periodisch wiederkehrenden Abweichungen eines Mittelwertes dieser Kurve entsprechen den so genannten Ripples nach Durchlauf des Förderkolbens.

7.4 Modifikation eines Pumpenkopfes mit einem SAW-Chip

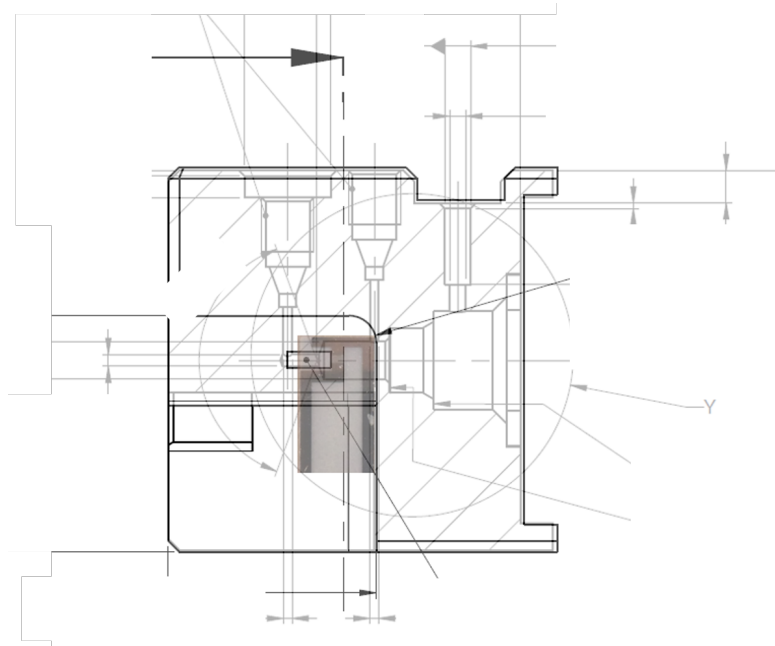
In diesem Abschnitt wird ein modifizierter HPLC-Pumpenkopf vorgestellt um damit innerhalb eines Pumpenkopfes akustisches Streaming betreiben zu können. Am Pumpenkopf in Abbildung 59 (a) sind zwei Chips angebracht. Ein Chip ist so befestigt, dass die akustische Leistung gemäß den Optimierungsbetrachtungen in den vorigen Abschnitten in die Förderkolbenspitze einkoppeln kann. Zusätzlich wurde noch ein SAW Chip an der Seite des Ausgleichskolbens angebracht. Es stellte sich allerdings heraus, dass der seitlich angebrachte Chip in dieser Modifikation des Pumpenkopfes einen geringen Einfluss auf die Mischperformance hat, weshalb die kommenden Versuche mit dem SAW-Chip an der Förderkolbenspitze durchgeführt werden. In Abbildung 59 (b) ist exemplarisch ein SAW Chip am Ausgleichskolben (seitlich) an einer Schnittzeichnung des HPLC Pumpenkopfes dargestellt. Dies dient hier vorerst nur zur Darstellung der Anbringungsmethode. Das rechteckige Plättchen unterhalb des SAW Chips ist das Klebepad, das sich von der Umgebung mit 100 μm etwas abhebt. Auf diesem Klebepad befindet sich der SAW Chip, der mit dem Epoxidharzklebstoff darauf angebracht wurde. Rechts des Plättchens ist der IDT. Der IDT liegt in der gleichen Ebene wie die Klebeverbindung. Er ist auf dieser Abbildung also nur zu sehen, da der LiNbO_3 Chip transparent ist. Der Klebstoff reicht auf dem Plättchen nicht ganz an den Rand, um gemäß Abschnitt 7.2 keinen Klebstoffüberstand zu bekommen. Der genaue Einkoppelmechanismus kann den Schemazeichnungen und den Simulationen der vorigen Abschnitte entnommen werden.

7.5 Laterale Position der SAW Chips am Pumpenkopf

Mit der Annahme, dass der SAW Chip dauerhaft Leistung in das Fluid gibt, und die Anregungsdauer eines Streamingwirbels Indikator für die Effizienz des Mischens ist, können Überlegungen einer SAW Chip-Anbringung für eine möglichst effiziente Mischung gemacht werden. In Abbildung 60 ist eine Abschätzung der Mischeffizienz als Funktion der axialen Position der Schalleinkopplung geplottet. Dieser Plot ist praktisch eine Neubeschriftung der Kolbenposition als Funktion der Zeit für den Ausgleichs- und den Förderkolben. Die relative Zeit zur Durchmischung verringert sich mit steigender Position der Schalleinkopplung z , denn befindet sich der Kolben vor dem Einkoppelbereich des SAW-Chips, so ist ein Mischen praktisch ausgeschlossen. Die kleine Zwischenschicht zwischen Bohrung und Kolben ist deutlich dünner als die Abklinglänge der Schallwelle, in der die Streamingkräfte wirken, wie in Abschnitt 6.1 dargelegt. Zusammen mit den Simulationsergebnissen aus Abschnitt 6.2.4 ergibt sich eine sinnvolle Einkoppelung der Schallwelle auch mit diesen Ergebnissen an der Spitze der Bohrung und in etwa zwei Drittel der maximalen Eindringtiefe des Kolbens in die Bohrung für eine seitliche Schalleinkopplung.



(a) Pumpenkopf mit Purgebehälter und externem Mischer (links unten) an der HPLC



(b) Fläche der SAW Chip Anbringung auf kleinem, leicht erhöhtem (100 µm) Klebepad, so dass der SAW Chip außerhalb frei liegt

Abbildung 59: Modifizierter und mit SAW-Chips bestückter Pumpenkopf (a) und Schnittdarstellung mit genauer Darstellung der SAW-Chip Position (hier am Ausgleichskolben, seitlich) (b)

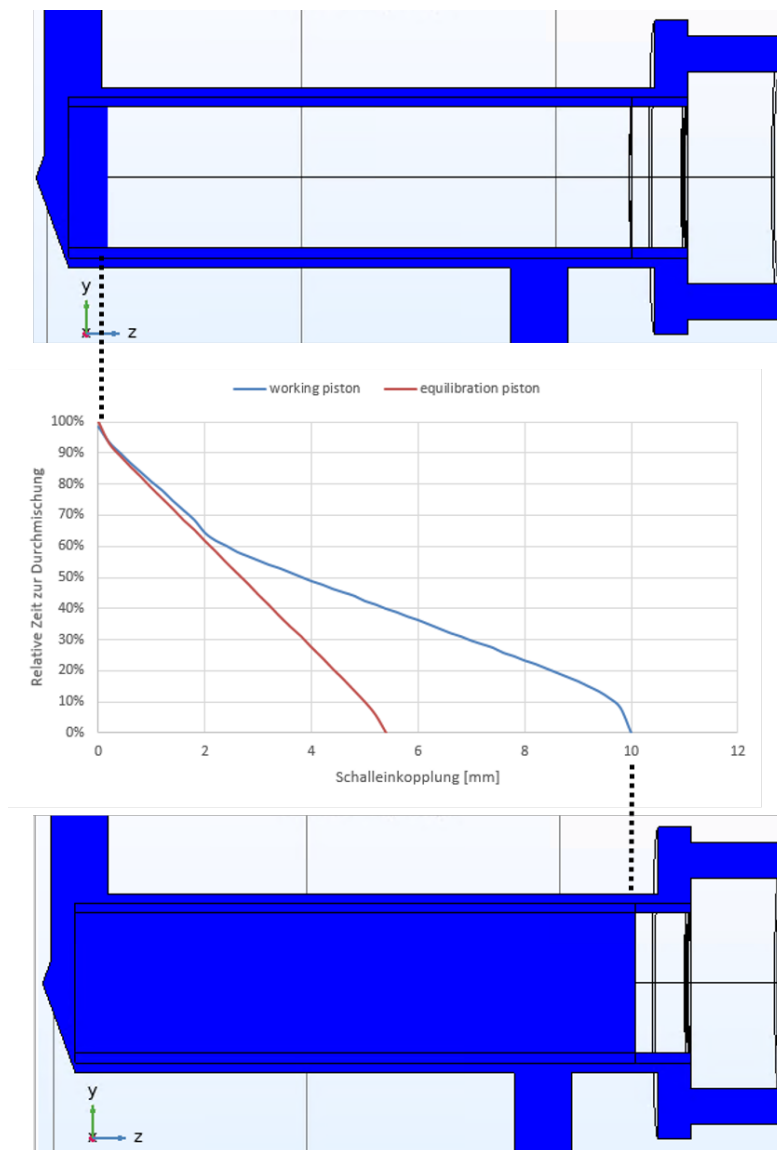


Abbildung 60: Abschätzung der mittleren Mischeffizienz bei variabler SAW Chip Position entlang der Pumpenachse. Die relativen Zeiten zur Durchmischung korrelieren mit der Kolbenposition. Deshalb ist je ein Schnitt aus einer Förderkolbensimulationsgeometrie (schematisch) mit minimaler Kolbenposition (oben - Kolben ist komplett in der Bohrung) und ein Bild bei dem der Kolben auf der maximal möglichen Position ist (unten - Fluidvolumen im Kolben ist nun maximal), dargestellt.

7.6 Vorversuch: Beobachtungen zu Mischen an der offenen Pumpenbohrung

In diesem Abschnitt wird ein Versuch gezeigt, bei dem ein Tintentropfen innerhalb der wassergefüllten Pumpenbohrung mit einem extern angebrachten SAW Chip mittels akustischem Streaming nach Eckart [17] mit Wasser vermischt werden kann. Der Chip war so an dem Pumpenkopf befestigt, dass die Welle an der Bohrungsspitze (Vergleich Abbildung 50) einkoppeln konnte. In Abbildung 61 sind einige Zwischenschritte dieses Versuches dokumentiert. In der Abbildung ist zur Zeit $t = 5$ s ein Tintentropfen zu sehen, der kurz davor in die Bohrungsöffnung pipettiert wurde. Etwa 10 s später ($t = 15$ s) liegt der Tropfen stationär in der Spitze der Bohrung. Zur Zeit $t = 17$ s wird die SAW Leistung (30 dBm) angeschaltet und bereits bei 17,2 s sieht man eine charakteristische nierenförmige Strömungsausprägung, indiziert durch die Bewegung der Tintenfarbe. Zur Zeit $t = 19$ s ist der Tintentropfen bereits perfekt vermischt und die SAW wieder abgeschaltet. Dieser Versuch zeigt erstmals die Möglichkeit der akustisch induzierten Mischung in einer Pumpenbohrung mit einem extern angebrachten SAW Chip.

7.7 SAW induziertes Mischen eines zweiphasigen seriellen verdünnten Fluids mit Wasser

Mit dem guten Ergebnis aus dem vorigen Abschnitt soll ein Versuch unter realen Bedingungen mit dem fest montierten Pumpenkopf unternommen werden. Der schematische Aufbau des Versuches entspricht der Darstellung in Abbildung 10. Hierbei wurde ein SAW Chip so befestigt, dass die Einkopplung in der Pumpenspitze erfolgt (Förderkolben). In diesem Abschnitt soll Wasser und Wasser mit Aceton (0.017 mol/l entspricht 1 Vol%) vermischt werden. Somit können wir sicherstellen, dass wir bzgl. den nicht optischen Flüssigkeitseigenschaften, und wenigstens in den Eigenschaften bezüglich des Mischens, zwei näherungsweise identische Fluide vermischen. Die beiden zu vermischenden Fluide werden sequentiell während des Ansaugvorgangs in die Pumpenbohrung gesaugt. Bestünde nun die Möglichkeit, dort für sehr lange Zeit zu mischen, so wäre die Ausgangskonzentration sicher die gemittelte Konzentration der beiden Fluide. Ohne einen zusätzlichen Mischer und ohne die Mischung mittels eines SAW Chips gibt es jedoch periodische Konzentrationschwankungen, die Ripples genannt werden. Das wurde bereits mit einer reinen Förderkolbensimulation in Abschnitt 7.3 untersucht. Um die Mischungsleistung zusätzlich zur Eigenmischung durch die Pumpe (Abschnitt 7.3) zu quantifizieren, messen wir die UV-Absorption der vermischten seriellen Flüssigkeiten als Funktion der Zeit. Die Messzelle und die Messmethode wird in Abschnitt 9 spezifiziert. Wir vermessen die UV-Absorption bei einer Wellenlänge von 265 nm mit einer 3 dB Bandbreite von 4 nm. Der Grund dafür ist ein für Ketone typischer UV

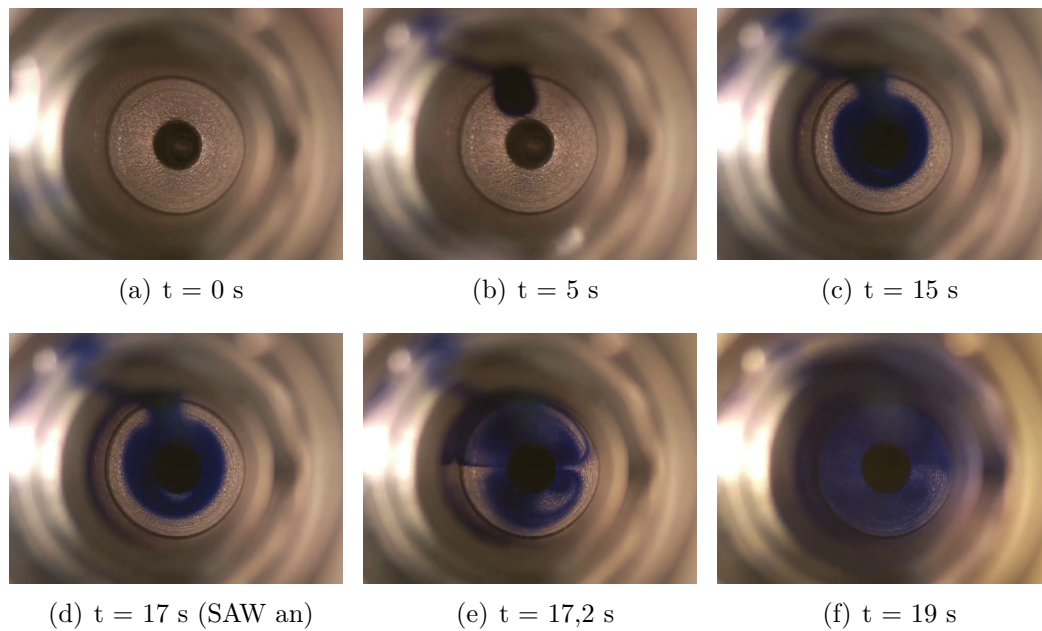


Abbildung 61: Ausschnitte aus einem Video zum Mischen eines Tintentropfens (<https://youtu.be/tCDiu0WuhWY>) in einer wassergefüllten Pumpenbohrung. Zur Zeit $t = 5$ s fließt der pipettierte Tintentropfen (ca. $1 \mu\text{l}$) auf den Grund der Pumpenbohrung. Das entspricht in diesem Fall der Spitze des Förderkolbens. Bei $t = 15$ s bewegt sich der Tropfen nicht mehr und zur Zeit $t = 17$ s wird die SAW Leistung (30 dBm) eingeschaltet. Zur Zeit $t = 17,2$ s ist bereits ein charakteristischer nierenförmiger Doppelwirbel zu sehen und zur Zeit $t = 19$ s ist der Tropfen bereits mit dem Fluid sichtbar vermischt.

Absorptionspeak im Bereich zwischen 220 nm bis 320 nm Wellenlänge [76]. Die Linearität der Absorptionsmessung ist bei der verwendeten Messzelle gemäß der Angabe in [77] bis zu 2 AU ($< 5\%$) gegeben. AU ist die Einheit des logarithmischen (\log_{10}) Absorptionskoeffizienten (Siehe auch Abschnitt 9.2. Mit unseren maximalen Absorptionen von ca. 200 mAU kann die Linearität der Konzentrationsmessung von Aceton sicher gewährleistet werden.

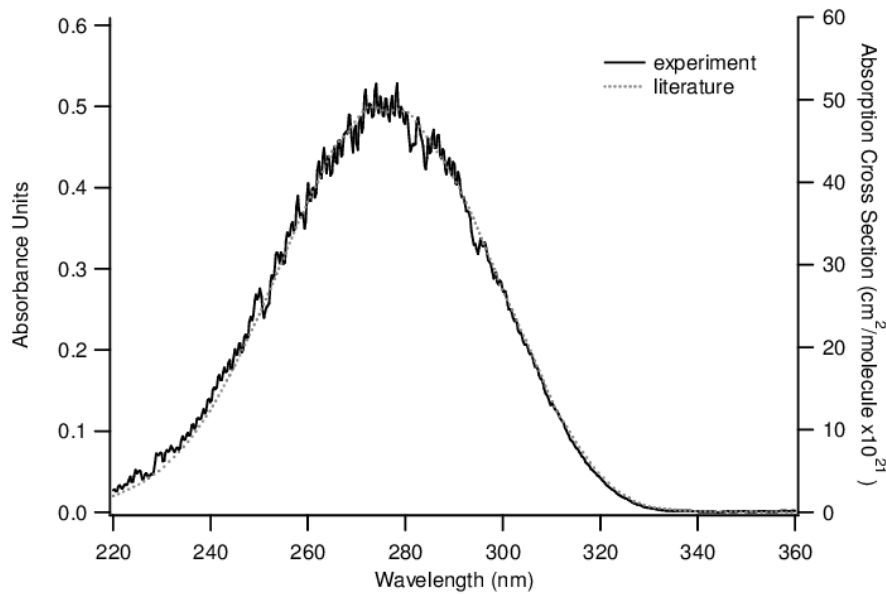


Abbildung 62: Relevantes Frequenzspektrum der UV Absorption von Aceton [78].

In Abbildung 63 sind kontinuierliche Messungen mit drei verschiedenen Mischern aufgetragen bei einer global konstanten Flussgeschwindigkeit von 0,5 ml/min. Die drei überlagerten Messungen starten jeweils mit reinem Wasser, wodurch das Absorptionssignal in guter Näherung bei 0 AU ist. Ab ca. 7 min wird die Konzentration der verdünnten Acetonmischung von 0 % bis zu 100 % erhöht. Die Acetonmischung erreicht nach dem Pumpendurchlauf bei der Messung ohne externen Mischer erwartungsgemäß zuerst die UV-VIS Kapillare. Bei den Messungen mit externen Mixern verzögert sich die Antwort aufgrund des Zusatzvolumens durch den externen Mischer entsprechend. Bei dem 350 μ l Mischer ist die Verzögerung mit 45 s am größten. Bei dem 75 μ l Mischer ist die Verzögerung in etwa 20 s. Die Absorption beträgt für das Aceton-Wasser-Gemisch zwischen 290 mAU und 350 mAU. Die Unterschiede sind mit einer leicht unterschiedlichen Aceton-Zugabe zu begründen. Da wir im Weiteren aber an den relativen Abweichungen interessiert sind, ist dieser Unterschied nicht relevant. Die Fluidkonzentrationen werden nun in Abständen von 5 min um je 25 % verringert, womit sichergestellt werden kann, dass das Signal bei der entsprechenden Konzentrationsstufe für 2-3 min stationär bleibt.

Wichtig ist nun, dass bei der Skalierung des Absorptionssignals der Abbildung 63 selbst bei dem Signal ohne einen Mischer, die Signalschwankung innerhalb des stationären Bereichs einer mittleren Konzentrationsstufe kaum zu erkennen ist. Das zeigt, wie gut das Gesamtsystem, bestehend aus den beiden Förder- und Ausgleichskolben, sowie den Kapillarverbindungen bis hin zu der Messzelle bereits mischt.

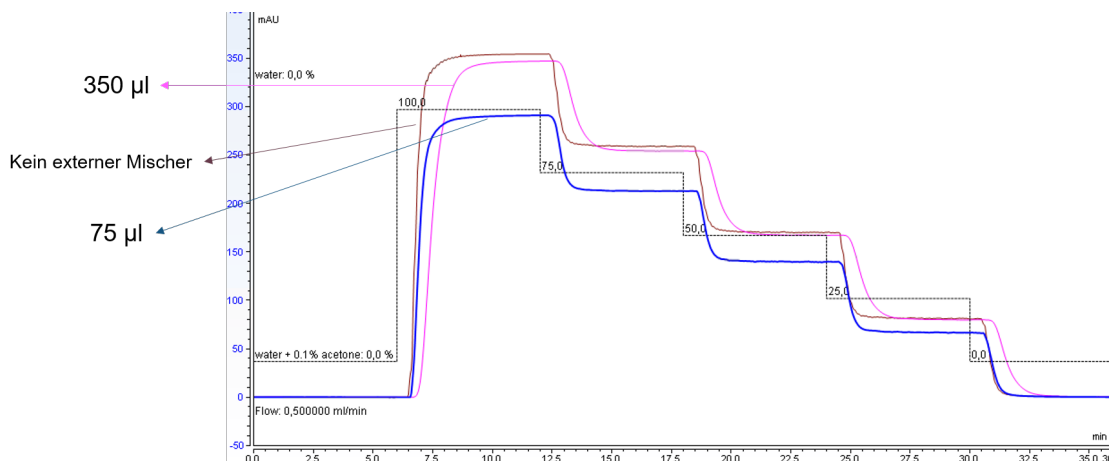


Abbildung 63: Drei Messreihen mit zwei verschiedenen externen Mixchern (Vergleich Abbildung 10) und ohne einen eingebauten Mischer.

In Abbildung 64 ist ein deutlich kleinerer Ausschnitt einer vergleichbaren Messung dargestellt (Anteil Aceton-Wasser zu Wasser: 50:50). (a) ist die Messung bei einem Volumenfluss von 200 $\mu\text{l}/\text{min}$, und (b) bei 500 $\mu\text{l}/\text{min}$. In der Messung mit einem geringeren Fluss (wie auch bei allen weiteren Messungen bei geänderten Fluss) wird die Verweildauer einer Konzentrationsstufe entsprechend skaliert, so dass die Anzahl der Ripples und damit auch die relative Dauer des konstant periodischen Signals bezogen auf die Dauer einer Konzentrationsstufe gleich bleibt. Die Signale mit den größten Schwankung von $\sigma_{\text{max}} = 3 \text{ mAU}$ (500 $\mu\text{l}/\text{min}$) und $\sigma_{\text{max}} = 2 \text{ mAU}$ (200 $\mu\text{l}/\text{min}$) zeigen in diesem Plot die zu erwartende Schwankung. Die Größenordnung der Schwankung beträgt ca. 1 % des konzentrationsbedingten Unterschiedes und ist damit um eine Größenordnung kleiner als die simulierte Schwankung in Abschnitt 7.3. Dies kann aber plausibel dadurch erklärt werden, dass das Fluidgemisch in der Simulation nicht durch den Ausgleichskolben hindurch läuft und auch längere Anschluss- und Verbindungskapillaren nicht berücksichtigt wurden. Weiter zu sehen in diesen Messausschnitten sind die Plots des Signals mit ausschließlich angeschalteter SAW, mit ausschließlich externem Mischer mit einem Inhalt von 175 μl und mit einer Kombination von beidem Mischmechanismen. Man sieht in diesem exemplarischen Plot bei beiden Methoden ein vergleichbar geglättetes Signal von nur noch ca.

0,3 mAU (a), beachtet man nur die höherfrequenten Schwankungen, die eine Pumpenperiode widerspiegeln. Der Ursprung der niederfrequenten Schwankungen kann momentan noch nicht vollständig geklärt werden. Beim Plot mit einem Fluss von 500 $\mu\text{l}/\text{min}$ betragen die Schwankungen noch ca. 0,4 mAU. Betrachtet man den untersten Plot (SAW an und externer Mischer im Fluidgang), so ist die Signalglättung bei diesen Auftragungen auf einem Level der bezüglich der pumpenperiodischen Schwankungen in der Größenordnung des UV-VIS Rauschens ist.

Die Messungen wurden nun quantitativ mit verschiedenen Flussstufen (100 $\mu\text{l}/\text{min}$, 200 $\mu\text{l}/\text{min}$, 500 $\mu\text{l}/\text{min}$, 1000 $\mu\text{l}/\text{min}$) und unterschiedlichen Konzentrationsstufen von ACN-Wasser in Wasser (25 %, 50 %, 75 %) wiederholt und der Maximalfehler σ_{max} in Abbildung 65 geplottet. Bei jedem dieser Plots bis zu 500 $\mu\text{l}/\text{min}$ ist die Mischung mittels des SAW Chips vergleichbar mit der Mischung durch den Mischer. Bei 500 $\mu\text{l}/\text{min}$ kann zusätzlich durch die Kombination von beiden Methoden die Schwankung weiter reduziert werden.

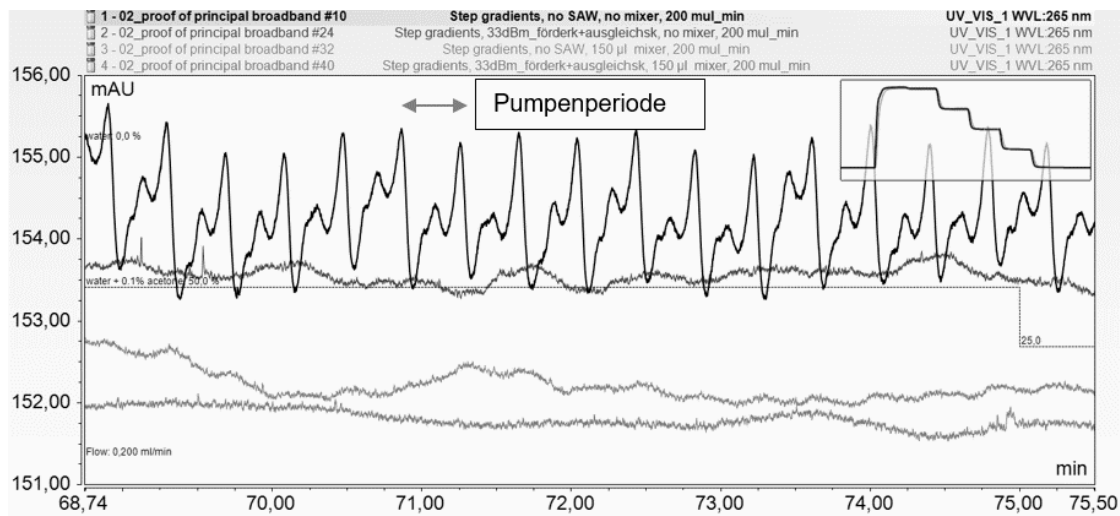
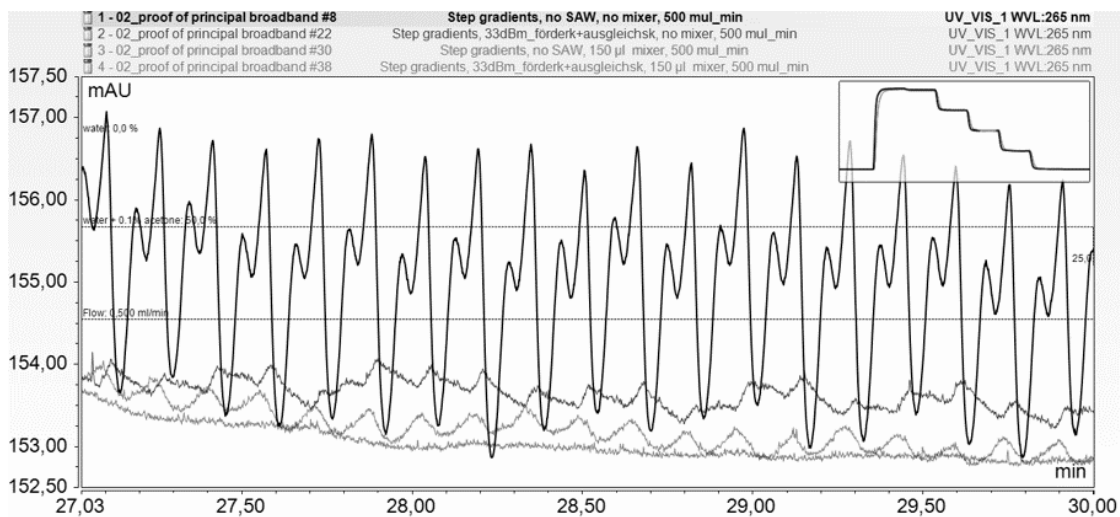
(a) Mischperformancevergleich bei 200 $\mu\text{l}/\text{min}$ (b) Mischperformancevergleich bei 500 $\mu\text{l}/\text{min}$

Abbildung 64: Exemplarischer Vergleich der Mischperformance, aufgenommen mit einem UV-VIS Detektor (Abschnitt 9.2) zur Aufnahme von zwei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ohne und mit zusätzlicher Mischung. Hierbei wurde die Performance (in jedem Plot von oben nach unten): (0) Ohne einen externen Mischer und ohne SAW-Leistung, (1) ausschließlich mit SAW, (2) ausschließlich mit externem Mischer ($V = 150 \mu\text{l}$) und (3) mit beiden Mischmethoden aufgenommen.

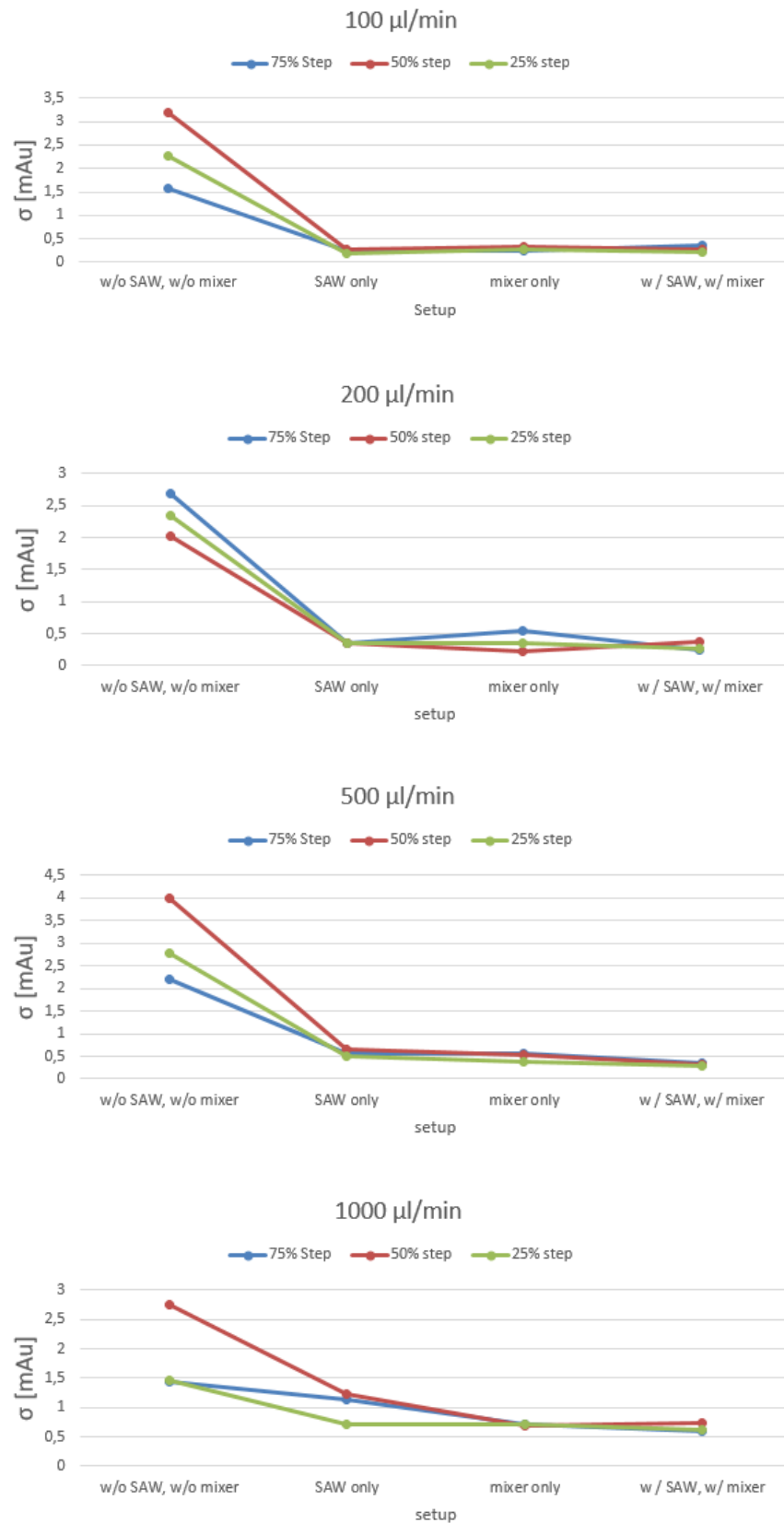


Abbildung 65: Mittlerer Maximalfehler (Ripple) bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten als Funktion von verschiedenen Mischmethoden

7.8 Mischen im geschlossenen Pumpenkopf unter realen Bedingungen

Die Versuchsreihe mit stark verdünntem Aceton entspricht nicht den realen Bedingungen in einem HPLC Pumpenkopf. Die Eluenten können aus verschiedenen Lösemitteln, wie beispielsweise Acetonitril oder Methanol in Kombination mit Wasser bestehen. Deshalb wird in diesem letzten Abschnitt noch eine größere Versuchsreihe mit Acetonitril als exemplarischen Eluenten in Kombination mit verschiedenen Anteilen von Wasser untersucht. Die Ergebnisse wurden in Abbildung 66 zusammengetragen. Die y-Achse dieses Plots zeigt den Volumenkonzentrationsanteil von Acetonitril in Wasser und die x-Achse zeigt den zugehörigen Fluss. Der farbige Plot entspricht den Schwankungen des UV-VIS Signals (σ_{SAW} in mAU) relativ zur Schwankung des Signals ohne einen zusätzlichen Mischer (σ_0). Tatsächliche Messpunkte sind nur die schwarzen kleinen Punkte im Plot (jeweils auch auf den Achsen des Plots). Es fällt auf, dass der Fehler mit SAW im Bereich von 10 % Aceton und 0,1 ml/min höher zu sein scheint, als ohne SAW. Das erklärt sich jedoch dadurch, dass der Fehler bei diesem speziellen Mischverhältnis allein aufgrund der Mischung in der Pumpe und den Verbindungskapillaren bzw. den Checkvalves so klein ist, dass keine Verbesserung mehr erzielt werden kann. Bei allen anderen Messpunkten waren die Ripples ohne SAW und externen Mischer vorhanden und entsprechend konnte fast im gesamten Raum der Messung eine Verbesserung erzielt werden. Insbesondere bei den kleinen Flüssen bis zu 0,3 ml/min ist die Verbesserung der Signalglättung signifikant (Faktor 4-10). Im Bereich von 75 % Acetonitril in Wasser war sogar eine große Verbesserung bis zu 0,5 ml/min auszumachen. Bei einem Fluss von 1 ml/min ist die Verbesserung dann für die mittleren Konzentrationsbereiche (25 % - 75 %) nur noch geringfügig. Bei sehr hohen und sehr geringen Konzentrationen von 90 % und 10 % Acetonitril in Wasser sind die relativen Schwankungen nochmals deutlich geringer (bis zu 0,3 σ_0).

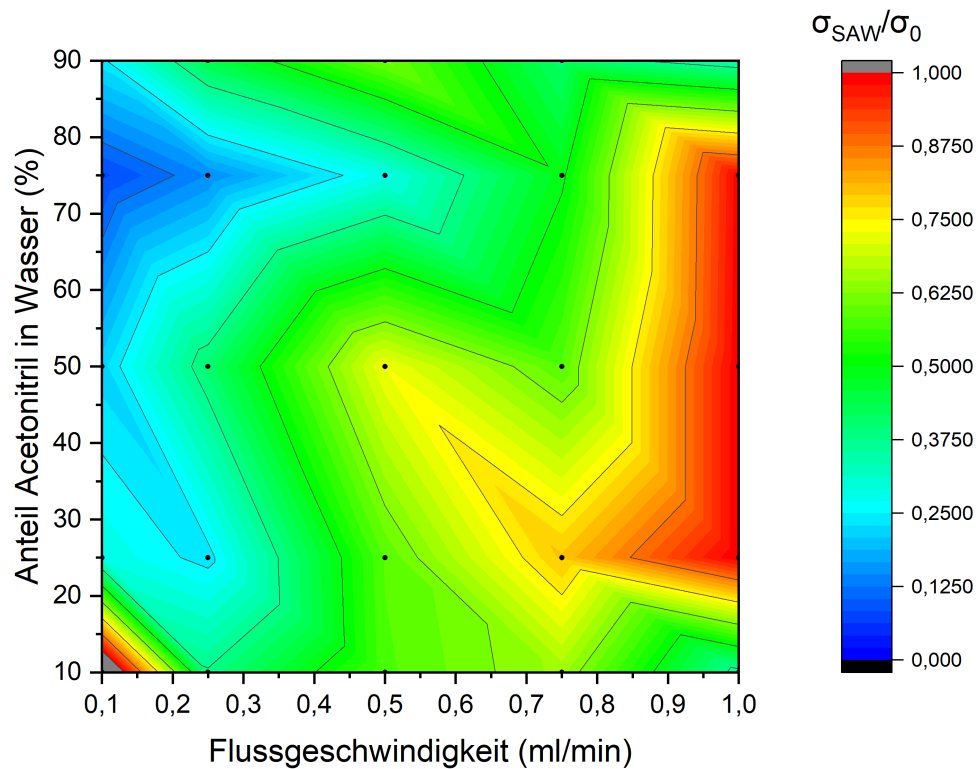


Abbildung 66: Der Plot zeigt die Mischperformance mit SAW mittels der Standardabweichung des UV-VIS Signals als Funktion verschiedener Flussgeschwindigkeiten und verschiedener Volumenkonzentrationen von Acetonitril in Wasser. Die Schwankung des Signals mit SAW-Mischer (σ_{SAW}) wird dabei auf den Fehler des Signals ohne einen zusätzlichen Mischer (σ_0) bezogen.

8 Simulation der Detektion eines 2D-Tropfens

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit soll die 2D-Simulationsmethode aus Abschnitt 6 nun dafür verwendet werden, ein charakteristisches Chirp-Transmissionsignal einer SAW auf 128° YX-LiNbO₃, die unter, beziehungsweise durch einen verdunstenden Nanoliter-Tropfen hindurchläuft, zu untersuchen. Die Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Qui Luong an der Universität Augsburg unter Achim Wixforth durchgeführt. Der Tropfen muss dafür während der Verdunstung auf der Delayline einer SAW-Chip Oberfläche gepinnt bleiben. Das heißt, dass sich die Benetzungsfläche des Tropfens nicht verändern darf. Das charakteristische Chirp-Signal tritt kurz vor dem vollständigen Verdunsten des Tropfens auf und die Frequenzen des Signals bewegen sich in der Größenordnung von 1 Hz. Das Signal wurde erstmalig von Jürgen Neumann im Zuge seiner Diplomarbeit experimentell nachgewiesen.

In Abbildung 67 sind zwei Simulationsausschnitte zu sehen, die schematisch den Verdunstungsvorgang veranschaulichen. Die Ausschnitte stammen aus einer 2D-Simulation und zeigen jeweils einen fixen Zeitpunkt eines stetig schrumpfenden 2D Tropfenquerschnitts mit der zentralen Höhe $B(t)$. Zur Zeit $t = t_1$ ist die Höhe des Tropfens:

$$B_1 = 0.14\lambda_{\text{SAW}} = 0.5\lambda_{\text{fluid}}. \quad (80)$$

Zu dieser Zeit sind ungefähr $6/7$ der Tropfenbreite dominiert durch akustische Eigenmoden im Fluid (hier Methanol). Die Zeit $t = t_2$ gehört zu einer Tropfenhöhe $B_2 = 0.07\lambda_{\text{SAW}} = 0.25\lambda_{\text{fluid}}$. Zu dieser Zeit t_2 und zugehörigen Tropfenhöhe B_2 sind die Eigenmoden im Tropfen bereits verschwunden und es sind nur noch die Rayleigh Moden vorhanden.

8.1 Analytische Abschätzung des Signals

Um einen Lösungsansatz zu finden, führen wir eine im gesamten Tropfenquerschnitt definierte Übergangshöhe H ein, ab der die Fluid-Schall-Mode in die Rayleigh-Mode konvergiert. Ziel ist es nun, einen Ausdruck zu finden, der die x-Position dieser Höhe H im Tropfenquerschnitt während des Verdunstungsvorgangs als Funktion der zentralen Tropfenhöhe B ausgibt. Bei der Betrachtung des Tropfenquerschnitts (Abbildung 67) fällt auf, dass sich diese Position zu Beginn vermutlich im Randbereich (beidseitig) des Tropfenquerschnitts befinden wird und mit fortschreitender Verdunstung in Richtung des Tropfenzentrums wandert.

Ist die Wellenlänge im Fluid kleiner als die SAW Wellenlänge (das ist generell der Fall), dann verkleinert sich die zählbare Anzahl an stehenden Wellen innerhalb des Tropfens in x-Richtung mit sinkender Tropfenhöhe H . Voraussetzung dafür ist

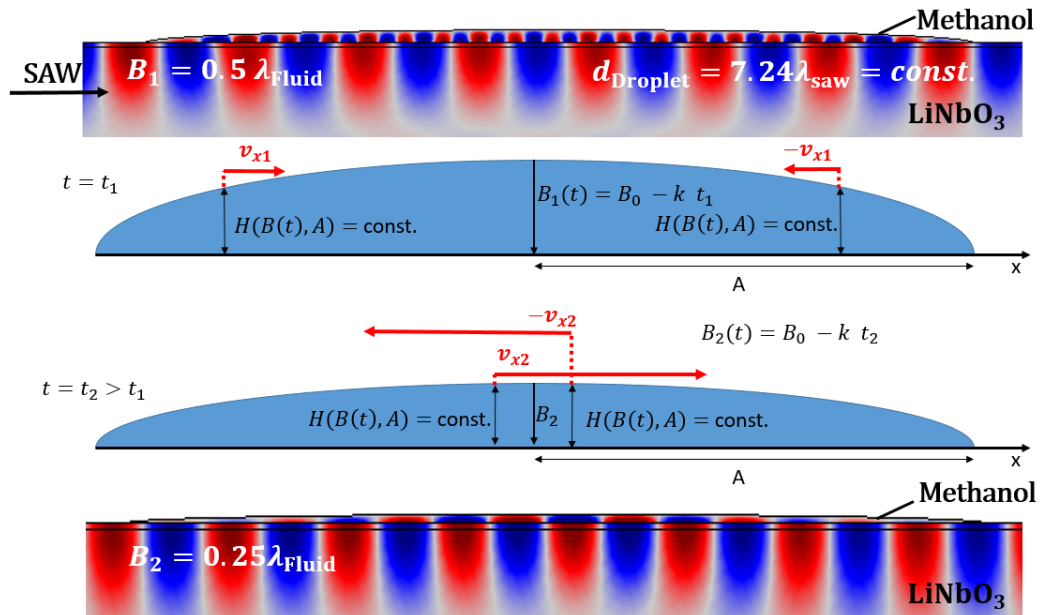


Abbildung 67: Zwei Auszüge aus der Tropfensimulation bei einer konstanten zeitlichen Schrumpfrate k des gepinnten 2D-Tropfen. Zur Zeit $t = t_1$ ist die zentrale Höhe des Tropfens $B_1 = 0.5 \lambda_{\text{fluid}}$. In diesem Zustand sind die fluidischen Eigenmoden innerhalb eines Bereiches von etwa $6/7$ der Tropfenbreite gut von den SAW-Moden zu unterscheiden. Die Wellenlänge ist entsprechend dominiert durch die akustischen Eigenschaften des Methanols. Die Frequenz der Simulation beträgt 180 MHz. Zum Zeitpunkt $t = t_2$ ist die zentrale Tropfenhöhe nur noch $B_2 = 0.25 \lambda_{\text{fluid}}$. Zu dieser Zeit sind die Fluideigenmoden bereits verschwunden und die Wellenform ist ausschließlich durch die Rayleighwellenmode dominiert.

allerdings, dass der Tropfen eine genügend kleine zentrale Ausgangshöhe B erreicht hat. Diese Höhe wurde in etwa mit einer halben Fluidwellenlänge identifiziert. Wir nehmen an, dass es sich bei dem Chirp Signal um einen resultierenden Effekt auf die transmittierende SAW aufgrund des Wechsel von konstruktiver und destruktiver Interferenzen handelt. Der Annahme nach endet das Signal, wenn B so klein ist, dass global im Tropfen keine Fluideigenmode mehr existieren kann. Das ist der Fall, wenn für die zentrale Tropfenhöhe B gilt:

$$B \leq H. \quad (81)$$

Es soll nun die x-Position x_i einer konstanten Höhe H_i für ein bestimmtes Fluid i als Funktion der zentralen Höhe $B(t)$ bestimmt werden. Hierfür nehmen wir den 2D Tropfen als ellipsenförmig an. Die charakteristische Funktion einer Ellipse ist:

$$(x/A)^2 + (y/B)^2 = 1. \quad (82)$$

A ist der als konstant angenommene Radius des Tropfens. Wir stellen um nach x_i und substituieren y mit $h_i = \text{const.}$ und erhalten:

$$x_i(B) = \sqrt{1 - (H_i/B)^2} A. \quad (83)$$

Die x-Position der Konstanten H_i propagiert während des Schrumpfen vom Rand des Tropfens in Richtung seiner Mitte. In Abbildung 67 vollzieht sich ein exemplarischer Shift in x-Richtung der konstanten Höhe H_i von x_{H_i, B_1} zu x_{H_i, B_2} .

Nun nehmen wir ein periodisches (sinusförmiges) Verhalten aufgrund der periodischen Interferenzwechsel eines entsprechend transmittierten akustischen (normierten) Signals (P_i) an, um so ein sinusförmiges Signal als Funktion der Zeit zu bekommen. Da die Schrumpfrate des Tropfens linear (negativ) zeitabhängig ist, nehmen wir nur eine konstante Schrumpfrate der Tropfenhöhe B an. Weiter nehmen wir ein sinusförmiges Signal, mit der Periodizität der Fluidwellenlänge an:

$$P_i(B) = \sin^2(2\pi\lambda_i x_i(B)). \quad (84)$$

Substitution von 83 in 84 ergibt:

$$P_i(B) = \sin^2(2\pi/\lambda_i \sqrt{1 - (H_i/B)^2} A). \quad (85)$$

Da der Übergang des Bereiches einer stehenden Welle zu Bereichen einer Dünnschicht nicht plötzlich geschieht, wird auch der Abbruch der Sinusfunktion an der Stelle $H_i = B$ nicht stufenförmig erfolgen. Daher definieren wir eine zusätzliche „Fermi-Artige“ Funktion der Form $1/(\exp((B - H)/a) + 1)$ und multiplizieren diese Funktion mit 85:

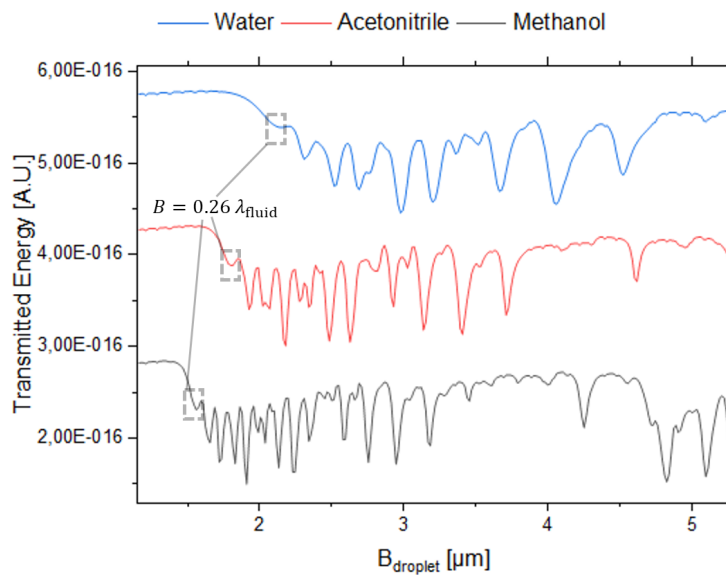
$$P_i(B) = \frac{\sin^2(2\pi/\lambda_i \sqrt{1 - (H_i/B)^2} A)}{\exp \frac{H_i - B}{a} + 1}. \quad (86)$$

a ist im momentan eine geschätzte Größe, da es für den Übergangsbereich von vollständig vorhandenem zu vollständig abgeklungenem Chirp-Signal steht.

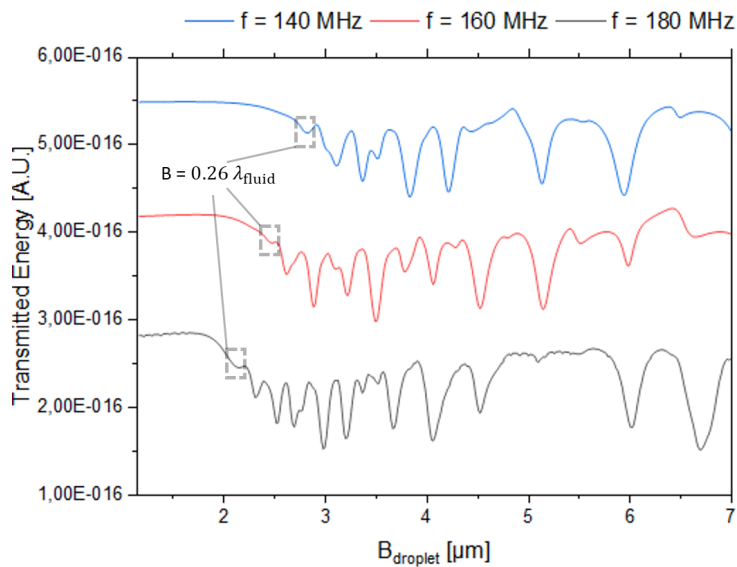
8.2 Simulation

Für die Simulation verwenden wir wieder die Softwareumgebung von Comsol Multiphysics [54]. Jede Simulation in der Frequenzdomäne wird mit einer festen Tropfenhöhe B_i simuliert. Durch eine Parametrisierung der Höhe B_i und aneinanderreihen der Simulationsergebnisse kann so ein Verdunstungsvorgang simuliert werden, der ausschließlich die akustischen Eigenschaften berücksichtigt.

Die Plots von Abbildung 68 zeigen die elektrische Transmissionsenergie als Funktion einer sinkenden Tropfenhöhe B_i mit konstanter zeitlicher Rate, ausgehend von einem Tropfen der initialen Tropfenhöhe B_0 . Alle geplotteten Signale zeigen ein Chirp-Artiges Signal. Der im vorigen Abschnitt beschriebenen Zeitpunkt beziehungsweise die zugehörigen Tropfenhöhen B_i , an welchen das Signal den stationären Zustand ohne eine Flüssigkeitsbedeckung erreicht hat, ist in allen Plots markiert. Diese Punkte konnten alle mit einer zentralen Tropfenhöhe von $0.26\lambda_{\text{Fluid}}$ identifiziert werden. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die Signale identisch werden, wenn die Tropfenhöhe als Funktion der Fluidwellenlänge aufgetragen wird. Zusätzliche Offsetänderungen des Signals, durch unterschiedliche Dämpfungseigenschaften, wurden nicht berücksichtigt. Der Offset in den Plots wurde nur der Übersicht halber eingeführt.



(a) Simuliertes Signal von drei verschiedenen Frequenzen



(b) Simuliertes Signal für drei verschiedene Fluide

Abbildung 68: Simuliertes Transmissionssignal der SAW mit verschiedenen Fluiden (a) und variablen SAW Frequenzen (b)

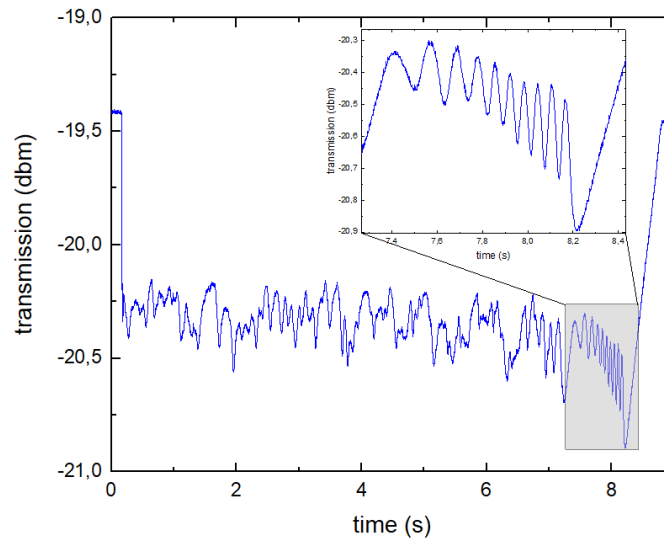


Abbildung 69: Exemplarische Transmissionsmessung (S21 Amplitude) bei der Tropfenverdunstung eines gepinnten Wassertropfens auf der Delayline eines LiNbO₃ SAW Chips. Das Messung erfolgte von der Aufbringung des Tropfens (0 s) bis zum vollständigen Verdunsten (9 s). Das charakteristische Chirp Signal beginnt etwa bei 7.3 s am Ende des Verdunstungsvorgangs. Quelle: Quy Luong

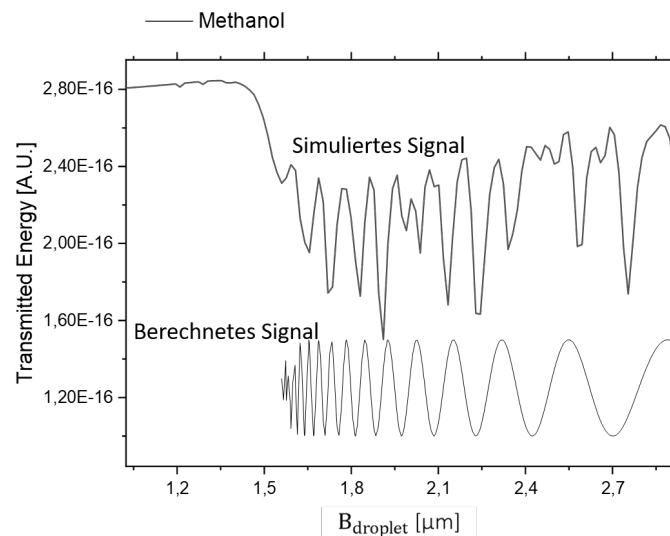


Abbildung 70: Vergleich eines simulierten und eines berechneten SAW Transmissionssignals einer Tropfenscheibe aus Methanol. Für die Berechnung wurde Gleichung 86 verwendet. Der Parameter H_i wurde aus den Simulationsergebnissen zu $0,25\lambda_{\text{Fluid}}$ gewählt. Das ist im Fall von Methanol $1,5 \mu\text{m}$.

8.3 Zusammenfassung der zweidimensionalen Betrachtungen und mögliche weitere Vorgehensweisen

Da die Simulation in einer 2D-Tropfenscheibe statt fand, wird es verglichen mit den gemessenen 3D Signalen natürlich eine Abweichung geben. Um ein vollständiges Bild zu erhalten, könnten beispielsweise verschiedene Tropfenscheiben simuliert werden, wobei jede Scheibe eine ähnliche elliptische Form wie in Abbildung 67 annehmen kann. Dazu wäre allerdings zu beachten, dass die verschiedenen Tropfenscheiben für eine konstante zentrale Höhe B entsprechend der Position im Tropfen unterschiedliche Radien und Höhen einnehmen müssten. Nach diesem Schritt kann eine Summation der Transmissionsenergien der verschiedenen Simulationen erfolgen. Unter realen Bedingungen kann es natürlich während des Verdunstungsvorgangs zu Abweichungen der konstanten Verdunstungsrate kommen. Auch sind temperaturschwankungsbedingte Variationen der dissipativen und akustischen Eigenschaften des Tropfens wahrscheinlich. Die Auswirkung dieser Effekte wird derzeit wie bereits erwähnt an der Uni Augsburg im Zuge der Masterarbeit von Qui Luong untersucht.

9 Methoden und Berechnungen

Diese Sektion der Arbeit beinhaltet die relevanten Prozesse sowie Methoden, die während der Zeit dieser Arbeit am Institut für Experimentalphysik 1 angewandt wurden. Hierzu zählen die Prozesse zur Herstellung eines SAW-Chips, wie auch die konventionellen Mess- und Auswertungstechnologien.

9.1 Herstellung eines SAW Chips

Die SAW-Chips aus dieser Arbeit waren ausschließlich aus dem piezoelektrischen Substrat 128° YX-LiNbO₃. Zur 2D-Strukturierung von IDTs auf dem Chip wird ein Standard-Photolithographie Verfahren, gefolgt von einer Metallbedampfung mittels Vakuum Elektronenstrahlverdampfen angewandt. Im Folgenden werden die Prozessschritte erklärt.

9.1.1 Spincoating und Prebake

In einem ersten Schritt wird der positive Photolack auf den Chip gegeben und der Chip wird in einem Spincoater mittels Unterdruck zentral fixiert. Der Spincoater ist im Wesentlichen eine kleine Zentrifuge. Daraufhin wird ein automatisches Programm mit unterschiedlichen Drehzahlen entsprechend der Spezifikation des Lackherstellers durchlaufen, womit eine bestimmte Lackdicke auf dem Substrat eingestellt wird. Anschließend legt man den Chip auf eine Heizplatte, damit der Photolack gefestigt wird. Dieser Prozessschritt wird als „prebake“ bezeichnet.

9.1.2 Lithographie, Postbake und Entwicklung

Um den Chip mit der Struktur des IDTs zu belichten, wurde ein maskenloses Lithographie System verwendet. Das maskenlose Lithographieverfahren basiert auf einer direkten Projektion von blauem Licht (Wellenlänge zwischen 430 nm und 470 nm) der IDT- und Anschlussstruktur auf den belackten Chip. Nach dem Belichtungsvorgang folgt eine weitere Festigungsphase durch Erhitzen auf einer Heizplatte. Die Entwicklung zur Entfernung der belichteten Strukturen des positiven Photolacks erfolgt in einem dafür geeigneten Entwickler.

9.1.3 Metallbedampfung und Lift off

Anschließend wird die Metallbedampfung mittels eines Elektronenstrahlverdampfers in einer Vakuumkammer durchgeführt. Während dieses Prozesses wird eine haftvermittelnde metallische Titanschicht, sowie eine Goldschicht mit einer Gesamtschichtdicke von 55 nm auf den Chip aufgebracht. In einem letzten Schritt wird das verbleibende Photolack-Negativ in einem Lift off Verfahren von dem Chip

gelöst. Es verbleibt anschließend die metallische IDT- sowie Anschlussstruktur auf dem Chip.

9.2 UV-VIS Spektroskopie

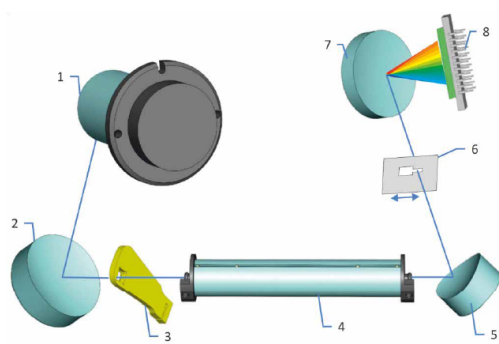


Abbildung 71: Prinzipielle Darstellung des im UHPLC System teilintegrierten Dioden Array Detektors [77] von Thermo Fisher Scientific, mit (1) einer Deuteriumlampe (190-680 nm), einem Lampenspiegel (2), dem Shutter (3), der eigentlichen Messzelle (4), einem Spektrograph-Spiegel (5), dem Eingangsspalt (6), dem optischen Gitter (7) und dem Diodenarray (8).

In Abbildung 71 ist die prinzipielle Funktionsweise der verwendeten UV-VIS Diodenarray Messzelle dargestellt. Die wesentlichen Bestandteile der Messzelle sind die Deuteriumlampe, die Licht mit in einem Wellenlängenbereich von 190-680nm emittiert, sowie die Messzelle, in der das Licht gemäß der Funktionsweise eines Lichtwellenleiters hindurch propagiert. Entsprechend der Absorptions- bzw. Transmissionseigenschaften der Fluidkomponenten die durch die Zelle fließen, werden bestimmte Wellenlängenanteile des Lichts absorbiert, welche dann nicht im Ausgangsspektrum erscheinen. Die Absorption findet aufgrund von Elektronenübergängen in den äußeren Schalen (Beispielsweise p- und d-Orbitale) statt. In dieser Arbeit werden keine UV-VIS Spektren aufgenommen, vielmehr wird diese Zelle dafür verwendet Konzentrationschwankungen von Fluiden zu messen, um daraus eine Aussage über die Mischeffizienz machen zu können. Dies ist möglich, da der spektrale Absorptionskoeffizient [79],

$$E_{\lambda} = \log_{10}(I_0/I_1) = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d, \quad (87)$$

unter den in dieser Arbeit erfüllten Voraussetzungen linear von der Fluidkonzentration c abhängt, falls die Spezies der Fluide konstant bleibt. I_0 ist die Leistung pro Flächeneinheit des einfallenden, I_1 die des aus der Messzelle austretenden Lichtes.

9.3 Abweichung des Flusssignals bei Schallgeschwindigkeitsvariationen mit zwei IDTs

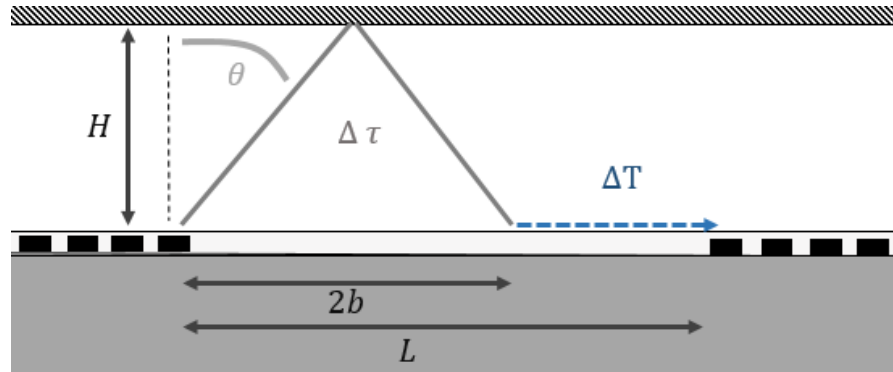


Abbildung 72: Schematische Darstellung des Schallpropagationsweges unter Vernachlässigung des zeitlichen Versatzes Δt durch die Fließgeschwindigkeit

In Abschnitt 5.1.4 wird angenommen, dass die Druckwelle im so lange durch einen Fluss verschoben wird, wie sie sich im Fluid befindet. Dadurch entsteht der Zusammenhang

$$f(v_x) = \frac{\Delta t}{\Delta \tau} = \text{const.}, \quad (88)$$

falls die mittlere Fließgeschwindigkeit v_x im Kanal konstant ist. Δt ist hierbei der resultierende zeitliche Versatz, der entsteht, weil die Welle strömungsbedingt verzögert am Empfangs-IDT eintrifft. Und $\Delta \tau$ ist die idealisierte Verweildauer des Wellenpaketes im Fluid. Für eine feste mittlere Strömungsgeschwindigkeit ist $\Delta \tau$ linear von Δt abhängig (Gleichung 50). Damit lässt sich $\Delta \tau$ als Funktion von Δt beschreiben:

$$\Delta \tau = m \Delta t \quad (89)$$

Durch die Variation der Schallgeschwindigkeiten koppelt die Welle an unterschiedlichen Positionen vor dem IDT in das Substrat und es gibt eine Reststrecke, welche die Welle als SAW zurücklegen muss. Die benötigte Zeit für diese Reststrecke wird als ΔT bezeichnet. Bei der Messung des Flusssignals fließt die gesamte gemessene Propagationszeit eines Wellenpaketes, bestehend aus Propagationszeit im Fluid und Restlaufzeit als SAW, mit ein. Damit muss Gleichung 88 modifiziert werden:

$$f(v_x, c_f) = \frac{\Delta t}{\Delta \tau'} = \frac{\Delta t}{\Delta \tau + \Delta T} \quad (90)$$

$\Delta\tau'$ ist nun die real gemessene Propagationszeit. Aufgrund der linearen Abhängigkeit von Δt mit $\Delta\tau$ lässt sich Gleichung 90 umschreiben zu:

$$f(v_x, c_f) = \frac{m' \Delta\tau}{\Delta\tau + \Delta T}. \quad (91)$$

Wobei m' die inverse Proportionalitätskonstante $1/m$ ist. Da wir hier nur an einem qualitativen Verlauf der Funktion interessiert sind, setzen wir $m = 1$. $\Delta\tau$ ergibt sich, Abbildung 72 folgend zu:

$$\Delta\tau = \frac{2H}{c_f \cos(\theta)} = \frac{2H}{c_f \sqrt{1 - \sin^2(\theta)}} = \frac{2H}{c_f \sqrt{1 - \frac{c_f^2}{c_s^2}}}. \quad (92)$$

Die Restpropagationszeit ΔT lässt sich berechnen zu:

$$\Delta T = \frac{L - 2b}{c_s}. \quad (93)$$

Einsetzen der Gleichungen 92 und 93 in Gleichung 91 ergibt nach ein paar algebraischen Umstellungen und Vereinfachungen den Ausdruck:

$$\frac{\Delta\tau}{\Delta\tau + \Delta T} = \frac{1}{1 + \frac{L \cdot c_f}{2H \cdot c_s} \sqrt{1 - \frac{c_f^2}{c_s^2} - \frac{c_f^2}{c_s^2}}}. \quad (94)$$

Diese Ausdruck zeigt qualitativ die Störung des Flusssignals bei konstanten Kanalparametern sowie einer konstanten Fließgeschwindigkeit aufgrund einer Schallgeschwindigkeitsvariation und ist in Abbildung 42 in Abschnitt 5.3 geplottet.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Im sensorischen ersten Teil dieser Arbeit wurde eine Messzelle und ein Messverfahren entwickelt, um mit Hilfe von SAW getriebenen Ultraschallwellen Fluidsensorik zu betreiben. Dabei lag der Fokus auf der Perfektionierung einer SAW getriebenen Ultraschall-Volumenflussmessung. Mit Hilfe eines mathematischen Signalfilters gelang es, den Fluss des gesamten laminaren Strömungsbereiches von verschiedenen Lösungsmitteln in einer druckfesten Messzelle mit dem Querschnitt von etwa $0,75 \text{ mm}^2$ hochgenau und reaktionsschnell zu messen. Limitiert war der Dynamikbereich der Messung mutmaßlich durch das thermische Rauschen des Fluids im Bereich der geringen Flussgeschwindigkeiten ($\sigma \approx 1 \text{ } \mu\text{l}/\text{min}$) und durch den Übergang in eine gestört laminare Strömung an der oberen Grenze des Flussregimes (bis zu $3,4 \text{ ml}/\text{min}$ bei Wasser). Es wurde eine Methode entwickelt, den Dynamikbereich von niederviskosen Fluiden wie Acetonitril oder Methanol zu erweitern, da insbesondere Acetonitril als niederviskosestes Fluid in dieser Arbeit bei der Vollflussmessung bereits bei $1,4 \text{ } \mu\text{l}/\text{min}$ in einen Bereich mit deutlich stärkerem Jitter überging. Durch die Verbesserungsmaßnahme konnte eine Verdoppelung des Dynamikbereichs erreicht werden, der allerdings zu einer Verschlechterung des Basis-Jitters führte. Der Übergang in einen Bereich mit deutlich höherem Jitter weicht bei den beteiligten Fluiden zwar voneinander ab, allerdings konnte identifiziert werden, dass der Übergang in einem konstantem Bereich der Reynoldszahlen von ca. $Re = 70$ bis 90 stattfindet.

Zudem wurde einer Erweiterung der Messzelle vorgenommen, die es ermöglichte, den Volumenfluss unabhängig vom Fluidtyp, also ohne eine nötige neue Kalibrierung bei einem Fluidwechsel, zu messen. Dafür wurde ein definierter IDT mit zusätzlichen Fingerpaaren in die Messzelle integriert, um damit die Verweildauer des Ultraschallsignals zeitgleich mit dem Phasendifferenzsignal zu erfassen. Damit gelang es, die fluidunabhängige Flussmessung von verschiedenen Fluidmischungen nachzuweisen. Die Fluidmischungen von je zwei Fluiden hatten dabei keine konstante Zusammensetzung während der Flussmessung, sondern wurden zeitlich geändert. Das ermöglicht den Nachweise der Flussmessung für praktisch alle möglichen Fluidzusammensetzungen der beteiligten Fluide und zeigt somit auch die in der HPLC nötige Dynamikfähigkeit, was die Zusammensetzung der Eluenten betrifft. Die Fluidmischungen bestanden zu einem Großteil aus Wasser-Alkohol Gemischen, da diese Gemische einen großen Dynamikbereich der akustischen Fluideigenschaften abdecken. Eine Besonderheit von Alkohol-Wasser Gemischen ist beispielsweise ein globales Viskositäts- und separat davon auch Schallgeschwindigkeitsmaxima außerhalb des Konzentrationsbereiches der Reinstphasen. Die messtechnischen Ergebnisse wurden mit einer gekoppelten piezo- und fluidmechanischen Simulation validiert.

Der aktorische Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Einkoppeln von akustischen Wellen in eine HPLC Pumpenbohrung, um damit auf neue Art und Weise Fluide zu vermischen. Das Kapitel startet mit kombinierten FEM-Simulationen zur Optimierung der SAW-Chip Anbringung, um eine genügend gute akustische Streamingleistung im Pumpeninneren zu erhalten. Zur experimentellen Validierung wurden Versuche durchgeführt, um mit einer SAW induzierten akustischen Leistung durch eine Metallschicht hindurch in einem geschlossenen Gefäß, akustisches Streaming nachweisen zu können. Zudem wurde eine Kolbenpumpe simuliert um separat von der SAW induzierten Streamingsimulation die Eigenmischleistung der Pumpe zu bestimmen. In den Experimenten mit einem modifizierten HPLC Pumpenkopf wurde dann unter realen hydrodynamischen Bedingungen gezeigt, dass der Ansatz des Mischens mit SAW bei geringeren Flussgeschwindigkeiten die konventionell verwendeten externen Mischer vollständig ersetzen kann. Wobei der Vorteil des SAW Mischens durch den Verzicht auf ein Zusatzvolumen, wie es bei einem externen Mischer nötig ist, klar auf der Hand liegt. Für manche Fluid-Fluss-Kombinationen konnte sogar nachgewiesen werden, dass eine Kombination von SAW-Mischer und statischem Mischer eine globale Verbesserung der Mischeffizienz bewirkte.

Der dritte Teil der Arbeit war wieder sensorischer Natur und wurde ausschließlich simuliert. Er diente dem Nachweis der Herkunft eines charakteristischen chirp-artigen Singals bei einer SAW-Transmissionsmessung während einer Tropfenverdunstung. Hierzu werden momentan im Zuge einer Masterarbeit Versuche durchgeführt. Durch die Simulation konnte eine mögliche Herkunft des Chirp-Signals ausgemacht werden.

Alle Teile dieser Arbeit sind sehr Anwendungsbezogen, so dass es nicht schwer fällt einen Ausblick der Themen zu finden. Bei der Flussmessung war die vorliegende Zelle nur für Drücke bis zu höchstens 50 bar geeignet, da zum Zeitpunkt der Konstruktion ein Einblick in die Zelle als nötig erachtet wurde. Berechnungen zufolge kann durch eine leichte Modifikation der Zelle ein deutlich höherer Drucklevel bis zu 500 bar erreicht werden. Wie sich diese Drücke auf den piezoelektrischen Chip auswirken, oder ob nicht eine andere ebenso Jitter-Arme Messung durch eine externe Anordnung des erregenden Chips gefunden werden kann, werden weitere Untersuchungen zeigen.

Im Falle des Mischens mit SAW im Pumpenkopf wäre es vermutlich sinnvoll die Übertragungseffizienz der SAW in den Pumpenkopf in das Fluid weiter zu optimieren. Die in das Fluid einkoppelnde akustische Leistung liefert genug Streamingleistung, um bei Geschwindigkeiten bis zu 0.5 ml/min effizient mischen zu können. Allerdings wird dafür momentan eine recht hohe elektrische Leistung von bis zu 2 W benötigt. Vergleichbares Mischen mit SAW, bei dem das Fluid direkt in Kontakt mit dem SAW Chip kommt, ist bereits bei Leistungen von 1/10 dieser Maximalleistung ähnlich effektiv. Deshalb wäre bei einer weiteren Designoptimierung

des Pumpenkopfes darauf zu achten, dass die im allgemeinen vielfach reflektierenden Wellen im Metall aufgrund des akustischen Impedanzunterschiedes von Wasser und Stahl bzw. Titanlegierung möglichst in den Bereich um die gewollte Einkopplung zurück reflektiert bzw. dort gehalten werden. Auch mögliche Streuungen durch das polykristalline Metall des Pumpenkopfes könnte so in einem definierten Bereich um die gewollte Einkoppelstelle gehalten werden und würden sich nicht oder zu einem kleineren Teil im gesamten Pumpenkopf verteilen. Eine mögliche Idee dafür wären Aussparungen um den Einkoppelbereich im Metall herum, an deren Schrägen die Welle wieder zurück reflektieren kann. Es ist jedoch darauf zu Achten, dass an jeder Stelle um die Pumpenbohrung eine Mindestdicke der Bohrungsummantelung eingehalten wird, um die Druckstabilität der Pumpe zu gewährleisten. Auch ein vom restlichen Pumpenkopf abgekoppelter Bereich, der den SAW Chip und den Fluidinnenraum der Pumpe verbindet und dabei zusätzlich die Pumpe nach außen abdichtet, wäre als akustischer Überträger denkbar. Das Übertragungsmedium könnte idealerweise Eigenschaften eines akustischen Wellenleiters besitzen. Diese Methode wäre jedoch begrenzt, was die möglichen Maximaldrücke betrifft. Ein solches Material sollte im Gegensatz zum Metall monokristalline bzw. isotrope Eigenschaften aufweisen. Eine p-Wellengeschwindigkeit kleiner als die der SAW Geschwindigkeit wäre ebenfalls sinnvoll, um Verluste durch Modenkonversion zu vermeiden. Eine weitere denkbare Methode zur Einkopplung der Schallwellen wäre die Verwendung einer piezoelektrischen Bulk-Schicht, wie beispielsweise PZT (Bleizirkonattitanat) zur Realisierung eines Hochfrequenz-Bulktransducers, der direkt an den Pumpenkopf angebracht wird. Hierfür wäre eine sehr dünne Schicht im Bereich einer viertel Longitudinal-Wellenlänge dieses Materials nötig, was eine Realisierung im Frequenzregime dieser Arbeit schwierig macht. Alternativ wäre auch die Verwendung einer piezoelektrische Polymermischung wie PVDF (Polyvinylidene Fluorid) denkbar. Polymere sind deutlich flexibler und wären damit bei Schichtdicken im unteren einstelligen μm -Bereich weniger fragil.

Bei der Detektion des verdunstenden Tropfens fällt auf, dass dieser Effekt sehr interessant für sensorische Anwendungen zur Flüssigkeitsdetektion sein kann. Es würde dafür nicht einmal ein Kanal benötigt werden.

Literatur

- [1] Jürgen Neumann. *Sensorische und aktorische Anwendungen akustischer Oberflächenwellen*. PhD thesis, 2009.
- [2] William C Wilson and Gary M Atkinson. Rapid saw sensor development tools. *NASA Tech reports*, pages 1–7, 2007.
- [3] Datta S. *Surface Acoustic Wave Devices*. Prentice-Hall, 1986.
- [4] Clemens CW Ruppel and Tor A Fjeldly. *Advances in surface acoustic wave technology, systems and applications*, volume 20. World scientific, 2001.
- [5] Heinrich Kuttruff. *Acoustics: an introduction*. CRC Press, 2007.
- [6] Andreas Hefele. Akustofluidische sensorik an piezoelektrischen oberflächen. Master's thesis, Universität Augsburg, 2018.
- [7] Strobl C. *Mikro- und Nanofluidik auf piezoelektrischen Substraten*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2005.
- [8] Neumann J. *Sensorische und aktorische Anwendungen akustischer Oberflächenwellen*. PhD thesis, Universität Augsburg, 2009.
- [9] Wixforth A. *Wechselwirkung akustischer Oberflächenwellen mit einem zweidimensionalen Elektronensystem*. PhD thesis, Universität Hamburg, 1987.
- [10] Lord Rayleigh. On waves propagated along the plane surface of an elastic solid. *Proceedings of the London Mathematical Society*, s1-17(1):4–11, nov 1885.
- [11] Wixforth A. Acoustically Driven Programmable Microfluidics for Biological and Chemical Applications. *Journal of the Association for Laboratory Automation*, 2006.
- [12] Winkler A. *SAW-basierte, modulare Mikrofluidiksysteme hoher Flexibilität*. PhD thesis, TU Dresden, 2011.
- [13] Royer; Dieulesaint. *Elastic Waves in Solids I*. Springer, 1999.
- [14] Xiaoyun Ding, Peng Li, Sz Chin Steven Lin, Zackary S. Stratton, Nitesh Nama, Feng Guo, Daniel Slotcavage, Xiaole Mao, Jinjie Shi, Francesco Costanzo, and Tony Jun Huang. Surface acoustic wave microfluidics, sep 2013.
- [15] N Riley. Acoustic streaming. *Theoretical and Computational Fluid Dynamics*, 10(1):349–356, 1998.

-
- [16] Hermann Schlichting and Klaus Gersten. *Boundary-layer theory*. Springer, 2016.
- [17] Carl Eckart. Vortices and streams caused by sound waves. *Physical review*, 73(1):68, 1948.
- [18] Lothar Schmid. SAW-Aktuation in mikrofluidischen Kanälen zum Pumpen, Sortieren und Herstellen von Mikroemulsionen, 2017.
- [19] Thomas D Rossing and Thomas D Rossing. *Springer handbook of acoustics*, volume 1. Springer, 2007.
- [20] Simon Ayrinhac. Heat capacity ratio in liquids at high pressure. *Journal of Applied Physics*, 129(18):185903, 2021.
- [21] Wixforth A. Das Labor auf dem Chip. *Physik unserer Zeit*, 2002.
- [22] Demtroeder W. *Experimentalphysik 1*. Springer Spektrum 5, 2015.
- [23] M Avila A Lozer B Hof K. Avila D. Moxey. Onset of Turbulence in Pipe Flow. *Science*, 2011.
- [24] Yohann Duguet. Intermittency in transitional shear flows, mar 2021.
- [25] A. Gosset and S. Tavoularis. Laminar flow instability in a rectangular channel with a cylindrical core. *Physics of Fluids*, 18(4):44108, apr 2006.
- [26] Tabeling. *Introduction to Microfluidics*. Oxford University Press, 2010.
- [27] Thermo Fisher Scientific. *Pumpen VF-P10, VF-P20*, 2017.
- [28] Gerhard Lindner. Sensors and actuators based on surface acoustic waves propagating along solid-liquid interfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(12), 2008.
- [29] David B. Go, Massood Z. Atashbar, Zeinab Ramshani, and Hsueh Chia Chang. Surface acoustic wave devices for chemical sensing and microfluidics: A review and perspective, jul 2017.
- [30] Manuel S. Brugger, Lukas G. Schnitzler, Timo Nieberle, Achim Wixforth, and Christoph Westerhausen. Shear-horizontal surface acoustic wave sensor for non-invasive monitoring of dynamic cell spreading and attachment in wound healing assays. *Biosensors and Bioelectronics*, 2021.
- [31] Thomas A Franke and Achim Wixforth. Microfluidics for miniaturized laboratories on a chip. *ChemPhysChem*, 9(15):2140–2156, 2008.

-
- [32] G. Lindner, H. Faustmann, T. Fischer, S. Krempel, M. Munch, S. Rothballer, and M. Schmitt. Acoustic surface wave induced propagation of liquids in open channels. In *Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium*, pages 2331–2334, 2007.
- [33] F. B. Cegla, P. Cawley, and M. J.S. Lowe. Measurement of bulk velocity and attenuation in fluids and particle suspensions using the quasi-Scholte mode. In *AIP Conference Proceedings*, volume 820 II, pages 1245–1252. AIP, mar 2006.
- [34] Horace Lamb. On waves in an elastic plate. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, 93(648):114–128, 1917.
- [35] TJ Plona, WG Mayer, and M Behravesch. Rayleigh and lamb waves at liquid-solid boundaries. *Ultrasonics*, 13(4):171–175, 1975.
- [36] Yannik Fuchs, Yves Hoog, Bertrand Koenig, and Stanislas CLATOT. Fluid meter, October 31 2019. US Patent App. 16/398,361.
- [37] Daniel Royer and Eugene Dieulesaint. *Elastic waves in solids I: Free and guided propagation*. Springer Science & Business Media, 1999.
- [38] Thomas Frommelt. Mischen und Sortieren mit SAW-Fluidik in Simulation und Experiment. *PhD-Thesis*, 2007.
- [39] Yuji Ohashi, Mototaka Arakawa, Jun Ichi Kushibiki, Boris M. Epelbaum, and Albrecht Winnacker. Ultrasonic microspectroscopy characterization of AlN single crystals. *Applied Physics Express*, 1(7):0770041–0770043, jul 2008.
- [40] Begoñ González, Angeles Domínguez, and Jose Tojo. Dynamic Viscosities, Densities, and Speed of Sound and Derived Properties of the Binary Systems Acetic Acid with Water, Methanol, Ethanol, Ethyl Acetate and Methyl Acetate at T) (293.15, 298.15, and 303.15) K at Atmospheric Pressure. 2004.
- [41] Mahendra Nath Roy, Bipul Kumar Sarkar, and Riju Chanda. Viscosity, Density, and Speed of Sound for the Binary Mixtures of Formamide with 2-Methoxyethanol, Acetophenone, Acetonitrile, 1,2-Dimethoxyethane, and Dimethylsulfoxide at Different Temperatures. 2007.
- [42] Chandra M. Sehgal, Burdett R. Porter, and James F. Greenleaf. Ultrasonic nonlinear parameters and sound speed of alcohol-water mixtures, 1986.
- [43] T. Teutenberg, S. Wiese, P. Wagner, and J. Gmehling. High-temperature liquid chromatography. Part II: Determination of the viscosities of binary

- solvent mixtures-Implications for liquid chromatographic separations. *Journal of Chromatography A*, 1216(48):8470–8479, nov 2009.
- [44] F. Franks and D. J.G. Ives. The structural properties of alcohol-water mixtures. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 20(1):1–44, 1966.
- [45] Milne-Thomson. *The Calculus of Finite Differences - Louis Melville Milne-Thomson* - Google Books, 2000.
- [46] Wolf Wibel and Peter Ehrhard. Experiments on the laminar/turbulent transition of liquid flows in rectangular micro channels. In *Proceedings of the 5th International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels, ICNMM2007*, pages 845–852. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, may 2007.
- [47] V K Natrajan and • K T Christensen. The impact of surface roughness on flow through a rectangular microchannel from the laminar to turbulent regimes.
- [48] Franz Durst. Unstable Flows and Laminar-Turbulent Transition. In *Fluid Mechanics*, pages 495–522. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [49] M. Takamoto, H. Ishikawa, K. Shimizu, H. Monji, and G. Matsui. New measurement method for very low liquid flow rates using ultrasound. *Flow Measurement and Instrumentation*, 12(4):267–273, aug 2001.
- [50] Sławomir Grzelak, Jarosław Czoków, Marcin Kowalski, and Marek Zieliński. Ultrasonic flow measurement with high resolution. *Metrology and Measurement Systems*, 21(2):305–316, 2014.
- [51] Udo Kaatze. The Dielectric Properties of Water in Its Different States of Interaction. Technical Report 11, 1997.
- [52] JMG Barthel and Richard Buchner. High frequency permittivity and its use in the investigation of solution properties. *Pure and Applied Chemistry*, 63(10):1473–1482, 1991.
- [53] Andrei Andryieuski, Svetlana M Kuznetsova, Sergei V Zhukovsky, Yuri S Kivshar, and Andrei V Lavrinenko. Water: Promising opportunities for tunable all-dielectric electromagnetic metamaterials. *Scientific reports*, 5(1):1–9, 2015.
- [54] Comsol. Comsol Multiphysics v. 5.4, 2018.

-
- [55] A. Broatch, X. Margot, A. Gil, and F. D. Denia. A CFD approach to the computation of the acoustic response of exhaust mufflers. *Journal of Computational Acoustics*, 13(2):301–316, jun 2005.
- [56] A Renaudin, P Tabourier, V Zhang, JC Camart, and C Druon. Saw nanopump for handling droplets in view of biological applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113(1):389–397, 2006.
- [57] Christoph Westerhausen, Lukas G Schnitzler, Dominik Wendel, Rafał Krzysztoń, Ulrich Lächelt, Ernst Wagner, Joachim O Rädler, and Achim Wixforth. Controllable acoustic mixing of fluids in microchannels for the fabrication of therapeutic nanoparticles. *Micromachines*, 7(9):150, 2016.
- [58] K Sritharan, CJ Strobl, MF Schneider, Achim Wixforth, and Zeno von Guttenberg. Acoustic mixing at low reynold’s numbers. *Applied Physics Letters*, 88(5):054102, 2006.
- [59] Lothar Schmid, Achim Wixforth, David A Weitz, and Thomas Franke. Novel surface acoustic wave (saw)-driven closed pdms flow chamber. *Microfluidics and nanofluidics*, 12(1):229–235, 2012.
- [60] Lukas G Schnitzler, Stefanie Junger, Dominik M Loy, Ernst Wagner, Achim Wixforth, Andreas Hörner, Ulrich Lächelt, and Christoph Westerhausen. Size tunable nanoparticle formation employing droplet fusion by acoustic streaming applied to polyplexes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(24):244002, 2019.
- [61] James K Steele, Christopher J Martino, and Kenneth L Rubow. Reducing hplc/uhplc system noise and volume with high performance static mixers, 2017.
- [62] Thermo Fisher Scientific. Reliable solvent mixing in uhplc. Technical report, 2011.
- [63] Michael B Dentry, Leslie Y Yeo, and James R Friend. Frequency effects on the scale and behavior of acoustic streaming. *Physical Review E*, 89(1):013203, 2014.
- [64] TA Litovitz and EH Carnevale. Effect of pressure on sound propagation in water. *Journal of Applied Physics*, 26(7):816–820, 1955.
- [65] Comsol. Acoustic streaming in a microchannel cross section, 2020.

-
- [66] Peter Barkholt Muller and Henrik Bruus. Numerical study of thermoviscous effects in ultrasound-induced acoustic streaming in microchannels. *Physical Review E*, 90(4):043016, 2014.
- [67] Peter Barkholt Muller, Rune Barnkob, Mads Jakob Herring Jensen, and Henrik Bruus. A numerical study of microparticle acoustophoresis driven by acoustic radiation forces and streaming-induced drag forces. *Lab on a Chip*, 12(22):4617–4627, 2012.
- [68] Marburg. *Computational Acoustics of Noise Propagation in Fluids - Finite and Boundary Methods*. Springer, 2008.
- [69] GV Blessing. Ultrasonic measurements of titanium elasticity and attenuation in welds and plate. 1982.
- [70] Daniel J O’Brien, Patrick T Mather, and Scott R White. Viscoelastic properties of an epoxy resin during cure. *Journal of composite materials*, 35(10):883–904, 2001.
- [71] R Hölzle. Physik der polymere. *Forschungszentrum Jülich*, 1991.
- [72] Michael Rubinstein, Ralph H Colby, et al. *Polymer physics*, volume 23. Oxford university press New York, 2003.
- [73] Gert R Strobl and Gert R Strobl. *The physics of polymers*, volume 2. Springer, 1997.
- [74] Karl Küpfmüller. *Einführung in die theoretische Elektrotechnik*. Springer-Verlag, 2013.
- [75] Walter Frei. Model translational motion with the deformed mesh interfaces. *Comsol blog*, 2015.
- [76] Jon D Koch, Joachim Gronki, and Ronald K Hanson. Measurements of near-uv absorption spectra of acetone and 3-pentanone at high temperatures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109(11):2037–2044, 2008.
- [77] Thermo Fisher Scientific. *Diodenarray-Detektoren VH-D10*, 2017.
- [78] RT Chartier and Margaret E Greenslade. Initial investigation of the wavelength dependence of optical properties measured with a new multi-pass aerosol extinction differential optical absorption spectrometer (ae-doas). *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(4):709–721, 2012.

- [79] PD Dr Thomas G Mayerhöfer, Andrei V Pipa, and Jürgen Popp. Beer's law-why integrated absorbance depends linearly on concentration. *ChemPhysChem*, 20(21):2748, 2019.

Danksagung

Nachdem ich nun die finalen Sätze des Ausblicks meiner Arbeit soeben zu Ende geschrieben habe, erinnere ich mich direkt an die vielen Menschen, die in unterschiedlichster Art und Weise dazu beigetragen haben. Dieser letzte Abschnitt ist nun all diesen Menschen gewidmet.

Das erste herzliche Dankeschön ist an meinen Doktorvater Professor Dr. Achim Wixforth gerichtet. Seit ich als Bachelorand am Institut für Experimentalphysik I begonnen habe, bist Du mir immer mit einer lockeren und aufgeschlossenen Art auf Augenhöhe begegnet. Danke für die vielen wertvollen Gespräche auf fachlicher und privater Ebene und Danke für Deine Unterstützungen. Ein weiterer Dank geht an Prof. Dr. Helmut Karl für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Mein nächstes „Dankeschön“ geht an meine Kooperationspartner Dr. Christoph Strobl und Dr. Erik Baigar. Beim zweiten Teil der Arbeit waren auch Georg Huber und Christine Probst mit im SAW Projekt involviert. Vielen Dank an Euch alle für die erfolgreiche Zusammenarbeit. Die persönlichen Kontakte sowie die beinahe wöchentlichen Telefonkonferenzen waren stets von einem freundschaftlichen und professionellen Austausch geprägt.

Auch bei Klaus Rohm, Richard Schloderer sowie Stefan Seitz möchte ich mich ebenfalls für alles herzlich bedanken.

Mein nächster großer Dank geht an meinen direkten Chef an der Uni, Dr. Andreas Hörner. Dir danke ich auch für viele fachlich und auch auf persönlicher Ebene wertvolle Gespräche, sowie für jede Menge gesägte Substrate und diverse Bestellungen sowie nicht zuletzt für die Durchsicht meiner Arbeit, um nur einige Beispiele zu nennen.

Ein weiteres großes Dankeschön gilt meinem zuverlässigen ehrgeizigen Bacheloranden Stephan Eberle. Die Zusammenarbeit mit dir war eine wertvolle Erfahrung für mich. Ich hoffe, dass auch Du davon profitieren konntest. Auch an den Masteranden Quy Luong sei ein herzliches Danke für die erfolgreiche gemeinsame Arbeit gerichtet. An die Doktorandenkollegen in meiner Arbeitsgruppe, darunter Alexander Reiner, Matthias Küss und Joshua Winkeljann und allen weiteren Doktoranden am EP1: Danke Euch für viele viele gute Gespräche und für die nötige Abwechslung und Zerstreuung. Und nicht zuletzt will ich mich bei unserem technischen Team an der Uni, darunter Andreas Spörhase, Sidone Lieber, Olga Ustinov, Manuel Dreer und auch bei der IT mit Alexander Hupfer und Manuel Sirch herzlich bedanken.

Mein allergrößter liebevoller Dank geht an meine Familie mit meiner Frau Martina und meiner Tochter Sarah und meinen Jungs Jacob und Phillip. Auch bei meiner Mama Lisa und bei meinem Papa Herbert bedanke ich mich, dass ihr mich bei meinem eingeschlagenen Lebensweg immer voll und ganz unterstützt habt und mir die nötige Rückendeckung gegeben habt. Ohne Euch alle wäre dieser Weg so nicht möglich gewesen. Danke dafür!

Falls ich nun doch jemand vergessen haben sollte, tut mir das leid. Aber ich bedanke mich natürlich auch bei Dir bzw. Euch!