

Streulichtuntersuchungen zum kritischen Verhalten flüssiger ternärer Mischungen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat)

vorgelegt der

Mathematisch-naturwissenschaftlich-technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Chem. Olaf Müller
geb. am 03. Februar 1970 in Weißenfels

Gutachterin/Gutachter:

1. Prof. Dr. J. Winkelmann (Halle)
2. Prof. Dr. D. Woermann (Köln)
3. Prof. Dr. R. Folk (Linz)

Halle (Saale), den 26.10.2001

urn:nbn:de:gbv:3-000003715

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003715>]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Theoretischer Teil	9
2.1	Theorie der Kritischen Phänomene	9
2.1.1	Das Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht	9
2.1.2	Ordnungsparameter	12
2.1.3	Statische Skalenhypothese und Universalität	13
2.1.4	Dynamische Skalenhypothese	17
2.1.5	Ternäre Systeme	19
2.1.6	Renormierung kritischer Exponenten	20
2.1.7	Pseudospinodalkonzept	24
2.2	Grundlagen der Streulichtmessung	26
2.2.1	Statische Lichtstreuung	26
2.2.2	Dynamische Lichtstreuung	29
3	Experimenteller Teil	32
3.1	Chemikalien und Geräte	32
3.1.1	Vorbereitung der Chemikalien	32
3.1.2	Reinigung der Glasgeräte	32
3.2	Probenpräparation	33
3.2.1	Herstellung der Mischungen	33
3.2.2	Befüllen der Ampullen	33
3.2.3	Bestimmung der Entmischungstemperaturen	34
3.2.4	Ermittlung der kritischen Mischungen	35
3.3	Bestimmung ergänzender Größen	35
3.3.1	Phasengleichgewicht	35
3.3.2	Brechungsindex	36
3.3.3	Dichtemessungen	36
3.4	Streulichtmessungen	37
3.4.1	Apparativer Aufbau	37

3.4.2	Justage-Kontrolle der Streulichtanlage	38
3.4.3	Durchführung der Streulichtmessungen	39
3.5	Viskositätsmessung	43
4	Auswertung	46
4.1	Streulichtmessungen	46
4.1.1	Ermittlung von Korrelationslänge und osmotischer Suszeptibilität	46
4.1.2	Asymptote der Korrelationsfunktion	49
4.1.3	Ermittlung des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten	50
4.2	Viskositätsmessungen	54
4.2.1	Hydrodynamischer Bereich	55
4.2.2	Nahe-kritischer Bereich	56
4.2.3	Hydrodynamische Korrelationslängen	57
5	Ergebnisse und Diskussion	60
5.1	Phasendiagramme	60
5.2	Einfache Potenzgesetze	61
5.2.1	Effektive statische kritische Exponenten	61
5.2.2	Effektive dynamische kritische Exponenten	68
5.3	Reihenentwicklungen	74
5.3.1	WEGNER-Expansion (Entwicklung um ϵ)	75
5.3.2	Abstands-Renormierung (Entwicklung um ϵ und x_{tol})	76
5.4	Nicht-kritische Mischungen	86
6	Zusammenfassung	93
A	Anhang	97
A.1	Substanzen und Proben	97
A.2	Phasendiagramme	99
A.3	Ergebnisse der Anpassungen	101

1 Einleitung

In der chemischen Industrie spielen thermische Methoden der Stofftrennung seit jeher eine herausragende Rolle. Gerade die Entwicklung neuer Produkte kann erst dann als abgeschlossen betrachtet werden, wenn neben dem eigentlichen chemischen Herstellungsverfahren auch die Abtrennung und Reinigung des Produkts sowie die Entsorgung der Abprodukte technologisch gelöst sind. Hierbei ist gerade die Effizienz der Trenn- und Reinigungsverfahren ein entscheidender Kostenfaktor. Eine besondere Verschärfung erfährt diese Problematik mit der in den letzten Jahren forcierten Entwicklung biotechnologischer Verfahren. Hier sind die Produkte oft besonders empfindlich gegenüber höheren Temperaturen und Drücken. Daher sind besonders schonende Trennmethoden in zunehmenden Maße erforderlich.

Im Vergleich zur destillativen Stofftrennung gehört die Flüssig-Flüssig-Extraktion zu diesen schonenderen Methoden. Reichte es in der Vergangenheit oftmals aus, die Extraktion überhaupt zu bewerkstelligen, wird in zunehmenden Maße Wert auf eine Optimierung der Prozesse gelegt. Es besteht deshalb erhöhter Bedarf nach Informationen und Modellen, die der Beschreibung der Extraktion sowohl auf thermodynamischen als auch molekularem Niveau dienen. Grundsätzlich gliedert sich der Extraktionsprozeß molekular in mehrere Elementarschritte: Zunächst muß der Wertstoff durch Diffusion zur Phasengrenzschicht transportiert werden, diese muß durchdrungen werden (Penetration) und letztlich wird der entstandene Konzentrationsgradient in der zweiten Phase durch Diffusion ausgeglichen. Neben dem eigentlichen Stoffübergang in eine andere Phase sind also in beiden Phasen Diffusionsprozesse beteiligt.

Für die technologische Optimierung des Extraktionsverfahrens sind zunächst präzise Informationen über die Lage des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts im Phasenraum erforderlich. Auf der Basis der klassischen Thermodynamik wurden eine Reihe von leistungsfähigen Methoden zur Berechnung der Gleichgewichte entwickelt. Insbesondere für die Vorhersage der Mischungskonzentrationen und -temperaturen ternärer Systeme auf der Basis von binären oder Reinstoff-Daten wurden Verfahren wie die NRTL-Methode oder UNIFAC mit Erfolg angewandt. All diese, auf Modellen der freien Mischungsenthalpie beruhenden Methoden versagen in der Regel in einem recht großen Bereich um das kritische Zustandsgebiet. Betrachtet man z.B. die Entmischungstemperaturen binärer oder ternärer Systeme, werden diese regelmäßig zu groß berechnet. Auch die Berechnung anderer, abgeleiteter thermodynamische Größen läßt in der Nähe der kritischen Entmischung zu wünschen übrig. Zudem ist für die Entwicklung von Trennverfahren nicht nur die Lage des Gleichgewichts von Interesse, sondern vor allem die Geschwindigkeit, mit der dieses erreicht wird. Die Modellierung von Transportprozessen bereitet derzeit besondere Schwierigkeiten. Zwar gibt es z.B. für die Scherviskosität flüssiger Mischungen Vorhersagemodelle auf der Basis der NRTL-Methode, jedoch treten hier die gleichen Mängel, wie bei der Berechnung der Phasengleichgewichte auf. Die realistische Beschreibung von Diffusionsprozessen hingegen ist bei ternären Systemen selbst im hydrodynamischen Be-

reich noch nicht gelöst. Zu diesem Thema werden im Augenblick von mehreren Arbeitsgruppen große Anstrengungen unternommen.

Bei allen Versuchen die für die Extraktion relevanten physikalisch-chemischen Größen über einen ausreichend großen Zustandsraum einheitlich zu beschreiben, birgt immer wieder der nahe-kritische Bereich besondere Komplikationen. Andererseits existieren für die kritischen Phänomene gut ausgearbeitete theoretische Konzepte und eine überwältigend große Anzahl experimenteller Befunde.

Tatsächlich wurde der Erforschung des kritischen Verhaltens statischer und dynamischer Variablen in Systemen mit Flüssig-Flüssig-Entmischung in den vergangenen Jahrzehnten große Aufmerksamkeit gewidmet. Dabei erwiesen sich Erkenntnisse aus der Untersuchung des Ferromagnetismus als äußerst hilfreich. Mit der Formulierung des Spingitter-Modells durch ISING [45] wurden bereits 1925 die bis heute gültigen theoretischen Grundlagen für die Behandlung einer Klasse von Systemen beim Phasenübergang gelegt, zu der auch die flüssigen Mischungen zählen. Die Entwicklung der statischen Skalenhypothese durch WIDOM 1965 [88] und des daraus abgeleiteten Konzepts der Universalität kritischer Phänomene durch KADANOFF [50] lieferte 1966 die Begründung für das seit langem beobachtete asymptotische Verhalten physikalischer Größen beim kritischen Phasenübergang und deren Beschreibung mit Potenzgesetzen. Ferner trat die enge Verwandtschaft von Phasenübergängen ganz unterschiedlicher physikalischer Systeme offen zu Tage. Eine verallgemeinerte Betrachtung von Phasenübergängen als Symmetriebrechung wurde nun möglich. Die experimentelle Bestätigung der Universalität kritischer Phänomene war bis von wenigen Jahren noch Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Während ONSAGER bereits 1942, ausgehend vom zweidimensionalen ISING-Modell, dessen kritische Exponenten analytisch berechnete [59], gelang die dreidimensionale Lösung erst mit der Entwicklung der Renormierungsgruppentheorie durch WILSON 1971 [90][89].

Ausgehend von den Arbeiten VAN HOVE [44] zur theoretischen Erklärung des „critical slowing down“ wurde die Skalenhypothese durch FERRELL, HALPERIN und HOHENBERG [82] auf dynamische Größen erweitert, wodurch auch für Diffusion, Viskosität etc. in der Nähe eines kritischen Punktes universelles Verhalten begründet werden konnte. Mit der Modenkopplungstheorie [27][33][52] und der dynamischen Renormierungsgruppentheorie ist es schließlich möglich, auch die dynamischen kritischen Exponenten zu berechnen. Aktuelle Arbeiten beschäftigen sich in zunehmenden Maße mit dem Übergang vom klassischen thermodynamischen zum kritischen Zustandsgebiet mit Hilfe von „crossover“-Funktionen, was für die praktische Nutzung der Erkenntnisse zum kritischen Verhalten von großer Bedeutung ist. An der Erweiterung der klassischen G^E -Modelle und Zustandsgleichungen um Skalenterme wurde in jüngster Zeit intensiv gearbeitet [81]. SENGERS et al. berichteten z.B. über eine Modifikation der CARNAHAN-STARLING-DESANTIS-Zustandsgleichung, mit deren Hilfe das universelle Verhalten thermodynamischer Größen beschrieben werden kann [66]. Auf dem Gebiet der kritischen Dynamik wird mit Hilfe des Renormierungsgruppen-Formalismus verstärkt an der Entwicklung nicht asymptotischer „crossover“-Funktionen für Transportgrößen gearbeitet [35][36].

Die Auswirkungen der kritischen Fluktuationen auf nicht kritische Konzentrations-Bereiche wurde u.a. durch das Pseudospinodal-Konzept nach CHU und SCHOENES untersucht [21]. Es erlaubt die Beschreibung nicht kritischer Größen in einer Umgebung um den kritischen Punkt mit Hilfe modifizierter Potenzgesetze sowie die Extrapolation der Spinodaltemperatur binärer Mischungen.

Viele Aussagen der genannten theoretischen Konzepte konnten z.T. mit beeindruckender Präzision experimentell an binären Mischungen bestätigt werden. Dabei spielten vor allem statische (SLS) und dynamische (DLS) Streulichtmessungen eine herausragende Rolle. Sie stellen seit den sechziger Jahren eine Standardmethode dar, die es erlaubt, mit relativ geringem Zeitaufwand eine simultane Bestimmung von Korrelationslänge, osmotischer Suszeptibilität und wechselseitigen Diffusionskoeffizient zu realisieren [18][8]. Mit Beginn der Untersuchungen zu dieser Arbeit stellte sich jedoch heraus, daß über das Verhalten ternärer oder höherkomponentiger flüssiger Systeme entlang der Koexistenzkurven und vor allem im kritischen Bereich vergleichsweise wenig bekannt ist. Andererseits sind gerade diese Mischungen, wie eingangs erwähnt, von technischem Interesse für Extraktionsprozesse.

Immerhin gibt es seit 1968 ein von FISHER vorgeschlagenes Konzept zur Beschreibung kritischer Systeme mit „versteckten“ Variablen, dessen Ergebnis eine Renormierung kritischer Exponenten zu größeren Werten ist [29]. Allerdings sollten diese Exponenten nur schwer nachweisbar sein, da die Renormierung nur selten vollständig ist [30]. Die renormierten Exponenten stellten demnach einen Grenzfall dar. Auf experimentellem Gebiet gibt es im Vergleich zur Vielzahl binärer Untersuchungen, äußerst wenige Ergebnisse aus Messungen mit ternären flüssigen Mischungen.

Erste Untersuchungen zur statischen Lichtstreuung an einer ternären kritischen Mischung von Brombenzen + Ethanol + Wasser wurden 1969 von BAK und GOLDBURG durchgeführt [6]. Es konnte die Gültigkeit statischer Skalengesetze festgestellt werden. Allerdings zeigten sich deutlich größere kritische Exponenten für die Suszeptibilität und die Korrelationslänge, als mit dem dreidimensionalen ISING-Gitter und der Renormierung zu erwarten waren. Das System Chloroform + Ethanol + Wasser ist 1974 von CHU und LIN intensiv an einem kritischen Punkt untersucht worden [19][20]. Auch die hier ermittelten statischen kritischen Exponenten waren erheblich größer als die nach FISHER berechneten. Die Messungen von ROUCH, TARTIGLIA und CHEN am System Benzen + Wasser + Ethanol führten 1982 zum gleichen Ergebnis [76]. Die mit der Auswirkung „versteckter“ Variabler verbundene Renormierung kritischer Exponenten war auch bei ternären Mikroemulsionen erwartet wurden. Tatsächlich fanden ASCHAUER und BEYSENS bei der Auswertung von Licht- und Neutronenstreuexperimenten jedoch ein ISING-ähnliches Verhalten mit den Exponenten binärer Mischungen vor [4]. In neuerer Zeit wird das Verhalten ternärer Mischungen auch im Zusammenhang mit „crossover“-Effekten in wässrigen Elektrolytlösungen diskutiert. Eine Mischung von 3-Methylpyridin + Wasser + Natriumbromid zeigte in einer Untersuchung von SENGERS et al. eine Vergrößerung des kritischen Exponenten der osmotischen Suszeptibilität bei zunehmender Konzentration an

Natriumbromid. Nach Erreichen eines Maximums bei geringen Konzentrationen erfolgte die Verringerung des Exponenten auf Werte des Mean-Field-Modells [46]. Der Einfluß der FISHER-Renormierung ist bei derartigen Systemen offenbar zu vernachlässigen.

Insgesamt besteht also eine gewisse Diskrepanz zwischen den Aussagen der Exponenten-Renormierung und den Ergebnissen der wenigen Messungen im kritischen Bereich ternärer niedermolekularer Mischungen. Allen bisherigen Messung gemein ist die Tatsache, daß stets einzelne, isolierte Punkte kritischer Zusammensetzung vermessen wurden. Der Einfluß eines neuen Freiheitsgrades durch Zugabe einer dritten Komponente auf das kritische Verhalten des Systems konnte so nicht hinreichend untersucht werden. Es zeigte sich, daß umfangreiche systematische Messungen kritischer Eigenschaften in einem größeren Zustandsbereich ternärer flüssiger Systeme notwendig sind.

Hier soll die vorliegende Arbeit zur Untersuchung des kritischen Verhalten ternärer Mischungen ansetzen. Im Rahmen einer Diplomarbeit wurden die bereits erwähnten Ergebnisse statischer Streulichtmessungen an einer Mischung Systems Anilin + Cyclohexan + p-Xylen verifiziert [54] und auch für den kritischen Exponenten des Diffusionskoeffizienten die gleiche Problematik festgestellt [55]. Für systematische Untersuchung des Einflusses der dritten Komponente auf das kritische Verhalten ternärer niedermolekularer Mischungen wird statt eines einzelnen ternären kritischen Mischungspunktes, eine kritische Mischungslinie mit Hilfe der statischen und dynamischen Lichtstreuung vermessen. Ergänzend dazu werden Viskositätsmessungen im gleichen Zustandsgebiet durchgeführt. Die aus diesen Messungen resultierenden, temperaturabhängigen Korrelationslängen kritischer Fluktuationen, osmotischen Suszeptibilitäten, wechselseitigen Diffusionskoeffizienten und Viskositäten sind auf ihr asymptotisches Verhalten bei Annäherung an die kritische Temperatur zu untersuchen. Aus der Skalenhypothese folgen für diese Größen einfache Potenzgesetze. Die Anwendbarkeit dieser Gesetze ist zu prüfen. Die daraus resultierenden effektiven kritischen Exponenten sind in Abhängigkeit vom Gehalt der dritten Komponente zu ermitteln und mit denen der Exponenten-Renormierung zu vergleichen. Es ist festzustellen, in wie weit die für binäre Systeme experimentell bestätigte Skalenhypothese auf ternäre flüssige Mischungen übertragbar ist. Dazu werden die aus der Skalenhypothese folgenden universellen Skalengesetze auf ihre Gültigkeit getestet.

Es soll festgestellt werden, ob ternäre Systeme bei zunehmender Entfernung vom binären Grenzsystem in eine andere Universalitätsklasse übergehen oder ob eine Beschreibung mit Hilfe höherer Temperaturterme innerhalb des ISING-Modells möglich ist. Dazu werden Potenzreihen unter Einbeziehung höherer Temperatur- und Konzentrationsterme auf ihre Anwendbarkeit unter Beibehaltung der kritischen Exponenten des dreidimensionalen ISING-Modells geprüft.

Bei Untersuchungen nicht-kritischer binärer Mischungen konnte das Pseudospinodalkonzept trotz theoretischer Mängel erfolgreich zur Anwendung gebracht werden. Auf Basis von Streulicht-Untersuchungen ternären Mischungen ist zu prüfen, in wie weit sich dieses Konzept auf ternäre Systeme übertragen läßt.

Als Gegenstand der Untersuchungen wurde das System *N,N*-Dimethylformamid + *n*-Heptan + Toluol (im folgenden mit DHT abgekürzt) ausgewählt. Dafür sprach die bekanntermaßen nahezu symmetrische Mischungslücke des Systems und die Existenz von Meßdaten und Modellierungsergebnissen zur Lage der Mischungslücke sowohl im ternären als auch im binären Grenzsystem DMF + Heptan. Außerdem ist DHT ein bedeutsames Modellsystem für die Extraktion von BTX-Aromaten in der Erdölverarbeitung und damit aus verfahrenstechnischer Sicht von Interesse.

2 Theoretischer Teil

2.1 Theorie der Kritischen Phänomene

2.1.1 Das Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht

Phasenübergänge, gleich welcher Art, sind dadurch gekennzeichnet, daß beim Überschreiten (oder Unterschreiten) einer bestimmten Temperatur die Symmetrie des Systems spontan gebrochen wird. In flüssigen Mischungen mit begrenzter Mischbarkeit der darin enthaltenen Komponenten kommt es zur Bildung einer Mischungslücke. Im einfachsten Fall stehen dort zwei konjugierten Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht. Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik ist die freie Energie¹ F ein Maß für die Stabilität einer Mischung. Ist die Hyperfläche der freien Energie konvex gegenüber ihren Variablen, so ist die Mischung stabil, anderenfalls enthält die Fläche $F(T, V, N)$ eine Falte und es kommt zur Entmischung des Systems. Das konvexe Verhalten der freien Energie wird durch deren zweite Ableitungen beschrieben [41][74]:

- Thermische Stabilität: $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V < 0$
- Mechanische Stabilität: $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T < 0$
- Dynamische Stabilität: $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{T,V} > 0$

Abb.1 skizziert für eine binäre Mischung die dynamische Stabilitätsbedingung. Für alle Molenbrüche außerhalb des Abschnitts zwischen den Wendepunkten B und C (Spinodale) ist die Stabilitätsbedingung erfüllt. Die aus der Konstruktion der Doppeltangente resultierenden Punkte A und D stellen den Gleichgewichtszustand der koexistierenden Phasen mit den Molenbrüchen x' und x'' dar (Binodale). Hier gilt für alle Komponenten i der Mischung die Gleichgewichtsbedingung $\mu_i' = \mu_i''$, wobei μ_i das chemische Potential der Komponente i kennzeichnet.

Nähert sich das System durch Zugabe einer weiteren Komponente oder Erhöhung der Temperatur dem kritischen Punkt, fallen sowohl die Punkte B und C als auch die Punkte A und D auf einen einzigen Punkt zusammen. Daher erfüllt ein System im kritischen Zustand sowohl die Stabilitätsbedingung als auch die Gleichgewichtsbedingung.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten einer ternären Mischung entlang einer kritischen Mischungslinie untersucht. Da hier ein weiterer Freiheitsgrad, die Konzentration

¹Freie Energie $F = U - TS$ für isochoren Phasenübergang (dies trifft für die vorgestellten Messungen zu), unter isobaren Bedingungen ist F durch die GIBBSsche freie Enthalpie $G = H - TS$ zu ersetzen.

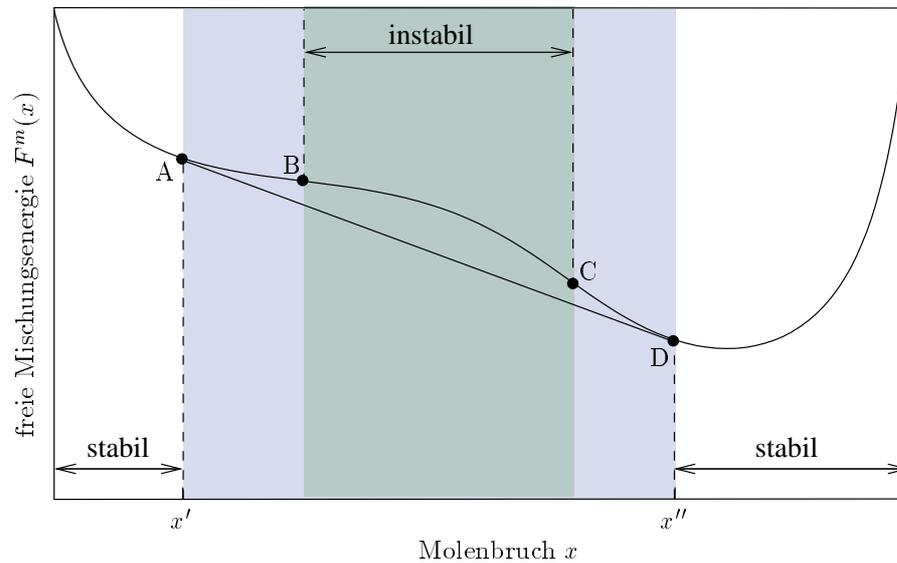


Abbildung 1: Isobarer-isothermer Schnitt durch den Zustandsraum der freien Mischungsenergie $F^m(P, T, x)$. Zwei Komponenten bilden eine Mischungslücke, deren korrespondierende Phasen haben die Zusammensetzung x' und x'' .

der dritten Komponente existiert, ist die Stabilitätsbedingung bezüglich Diffusion zu erweitern [63]:

$$L_0 = \det F = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_1^2} \right)_{x_2} & \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_2} \right) \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2 \partial x_1} \right) & \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2} \right)_{x_1} \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

wobei für die dritte Komponente die Bedingung $x_3 = 1 - x_1 - x_2$ gilt. Die Entwicklung der Determinante ergibt

$$L_0 = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_1^2} \right)_{x_2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2} \right)_{x_1} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_2} \right)^2 = 0.$$

Zum anderen muß für alle Mischungen entlang der kritischen Linie auch die *Bedingung für den kritischen Punkt*

$$K_0 = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial L_0}{\partial x_1} \right)_{x_2} & \left(\frac{\partial L_0}{\partial x_2} \right) \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2 \partial x_1} \right) & \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2} \right)_{x_1} \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

erfüllt sein, da die Stabilitäts- und die Gleichgewichtsfäche auf eine einzige Linie zusammenfallen. Wiederum ist die Determinante aufzulösen, woraus sich die Bedingung für einen kritischen Punkt ergibt:

$$K_0 = \left(\frac{\partial L_0}{\partial x_1} \right)_{x_2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2} \right)_{x_1} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_2} \right) \left(\frac{\partial L_0}{\partial x_2} \right)_{x_1} = 0.$$

Die Freie Energie $F(x_1, x_2, T)$ einer ternären Mischung ergibt sich als Summe aus den Beiträgen der reinen Komponenten F^* , des regulären Mischungsanteils F^R und der Exzeßenergie F^E ,

$$F(x_1, x_2, T) = \sum_{i=1}^3 x_i \mu_i^* + RT \sum_{i=1}^3 x_i \ln x_i + F^E. \quad (3)$$

Während die ersten beiden Terme im allgemeinen konstant bzw. in ihrem Verlauf gegenüber x_3 bekannt sind, müssen für die Konzentrationsabhängigkeit der Exzeßenergie in aller Regel Annahmen gemacht werden. Da im Rahmen dieser Arbeit lediglich der Verlauf der kritischen Linie richtig wiedergegeben werden soll, findet das einfachste Modell, der PORTER-Ansatz, Verwendung [5]:

$$F^E = \sum_{i \neq j}^3 A_{ij} x_i x_j = A_{12} x_1 x_2 + A_{23} x_2 (1 - x_1 - x_2) + A_{31} (1 - x_1 - x_2) x_1$$

Hierin werden die Konstanten A_{ij} aus den Zusammensetzungen der korrespondierenden Phasen gewonnen. So ist es auch prinzipiell möglich, aus dem Verlauf der Mischungslücke des binären Grenzsystems Rückschlüsse auf die kritische Linie des ternären Systems zu ziehen.

$$A_{ij} = \frac{\ln(\phi_i/\phi_j)}{2(x'_i - x''_i)} \quad \text{mit} \quad \phi_i = \frac{x'_i}{x''_i}$$

Im vorliegenden Fall jedoch sind neun Punkte entlang der kritischen Mischungslinie des ternären Systems DMF+Heptan+Toluen bekannt. Es sollen hier keine Vorhersagen über das ternäre Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht getroffen werden. Somit stellen die Größen A_{ij} lediglich anpassbarer Parameter dar, die es erlauben, den Verlauf der kritischen Linie aus den Meßdaten zu modellieren.

Unter Berücksichtigung von Gl.(3) erhält die Stabilitätsbedingung Gl.(1) für das ternäre System folgende konkrete Form:

$$L_0 = \left[RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{1 - x_1 - x_2} \right) - 2A_{31} \right] \left[RT \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{1 - x_1 - x_2} \right) - 2A_{23} \right] - \left(\frac{RT}{1 - x_1 - x_2} + A_{12} - A_{23} - A_{31} \right)^2 = 0 \quad (4)$$

Analog dazu ist die kritischer Bedingung aus Gl.(2) als

$$\begin{aligned}
 K_0 &= \frac{RTab}{c} = 0 \quad \text{mit :} \\
 a &= x_2 (A_{23} + A_{12} - A_{31}) - RT \\
 b &= RT(2x_1x_2^2A_{12} - 2x_1x_2^2A_{31} - 2RTx_2 - 4A_{31}x_1^2x_2 + \\
 &\quad + 4A_{31}x_1x_2 - 2A_{31}x_1^3 + RT - RTx_1 + 4A_{31}^2) \\
 c &= x_2^3 - x_3^2x_1
 \end{aligned} \tag{5}$$

zu schreiben. Da auf der kritischen Linie beide Bedingungen erfüllt sein müssen, ergibt sich hier ein nichtlineares Gleichungssystem, dessen Lösung zur Modellierung der vermessenen kritischen Linie dient.

[?]ie oben dargestellten thermodynamischen Stabilitätsbetrachtungen ermöglichen lediglich Aussagen über die Lage und den Verlauf der kritischen Linie. Die Form der thermodynamischen Potentiale und abgeleiteter Größen bei Annäherung an diese Linie und deren universelles Verhalten ist dadurch nicht zugänglich. Desweiteren wird die Stabilitätskurve wegen des PORTER-Ansatzes stets symmetrisch zu Konzentration berechnet. Das für die Messungen verwendete System ist jedoch leicht assymetrisch. Daher haben die Parameter der Exzeßenergie außerhalb einer Interpolation der ermittelten kritischen Punkte keine Bedeutung.

2.1.2 Ordnungsparameter

Im Rahmen der Theorie kritischer Phänomene wird der Übergang von der homogenen Mischphase zum heterogenen, entmischten System korrespondierender Phasen als Symmetriebrechung betrachtet. In einem solchen System läßt sich ein Ordnungsparameter σ definieren, der in der geordneten Phase einen endlichen Wert aufweist, während er in der ungeordneten Phase bedeutungslos ist. Im Rahmen dieser Symmetriebetrachtung ist eine flüssige Mischung am Phasenübergang völlig isomorph mit einem ferromagnetischen System in der Nähe der Entmagnetisierung. Tabelle 1 illustriert dies für einige physikalische Größen. Im Falle des Flüssig-Flüssig-Phasenübergangs ist die Konzentrationsdifferenz der korrespondierenden Phasen $\Delta x = x' - x''$ ein solcher Parameter. Für das im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte ternäre System ist es naheliegend, die Konzentrationsdifferenz einer binären Komponente, also z.B

$$\sigma = |x_{\text{DMF}} - x_{\text{DMF,c}}|$$

als Ordnungsparameter zu identifizieren. Dies ist nicht unproblematisch, da die Richtung von σ durch die Neigung der Konnoden im ternären System nicht konstant ist. Es wurde daher bei der Auswahl des Systems auf eine möglichst symmetrische Mischungslücke Wert gelegt.

Der Ordnungsparameter ist mit einem korrespondierenden Feld h gekoppelt, das mit der Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu = \mu' - \mu''$ identifiziert werden kann. Ein derartiges System hat ein thermodynamisches Potential (freie Energie) $F = F_0(T, h)$ das mit dem Ordnungsparameter σ in folgendem Zusammenhang steht:

$$\sigma = \sigma_o(T, h) = - \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_T. \quad (6)$$

Aus den Stabilitätsbedingungen für den kritischen Punkt geht hervor, daß der kritische Phasenübergang bei $h = \mu' - \mu'' = 0$ und $T = T_c$ erfolgt. Entlang der Koexistenzlinie ist die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters durch ein Potenzgesetz

$$\sigma = B_0 \epsilon^\beta \quad \text{mit} \quad \epsilon = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (7)$$

zu beschreiben. Hierin ist B_0 eine systemabhängige kritische Amplitude, während β einen universellen kritischen Exponenten darstellt. Universalität heißt in diesem Zusammenhang, daß bei geeigneter Wahl des Ordnungsparameters alle Systeme der selben Universalitätsklasse den selben Exponenten aufweisen.

2.1.3 Statische Skalenhypothese und Universalität

Homogene Funktionen In der Nähe eines kritischen Punktes setzen sich thermodynamische Funktionen aus einem regulären (klassischen) und einem singulären (kritischen) Anteil zusammen. Über die Form des regulären Anteils gibt die klassische Thermodynamik u.U. mit Hilfe von Molekularfeldtheorien (z.B. der VAN-DER-WAALS-Zustandsgleichung) Auskunft. Ausgangspunkt für die Beschreibung von Phasenübergängen sind die im vorigen Abschnitt dargestellten Stabilitäts- und Gleichgewichtskriterien. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind jedoch vor allem die singulären Anteile thermodynamischer und struktureller Größen von Interesse. Diese kritischen Größen entziehen sich im Allgemeinen der Beschreibung mit klassischen Zustandsgleichungen und weisen am kritischen Punkt eine Asymptote auf.

Mit der 1965 von WIDOM [88] beschriebenen *Skalenhypothese* wurde jedoch die Form der möglichen Funktionen stark eingeschränkt. Aus der Singularität, die verschiedene Meßgrößen in der Nähe kritischer Punkte zeigten, folgerte WIDOM empirisch, daß es sich beim kritischen Anteil dieser Größen um *verallgemeinerte homogene Funktionen*² ihrer Variablen handeln müsse. Ist z.B. der singuläre Teil der freien Energie F_s eine Funktion der reduzierten Temperatur ϵ , so gilt:

$$F_s(\lambda\epsilon) = g(\lambda)F_s(\epsilon) \quad \text{mit} \quad \epsilon = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (8)$$

²Zu Definition und Eigenschaften homogener Funktionen: siehe [11]

Tabelle 1: Physikalische Parameter analoger Bedeutung in binären Flüssigkeiten und ferromagnetischen Festkörpern nahe der Phasenübergangstemperatur (Symmetriebrechung). Übernommen aus M.E. FISHER, *Lecture notes in physics* [31].

	binäre flüssige Mischung	Ferromagnet
Fixpunkt	Kritischer Mischungspunkt	CURIE-Punkt
Dichte-Variable	$x_1 = - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mu} \right)_{T,p}$ Konzentration	$M = - \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial H} \right)_{T,p}$ Magnetisierung
Feld-Variable	$\mu_1^* = \mu_1 - \mu_{1,c}$ Diff. d. chem. Potentiale	$H = \left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_{T,p}$ Magnetisches Feld
Ordnungsparameter	$\sigma = x_1 - x_{1,c} $	M
Ordnungsfeld	$\frac{\mu^* - \mu^*(x_{1,c}, T)}{RT_c}$	H
Suszeptibilität	$\chi_T = RT \left(\frac{\partial x_1}{\partial \mu} \right)_{T,p}$	$\chi_M = RT \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T,p}$

Wird die Variable ϵ durch den Parameter λ skaliert, so skaliert die Funktion von ϵ mit einer Funktion von λ . Ist λ wiederum eine Funktion einer mit μ skalierten Variablen, folgt wegen Gl.(8)

$$F_s(\lambda(\mu\epsilon)) = g(\lambda)g(\mu)F_s(\epsilon) = g(\lambda\mu)F_s(\epsilon).$$

Nur ein einziger Funktionstyp kann die daraus folgende Beziehung $g(\lambda)g(\mu) = g(\lambda\mu)$ erfüllen: g muß eine *Potenzfunktion sein*. Gl.(8) lautet also nunmehr

$$F_s(\lambda\epsilon) = \lambda^a F_s(\epsilon)$$

mit dem Homogenitätsgrad a . Da sowohl die Differentiale als auch die Integrale homogener Funktionen wiederum homogene Funktionen sind, haben alle aus der freien Energie abgeleiteten thermodynamischen Funktionen der Temperatur die Form von Potenzgesetzen.

In Verallgemeinerung des Konzepts der homogenen Funktion ergibt sich für Funktionen mehrerer Variablen, z.B. für die freie Energie in Abhängigkeit von reduzierter Temperatur und Ordnungsparameter σ :

$$F_s(\lambda^a \epsilon, \lambda^b \sigma) = \lambda F_s(\epsilon, \sigma) \quad (9)$$

Mit Hilfe der statischen Skalenhypothese ist es möglich, die Universalität der statischen kritischen Exponenten und deren Beziehungen untereinander zu erklären. Ist die Skalierung λ wiederum eine Funktion vom Ordnungsparameter, kann dieser mit einer Potenz von $\lambda^b(\epsilon) = 1/\sigma$ skalieren. Damit läßt sich eine neue Variable $x = \epsilon/(\sigma^{a/b})$ definieren. Der singuläre Teil der freien Energie hängt dann nur noch von dieser *einen Variablen* x ab:

$$\frac{F_s(\epsilon, \sigma)}{\sigma^{1/b}} = F_s(x, 1) \quad (10)$$

Dabei ist $F_s(x, 1) = \psi(x)$ die universelle statische Skalenfunktion. Das heißt, für alle kritischen Systeme sollte Gl.(10) identische Ergebnisse liefern.

Wenngleich die statische Skalenhypothese keinerlei Aussagen über die konkrete Form der Skalenfunktion $\psi(x)$ oder die Werte der Exponenten a und b macht, begründet sie dennoch die Anwendung von Potenzgesetzen und die Universalität der Skalenfunktion. Da zur Beschreibung der freien Energie lediglich zwei statische Exponenten benötigt werden, lassen sich für alle abgeleiteten Größen Exponenten definieren, zwischen denen universelle Beziehungen existieren. Für den Ordnungsparameter gilt demnach:

$$\sigma(T, h) = \frac{\partial F(T, h)}{\partial h} = \lambda^{b-1} \sigma(\lambda^a T, \lambda^b h).$$

Zur Beschreibung des Ordnungsparameters sind also zwei Exponenten notwendig, die jeweils einen Pfad bei $h = 0$ und bei $\epsilon = 0$ beschreiben:

$$\beta = \frac{1-b}{a} \quad \text{bzw.} \quad \delta = \frac{b}{1-b}.$$

Analog zum Ordnungsparameter lassen sich auch alle anderen thermodynamischen Größen als homogene Funktion schreiben. Beispielsweise läßt sich die Suszeptibilität in ihrer skalierten Form

$$\chi(T, h) = \lambda^{2b-1} \chi(\lambda^a T, \lambda^b h)$$

ausdrücken. Dies führt zu einem neuen kritischen Exponenten $\gamma = (2b-1)/a$. Auf Grund der thermodynamischer Beziehungen zwischen den Größen und der Tatsache, daß die Skaliform der freien Energie nur zwei Exponenten beinhaltet, sind die einzelnen Exponenten durch Skalengesetze

$$\begin{aligned} 2 - \alpha &= \beta(\delta + 1) \\ 2 - \alpha &= \gamma + 2\beta \\ 2 - \alpha &= \nu d \\ (2 - \eta)\nu &= \gamma \end{aligned}$$

miteinander verbunden, deren universeller Charakter sich über alle bisher untersuchten Systeme, auch verschiedener Universalitätsklassen erstreckt.

Zunächst ist die Skalenhypothese nur ein mathematisches Konstrukt. Allerdings konnte sie 1966 von KADANOFF mit einer strukturellen Analyse von Blockspin-Transformationen am ISING-Modell untermauert werden [50].

Durch die Skalenhypothese wurde eine verallgemeinerte Behandlung kritischer Systeme möglich. Das Verhalten solcher Systeme hängt nur von deren geometrischen Eigenschaften ab. Es ist in hohem Maße unabhängig von konkreten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen.

Das Spingittermodell Das von ISING 1925 [45] formulierte Spingittermodell besteht aus einem dreidimensionalen ($d = 3$) Gitter in dem N Spins angeordnet sind. In binären Mischungen sind diese Spins $s = \pm 1$ mit den Komponenten der Mischung zu identifizieren. Unter Anwesenheit eines Feldes h besteht die Energie F_σ einer Konfiguration σ des Gitters

$$F_\sigma = -h \sum_{i=1}^N s_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \quad (11)$$

aus dem Anteil, den die Wechselwirkung der Spins mit dem Feld beitragen und einem Kopplungsbeitrag der Spins untereinander, der nur die Wechselwirkung der nächsten Nachbarn berücksichtigt. Dabei ist die Spinkopplungskonstante $J \sim T$ ein zur Temperatur proportionaler Parameter. In der Nähe eines kritischen Punktes werden die lokalen Details der Wechselwirkungen „herausgemittelt“. Daher lassen sich die Einzelspins zusammenfassen, wobei die dadurch entstehenden Blockspins das System ebenso beschreiben. Während der Blockspin-Transformation werden die Einzel-Spins nach und nach zu Block-Spins zusammengefaßt, womit sich deren Anzahl N' nach der Zusammenfassung

$$N' = \frac{N}{\xi^d}$$

aus der Länge ξ der zusammengefassten Gitterbereiche ergibt. Die Energie des Gitters mit der Konfiguration der zusammengefassten Spins τ ergibt sich analog zu Gl.(11):

$$F'_\tau = -h' \sum_{k=1}^{N'} s_k - J' \sum_{\langle k,l \rangle} s_k s_l \quad (12)$$

wobei sich neue Werte für das Feld $h \rightarrow h'$ und die Kopplungskonstante $J \rightarrow J'$ ergeben. Da J eine zur Temperatur proportionale Größe ist, läßt sich die reduzierte Temperatur mit $\epsilon = (J - J_c)/J_c$ definieren. Die Zustandssumme des Systems ist nun durch Summation

über alle möglichen Konfigurationen zugänglich. Da sowohl die Energien der Einzelspin-Systems in der Zustandssumme

$$Q_N(h, \epsilon) = \sum_{s_i} e^{-F(s_i)} = e^{-Nf(h, \epsilon)} \quad (13)$$

als auch die der zusammengefassten Spins

$$Q_{N'}(h', \epsilon') = \sum_{s_k} e^{-F'(s_k)} = e^{-N'f(h', \epsilon')} \quad (14)$$

ein und dasselbe System beschreiben, verändert sich die freie Energie des Einzelteilchens f durch die Zusammenfassung nicht. Das System ist also invariant gegenüber Maßstabs-Änderungen. Deshalb ergibt die Kombination der Gleichungen (13) und (14) zwangsläufig:

$$\begin{aligned} Nf(h, \epsilon) &= N'f(h', \epsilon') \\ \Rightarrow f(h, \epsilon) &= \frac{1}{\xi^d} f(h', \epsilon'). \end{aligned} \quad (15)$$

Diese Gleichung beschreibt die Änderung der freien Energie eines Teilchens nach einem Zusammenfassungs-Schritt, wenn dessen freie Energie vor diesem Schritt bekannt ist. An dieser Stelle wird bereits ein Schwachpunkt sichtbar: Es wird vorausgesetzt, daß die Summation über alle direkten Nachbar-Wechselwirkungen durch die Zusammenfassung unbeeinflusst bleibt. Tatsächlich wächst jedoch die Reichweite der Wechselwirkungen und damit die Kopplungskonstante $J(\epsilon)$ bei jedem Zusammenfassungs-Schritt.

Wird nun die Homogenitätsbedingung analog zu Gl.(9) auf die freie Energie der Einzelteilchen angewandt, so ist zu schreiben:

$$f(h, \epsilon) = \frac{1}{\lambda} \cdot f(\lambda^a h, \lambda^b \epsilon) \quad (16)$$

Diese Bedingung schränkt die Form möglicher Zustandsgleichungen stark ein und ist die Ursache für Homogenität des singulären Anteils all jener thermodynamischer Größen, die sich aus der freien Energie F ableiten lassen. In detaillierterer Form bildet die Blockspint-Transformation im ISING-Gitter den Ausgangspunkt für den Renormierungsgruppen-Algorithmus, der letztlich die Berechnung der kritischen Exponenten ermöglicht. Eine detaillierte Beschreibung dieses Algorithmus sowie die analytischen Lösungen des ein- und zweidimensionalen ISING-Problems findet sich u.a. in [16][77] und [7].

2.1.4 Dynamische Skalenhypothese

Die Skalierung eines Systems über eine Längenskala, zieht i.a. auch eine Skalierung über die Zeit nach sich. Experimentell wurde diese Auffassung durch das in der Nähe kritischer

Punkte immer wieder beobachtete *critical slowing down* gestützt. Darunter ist die extreme Verlangsamung aller Transportprozesse in flüssigen Systemen bei Annäherung an einen kritischen Punkt zu verstehen. Als Ursache dafür wird das Wachstum der Korrelationslängen gesehen. Daher ist die statische Skalenhypothese 1967 durch FERRELL, HALPERIN und HOHENBERG durch Anwendung auf die dynamischen Größen zur *dynamischen Skalenhypothese* ausgebaut worden.

Ausgangspunkt waren die Arbeiten VAN HOVES, der die Verlangsamung der Transportprozesse in nahe-kritischen Phasen auf eine Divergenz der Relaxationszeit des Ordnungsparameters zurückführte, und diese mit der Korrelationslänge gemäß $\tau \sim \xi^z$ in Verbindung brachte [44]. Da die Formulierung der dynamischer Skalenhypothese recht aufwendig und in [43] detailliert dargestellt ist, sollen an dieser Stelle nur die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Aussagen diskutiert werden:

Ausgangspunkt der dynamischen Skalenhypothese ist die inverse Relaxationszeit (Linienbreite) Γ der Autokorrelationsfunktion des Ordnungsparameters, im vorliegenden Fall der Konzentrationsdifferenz parallel zu den Konnoden des Systems. In Analogie zur statischen Skalenhypothese ist Γ eine verallgemeinerte homogene Funktion des Wellenvektors q und der reziproken Korrelationslänge kritischer Fluktuationen ξ^{-1} :

$$\Gamma = f(q, \xi^{-1}) \quad \text{mit} \quad f(\lambda q, \lambda \xi^{-1}) = \lambda^z f(q, \xi^{-1})$$

wobei λ wiederum eine zunächst beliebige Zahl und z der Homogenitätsgrad ist. Mit einer konkreten Formulierung von $\lambda = q^{-1}$ nimmt der Ausdruck für die Linienbreite eine skalierte Form an:

$$\Gamma = q^z \Omega(q\xi) \quad \text{mit} \quad \Omega(q\xi) = f(1, (q\xi)^{-1}).$$

Die Größe $\Omega(q\xi)$ ist die dynamische Skalenfunktion in Abhängigkeit von der dynamischen SkalenvARIABLEN. Auch die dynamische Viskosität η ist mit der Korrelationslänge über ein Potenzgesetz verknüpft:

$$\eta \sim \xi^{z_\eta} \tag{17}$$

wobei $z_\eta = 0.065$ einen universellen Exponenten darstellt. Viskositätsmessungen im kritischen Bereich binärer Mischungen ergaben zumeist einen etwas geringeren Wert z.B. in [24] von $z_\eta \approx 0.033$. Bezüglich der dynamischen SkalenvARIABLEN $x = q\xi$ zeigt die dynamische Skalenfunktion ein asymptotisches Verhalten

$$\lim_{x \rightarrow 0} \Omega(x) = K_0 x^{-(1+z_\eta)} \quad \text{und} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \Omega(x) = K_\infty$$

Außerdem sind die kritischen Exponenten z und z_η durch die universelle Skalenbeziehungen $z = 3 + z_\eta$ miteinander verbunden.

Die dynamische Skalenhypothese liefert den formalen Anlaß für die Anwendung von Potenzgesetzen bei der Untersuchung von Transportgrößen in der Nähe der kritischen Phasentrennung. Wie schon bei der statischen Skalenhypothese kann hieraus keine Aussage

Tabelle 2: Mit Hilfe der Renormierungsgruppentheorie berechnete kritische Exponenten statischer (nach ZINN-JUSTIN [39]) und dynamischer Variablen (nach BURSTYN/SENGERS [13]).

Variable		krit.Exponent	
statisch	Ordnungsparameter	σ	$\beta = 0.33$
	osmot. Suszeptibilität	$\chi_T(T)$	$\gamma = 1.24$
	Korrelationslänge	$\xi(T)$	$\nu = 0.63$
	Strukturfaktor	$S(q)$	$\eta^* = 0.056$
	isoch. Wärmekapazität	$c_v(T)$	$\alpha = 0.11$
dynamisch	Linienbreite	$\Gamma(q)$	$z = 3.054$
	Viskosität	$\eta(T)$	$z_\eta = 0.054$
	Diffusionskoeffizient	$D_m(T)$	$\nu^* = 0.67$

über die Form der Skalenfunktion $\Omega(q\xi)$ oder die konkreten Werte für die kritischen Exponenten z und z_η abgeleitet werden. Diese ist der Modenkopplungs- bzw. dynamischen Renormierungsgruppentheorie vorbehalten. Die daraus folgenden Werte für die dynamischen kritischen Exponenten sind zusammen mit den statischen Exponenten in Tab.2 zusammengefasst, sofern sie für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind.

2.1.5 Ternäre Systeme

Alle bisherigen Betrachtungen zum kritischen Verhalten flüssiger Mischungen gelten zweifelsfrei für binäre Systeme und wurden auch für diese formuliert. Insbesondere das der Renormierungsgruppentheorie zu Grunde liegende ISING-Modell ist als Spin-Gitter auf nur zwei mögliche Zustände (binär) beschränkt. Damit ist das Verhalten ternärer flüssiger Mischung im Bereich der kritischen Entmischung offensichtlich nicht zu beschreiben. Ausgehend von der Zahl möglicher Zustände pro Gitterplatz ist zur Beschreibung eines ternären Systems einem POTTS-Modell [70] mit drei unterscheidbaren Spins der Vorzug zu geben [22]. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn die nahe-kritischen Fluktuationen tatsächlich in alle Richtungen des Konzentrationsraumes erfolgen.

Monte-Carlo-Simulationen von PFENNIG et al. zeigen jedoch eine Korrelation der Wahrscheinlichkeit einer Fluktuation mit der Richtung der Konnoden im heterogenen Mischungsgebiet [69]. Die Fläche $F(x_1, x_2)$ der freien Energie erfährt im ternären System bei Anwesenheit einer Mischungslücke auch im homogenen Gebiet eine charakteristische Krümmung. Diese ist parallel zu den Konnoden der Mischungslücke offenbar geringer

ausgeprägt. Da eine Fluktuation der Konzentration eine räumlich und zeitlich begrenzte Erhöhung der freien Energie zur Folge hat, wird die Richtung der geringsten Krümmung bevorzugt. Die Arbeiten von PFENNIG et al. zeigen, daß diese Bevorzugung in der Nähe des kritischen Mischungspunktes am deutlichsten hervortritt, während der Effekt an den Rändern des isothermen Phasendiagramms verschwindet. Dies legt nahe, daß auch ein Modell für ternäre kritische Mischungen vorzugsweise zwei Zustände realisiert.

2.1.6 Renormierung kritischer Exponenten

Auf Grund der im vorigen Abschnitt diskutierten Erkenntnisse läßt sich der grundlegende Formalismus aufrechterhalten, behandelt man die dritte Komponente lediglich als Störung (im folgenden „Verunreinigung“ genannt) des binären Systems. Eine solche Theorie wurde bereits von M.E. FISHER [29][32] beschrieben. Es wird davon ausgegangen, daß die freie Energie des durch eine dritte Komponente „verunreinigten“ binären Systems gemäß $F = F(T, h, h_3)$ vom „idealen“ binären System (siehe Abschn. 2.1.2) abgeleitet werden kann. Dabei ist h_3 das korrespondierende Feld, das mit der „Verunreinigung“ der Konzentration x_3 koppelt, so daß analog zu Gl.(6) gilt:

$$x_3 = - \left(\frac{\partial F}{\partial h_3} \right)_{T,h} . \quad (18)$$

Bezüglich der dritten Komponente ist das System thermodynamisch stabil wenn gilt:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_3^2} \right)_{T,h} \leq 0$$

Das korrespondierende Feld h_3 ist im Falle einer einzigen Verunreinigung mit dem chemischen Potential der dritten Komponente μ_3 zu identifizieren. Eine wichtige Annahme des beschriebenen Renormierungskonzeptes ist, daß sich der grundlegende Mechanismus des kritischen Phasenübergangs durch eine Störung nicht ändert, wenn das Störfeld nur schwach mit dem Ordnungsparameter koppelt.

Der Phasenübergang des „verunreinigten“ Systems verhält sich also „ideal“, solange das chemische Potential der dritten Komponente während des Übergangs konstant bleibt.

Um die Exponenten des Ising-Modells zu beobachten, muß eine Messung also auf einem Pfad $(\partial h_3 / \partial T) = 0$ erfolgen. Diese Bedingung ist nur bei $x_3 = 0$ erfüllt. Sobald eine dritte Komponente zugegen ist, muß die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials dieser Komponente berücksichtigt werden. Praktisch alle Messungen erfolgen bei konstantem x_3 und variabler Temperatur, wie es in Abb.2 schematisch dargestellt ist. Der experimentelle thermodynamische Pfad ist daher auf den Pfad $h_3 = \text{const.}$ ($T \rightarrow T_c$) zu renormieren.

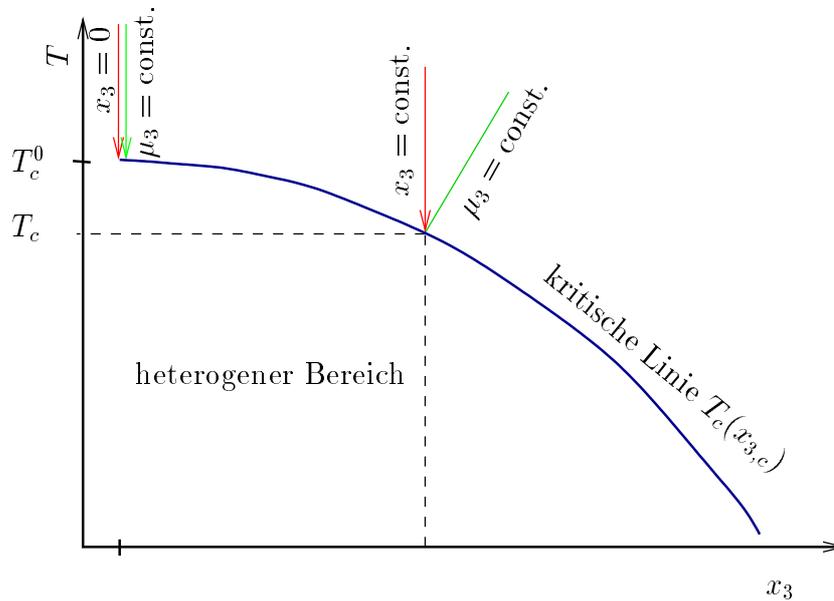


Abbildung 2: Erreichen des kritischen Mischungspunktes auf dem experimentellen Pfad konstanter Konzentration und auf dem Pfad konstanten chemischen Potentials im ternären System und im binären Grenzsystem ($x_3 = 0$).

Die freie Energie läßt sich nun als Summe aus einem regulären Beitrag F_R und einem singulären Teil schreiben, bei dem sowohl die Temperatur $T \rightarrow T^*$ als auch das Feld $h \rightarrow h^*$ so ausgelenkt sind, daß die Bedingung $(\partial h_3 / \partial T) = 0$ erfüllt ist:

$$F = F_0 [T^*(T, h, h_3), h^*(T, h, h_3)] + F_R(T, h, h_3) \quad (19)$$

Nach wie vor findet der Phasenübergang bei $h = 0$ statt. Da die Entropie die erste Ableitung der freien Energie nach der Temperatur ist, folgt für ein System mit den beschriebenen Annahmen:

$$S(T, 0, h_3) = S_0(T^*, 0) \left(\frac{\partial T^*}{\partial T} \right)_{0, h_3} - \frac{\partial F_R(T, 0, h_3)}{\partial T}.$$

Die Ursache für die Änderung des Feldes h_3 ist darin zu suchen, daß für die Konzentration der Verunreinigung beim Phasenübergang zusätzliche Bedingungen gelten. Deshalb ist auch x_3 keine unabhängige Systemvariable:

$$x_3 = X(T, h, h_3),$$

wobei X eine *nicht singuläre Funktion ihrer Variablen* darstellt. Im Falle eines kritischen Phasenübergangs beschreibt X die kritische Linie des Systems. Die konkrete Form dieser Funktion wurde in Abschnitt 2.1.1 mit Hilfe von Stabilitätsbetrachtungen diskutiert.

Die Konzentration der Verunreinigung kann als Ableitung der freien Energie nach dem korrespondierenden Feld Gl.(18) dargestellt werden. Damit läßt sich die Konzentration der Verunreinigung gemäß Gl.(19) formal ebenfalls mit einem singulären und einem regulären Anteil:

$$x_3(T, 0, h_3) = \left(\frac{\partial F_0(T^*, 0, h_3)}{\partial h_3} \right) - \frac{\partial F_R(T, 0, h_3)}{\partial h_3}$$

beschreiben. Der singuläre Anteil enthält explizit die Abhängigkeit der „ausgelenkten“ Temperaturachse vom Feld der Verunreinigung:

$$x_3(T, 0, h_3) = S_0(T^*, 0) \left(\frac{\partial T^*}{\partial h_3} \right)_{T, h=0} - \frac{\partial F_R(T, 0, h_3)}{\partial h_3}$$

Als Grenzfall muß die kritische Temperatur des verunreinigten Systems bei $x_3 \rightarrow 0$ die binäre kritische Temperatur erreichen. Damit läßt sich die Form der Funktion X auch aus Sicht einer Störung des binären Systems angeben:

$$X(T, 0, h_3) + \frac{\partial F_R(T, 0, h_3)}{\partial h_3} = S_0 [T^*(T, 0, h_3), 0] \left(\frac{\partial T^*}{\partial h_3} \right). \quad (20)$$

Wenn F_R und X nicht singuläre Funktionen sind, kann die darin enthaltene Entropie S_0 der „Verunreinigung“ als Potenzreihe entwickelt werden. Dazu werden die Abstände zum kritischen Punkt für das Feld $\Delta h_3 = h_3 - h_{3,c}$ und die Temperatur $\Delta T = T - T_c$ definiert. Die Entwicklung wird nach dem ersten Glied abgebrochen:

$$X(T, 0, h_3) + \frac{\partial F_R(T, 0, h_3)}{\partial h_3} = X_c + \left(\frac{\partial F_R}{\partial h_3} \right)_c + \Delta x_3 + d_1 \Delta h_3 + d_2 \Delta T \quad (21)$$

wobei Δx_3 eine Auslenkung der Verunreinigungs-Konzentration von deren kritischem Wert darstellt. Ebenso wie die Konzentration der Verunreinigung, ist die dadurch hervorgerufene Änderung der kritischen Temperatur $\Delta T^* = T^*(T, 0, h_3) - T_{c,bin}$ in einer Reihe zu entwickeln:

$$\Delta T^* = a_1 \Delta h_3 + a_2 \Delta T + \frac{1}{2} b_1 \Delta h_3^2 + b_2 \Delta h_3 \Delta T + \frac{1}{2} \Delta T^2 \quad (22)$$

wobei hier nach dem zweiten Glied abgebrochen werden kann. Nun können die Gleichungen (21) und (22) dazu verwendet werden, den Anstieg der kritischen Linie bezüglich des Feldes h_3 der „Verunreinigung“ zu ermitteln, was zu

$$\left(\frac{\partial T^*}{\partial h_3} \right)_{T, h=0} = a_1 + \frac{b_1}{a_1} \Delta T^* + \left[b_2 - \left(\frac{b_1 a_2}{a_1} \right) \right] \Delta T$$

führt. Während der Annäherung an die kritische Temperatur ist die Entropie des Systems als Reihe in ΔT^* zu entwickeln. Wegen der Anomalie der spezifischen Wärmekapazität tritt hier deren kritischer Exponent $\alpha = 0.11$ auf:

$$S_0(T^*, 0) = S_{c,\text{bin}} + A (\Delta T^*)^{1-\alpha} + B \Delta T^*$$

Werden diese drei Reihenentwicklungen in die Gl.(20) eingefügt und die Terme höherer Ordnung vernachlässigt, ist unter Berücksichtigung der Zusammenfassungen

$$f = f_1^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad \text{sowie} \quad e = \frac{e_1 f_1^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}}{1-\alpha}$$

eine Beziehung für den tatsächlichen Abstand des Systems vom Phasenübergang ableitbar:

$$\Delta T^* = f \Delta T^{\frac{1}{1-\alpha}} \left[1 - e \Delta T^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \right] \quad (23)$$

Die darin enthaltenen Koeffizienten f_1 und e_1 resultieren aus den diskutierten Reihenentwicklungen Gl.(21) bzw. (22) und haben die Form:

$$e_1 = \frac{(a_1^2 B + S_{c,\text{bin}} b_1 - d_1)}{a_1^2 A} \quad \text{und} \quad f_1 = \frac{[a_1 d_2 - a_2 d_1 - S_{c,\text{bin}} (a_1 b_2 - a_2 b_1)]}{a_1^2 A}$$

Als Ergebnis dieser Analyse stellt Gl.(23) eine Art Abstandsnormierung dar. Sie ermöglicht, ausgehend vom gemessenen Abstand der Systemtemperatur von T_c , den tatsächlichen Abstand zum Phasenübergang festzustellen. Es zeigt sich, daß ein „verunreinigtes“ System „langsamer“ die Phasentrennung erreicht als ein binäres System. So läßt sich z.B. für den Ordnungsparameter σ das Potenzgesetz Gl.(7) mit dem „realen“ Abstand von der kritischen Temperatur formulieren

$$\sigma(T) = B_0 |\Delta T^*|^\beta,$$

wobei bei Berücksichtigung des ersten Terms des renormierten Temperatur-Abstands aus Gl.(23) zu schreiben ist:

$$\sigma(T) = B_0 |\Delta T| \frac{\beta}{1-\alpha}.$$

Die Analyse führt also zur Renormierung der kritischen Exponenten. Bei Hinzunahme höherer Terme ist die Beschreibung des Abstands vom kritischen Punkt über die Exponenten-Renormierung hinaus zugänglich. Als Ursache wird allein die Entropie-Änderung bei Zugabe einer dritten Komponente verantwortlich gemacht. Dieses sehr einfache Modell berücksichtigt jedoch nicht die konkrete Form der kritischen Linie auf der Binodalfäche ternärer Mischungen. Obgleich der von FISHER beschriebene Störungsansatz in vielerlei Hinsicht beschränkt ist, dient er im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Beschreibung ternärer kritischer Phasenübergänge. Der Anwendungsbereich des Modells soll am Beispiel des Systems DHT entlang einer kritischen Linie untersucht werden.

Die Form der kritischen Linie wird in einem erweiterten Modell nach SENGERS et al. bei der Definition eines renormierten Abstandsparmeters explizit berücksichtigt. Danach läßt sich der Zusammenhang zwischen der reduzierten Temperatur entlang des experimentellen Pfades $\epsilon = \Delta T/T_c$ und jener entlang des theoretisch korrekten Pfades $\epsilon^* = \Delta T^*/T_c^*$ mit

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_2} \cong \left(\frac{\epsilon^*}{\epsilon_2} \right)^{1-\alpha} \left[1 + \left(\frac{\epsilon^*}{\epsilon_2} \right)^\alpha \right] \quad (24)$$

beschreiben [3][17]. In diesem nicht analytischen Ausdruck ist die sogenannte charakteristische Temperatur ϵ_2 von der Konzentration der dritten Komponente und dem Anstieg der kritischen Linie abhängig [73]:

$$\epsilon_2 = \left[A_0 x_3 (1 - x_3) \left(\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dx_3} \right)^2 \right]^{\frac{1}{\alpha}},$$

wobei A_0 die kritische Amplitude der Wärmekapazität darstellt. Wenn die Konzentration der dritten Komponente gering bleibt oder die Binodalfäche sehr flach verläuft, nimmt die charakteristische Temperatur einen sehr kleinen Wert an. Der Unterschied zwischen beiden Pfaden spielt dann keine Rolle. Anderenfalls ist im Grenzfall sehr großer ϵ_2 eine Pfadenormierung der Form

$$\epsilon^* = \epsilon_2 \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_2} \right)^{\frac{1}{1-\alpha}}$$

zu berücksichtigen, welche signifikant zur Singularität beiträgt. Mit einer Abstandsnormierung nach Gl.(24) kann möglicherweise eine detailliertere Beschreibung kritischer Größen in ternären Systemen gelingen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte diese Möglichkeit jedoch nicht mehr geprüft werden.

2.1.7 Pseudospinodalkonzept

Der Einfluß kritischer Singularitäten erstreckt sich häufig über recht große Bereiche des Zustandsraumes flüssiger Mischungen. So ist beispielsweise das isobare Phasendiagramm des binären Systems Anilin + Cyclohexan durch eine außergewöhnlich starke Abflachung der Entmischungskurve um den kritischen Punkt gekennzeichnet. Dessen Einfluß ist etwa im Bereich von $x_A = 0.4 \dots 0.6$ in der Kurvenform sichtbar [23][1][54]. Auch das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte System zeigt diese Abflachung der binären Mischungslücke Heptan + DMF, wie aus Abb. A-2 deutlich wird.

Durch das von CHU und SCHOENES formulierte Pseudospinodalkonzept [21] wird die Beschreibung thermodynamischer Variablen ermöglicht, wenn sich der experimentelle Pfad der nicht kritischen Entmischung nähert. Es basiert auf der empirischen Annahme,

daß die Singularität kritischer Größen eine Eigenschaft der Stabilitätskurve, der Spinodalen ist. Demzufolge sollte ein System das sich durch Temperaturverringern der Spinodalen nähert, analog zum Verhalten am kritischen Punkt mit einem Potenzgesetz, z.B.:

$$\sigma(T) \sim \left(\frac{|T - T_s|}{T_s} \right)^\beta$$

zu beschreiben sein. Im Gegensatz zur kritischen Mischung wird die Singularität bei T_s jedoch nicht erreicht, da bereits bei höherer Temperatur die Entmischung an der Gleichgewichtskurve erfolgt. CHU und SCHOENES fanden bei nicht kritischen Mischungen von Isobuttersäure + Wasser die vom ISING-Modell bekannten Werte der Exponenten γ und ν^* .

Gegenüber anderen Ansätzen z.B. parametrischen Zustandsgleichungen (restricted linear model nach SCHOFIELD [80] und JOSEPHSON [48]) hat das Pseudospinodalkonzept den Nachteil, im Widerspruch zur Skalenhypothese zu stehen. Deutlich wird dies anhand der Volumenverhältnisse der koexistierenden Phasen unterhalb der Phasentrennungstemperatur T_p . Diese zeigen eine asymmetrische Fluktuation von x_2 um die Gleichgewichtskonzentration an, was zu einem inhomogenen Wachstum der Korrelationsbereiche führt.

Ungeachtet dessen haben Untersuchungen an verschiedenen binären nicht-kritischen Mischungen ergeben, daß der Temperaturverlauf unterschiedlicher Größen mit Potenzgesetzen im Sinne des Pseudospinodalkonzeptes sehr gut zu beschreiben ist. Die hier gefundenen Exponenten sind jedoch tendenziell kleiner als die der kritischen Mischungen [23][78]. Wegen der theoretischen Mängel des Konzeptes kann die Lage der Singularität nur als „Pseudo-Spinodaltemperatur“ $T_s = T_{ps}$ gekennzeichnet werden. Sie kann je nach untersuchter Größe variieren, ist jedoch stets niedriger als die Phasentrennungstemperatur T_p .³

³Dies gilt, sofern es sich um eine nach unten geöffnete Mischungslücke handelt, also die Umgebung eines oberen kritischen Mischungspunktes betrachtet wird.

2.2 Grundlagen der Streulichtmessung

2.2.1 Statische Lichtstreuung

Bei der statischen Lichtstreuung wird die Winkelabhängigkeit der Streuintensität gemessen, um daraus Informationen über die Größe der Konzentrations- bzw. Dichtefluktuationen zu erhalten. Die Messwerte werden nach einer Auftragung von ORNSTEIN, ZERNIKE und DEBYE (OZD-Plot) ausgewertet. Als Ergebnis dieser Auswertung erhält man die Korrelationslänge (bei kritischen Mischungen) bzw. die Partikelgröße (bei Polymeren etc.) sowie die osmotische Suszeptibilität (bei Mischungen) bzw. die isotherme Kompressibilität (bei reinen Flüssigkeiten).

Ursache des beobachteten Streulichts mit der Intensität I_s sind lokale Fluktuationen der Dielektrizitätskonstante ϵ des Streumediums

$$I_s(q) = A \cdot \sin^2(\Phi) \langle |\delta\epsilon(q, 0)|^2 \rangle, \quad (25)$$

wobei der Impulsübertragsvektor q mit dem Streuwinkel θ , der Wellenlänge λ und dem Brechungsindex n_D wie folgt definiert ist

$$q = 4\pi \frac{n_D}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (26)$$

Thermodynamischer Zusammenhang

Um die Streuintensität in Abhängigkeit von den gesuchten thermodynamischen Größen zu formulieren, ist es notwendig, eine Beziehung zwischen den Fluktuationen der Dielektrizitätskonstante und den Fluktuationen der thermodynamischen Variablen herzustellen. Normalerweise betrachtet man Druck (p), Temperatur (T) und Konzentration (c) in einem lokalen Gleichgewicht:

$$\delta\epsilon(q, 0) = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial p}\right)_{T,c} \delta p(q) + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)_{p,c} \delta T(q) + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial c}\right)_{p,T} \delta c(q) \quad (27)$$

Dabei bezeichnen $\delta p(q)$ u.s.w. die jeweiligen Fouriertransformierten der Fluktuationen der thermodynamischen Größen. Wenn man die Ensemblemittelwerte der Quadrate der Größen T , p und c bildet, so kann man feststellen, daß die Kreuzterme der Form $\langle \delta T \delta p \rangle$, $\langle \delta c \delta T \rangle$... von Null verschieden sind. Das heißt, diese Variablen sind nicht statistisch unabhängig. Um die daraus folgenden Schwierigkeiten zu umgehen wurde von MOUNTAIN und DEUTCH [57] ein äquivalenter Variablensatz T , Ψ , c eingeführt, wobei Ψ folgendermaßen definiert ist:

$$\Psi = T - \left(\frac{\langle T \rangle \alpha}{C_p \langle \rho \rangle} \right) \quad (28)$$

Der Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und thermodynamischen Größen lautet also nunmehr:

$$\delta\epsilon(q, 0) = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\Psi}\right)_{T,c} \delta\Psi(q) + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)_{\Psi,c} \delta T(q) + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial c}\right)_{\Psi,T} \delta c(q) \quad (29)$$

Wird diese Gleichung quadriert und die Ensemblemittelwerte gebildet, erhält man folgenden Zusammenhang:

$$\langle |\delta\epsilon(q)|^2 \rangle = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial p}\right)_{\Psi,c}^2 \langle |\delta p(q)|^2 \rangle + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\Psi}\right)_{T,c}^2 \langle |\delta\Psi(q)|^2 \rangle + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial c}\right)_{p,T}^2 \langle |\delta c(q)|^2 \rangle \quad (30)$$

In binären flüssigen Mischungen sind unter den gegebenen Meßbedingungen sowohl die lokalen Druckschwankungen als auch die Schwankungen der Temperatur ziemlich klein. Sie können daher gegenüber den wesentlich größeren Konzentrationsfluktuationen vernachlässigt werden. Die Gleichung läßt sich also vereinfachen:

$$\langle |\delta\epsilon(q)|^2 \rangle = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial c}\right)_{p,T}^2 \langle |\delta c(q)|^2 \rangle \quad (31)$$

Setzt man dieses Ergebnis in Gl.25 ein, kann man aus den Konzentrationsfluktuationen die Streuintensität berechnen:

$$I_s(q) = A \sin^2(\Phi) \cdot \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial c}\right)_{p,T}^2 \langle |\delta c(q)|^2 \rangle \quad (32)$$

Damit wurde der Zusammenhang zwischen der thermodynamischen Ursache der Lichtstreuung und der elektrodynamischen Wirkung - der gemessenen Intensität - hergestellt.

ORNSTEIN-ZERNIKE-Korrelationsfunktion

Der in Gl.32 auftretende Ausdruck $\langle |\delta c(q)|^2 \rangle$ wird statischer Strukturfaktor $S(q)$ genannt. Um ihn näher zu bestimmen, wird die räumliche Autokorrelationsfunktion (AKF) der Konzentrationsfluktuationen $G(\mathfrak{R}, \mathfrak{R}^\bullet) = \langle \delta c(\mathfrak{R}) \delta c(\mathfrak{R}^\bullet) \rangle$ benötigt. Sie beschreibt die Stärke der Korrelation zweier Teilchen an den Orten \mathfrak{R} und \mathfrak{R}^\bullet . Der Strukturfaktor wird als räumliche Fouriertransformierte der Raum-AKF geschrieben:

$$S(q) = \langle |\delta c(q)|^2 \rangle = \int_V d^3r \int_V d^3\mathfrak{R} e^{iq(\mathfrak{R}-\mathfrak{R}^\bullet)} \langle \delta c(\mathfrak{R}) \delta c(\mathfrak{R}^\bullet) \rangle \quad (33)$$

Das zweifache Integral ergibt sich, weil zwar über den selben Raum aber von zwei unterschiedlichen Zentren \mathfrak{R} und \mathfrak{R}^\bullet ausgehend integriert werden muß. Deren Abstand beträgt $R = \mathfrak{R} - \mathfrak{R}^\bullet$:

$$S(q) = \int_V d^3r \int_V d^3R e^{iqR} \langle \delta c(0) \delta c(R) \rangle \quad (34)$$

Da die Raum-AKF invariant gegenüber Translation ist, kann das zugehörige Integral durch „Verschiebung“ einer Fluktuation in den Koordinatenursprung eliminiert werden:

$$S(q) = V \cdot \int_V d^3R e^{iqR} \cdot G(R) \quad (35)$$

Im Rahmen der ORNSTEIN-ZERNIKE-Theorie [61] wird nun folgende Näherung für die AKF eingeführt:

$$G(R) \sim \frac{e^{-R/\xi}}{R} \quad (36)$$

Hier bezeichnet ξ die Korrelationslänge, die letztlich gesucht wird. Diese Beziehung setzt man in Gl.35 ein. Da der Ausdruck unter dem Integral sehr schnell gegen Null geht, wenn R anwächst, kann man durchaus über den ganzen Raum integrieren, ohne daß dies zu einem nennenswerten Fehler führen würde. Es ergibt sich danach für einen kugelförmigen Raum mit unendlichem Radius:

$$S(q) = V \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{-\infty}^\infty R^2 K e^{iqR \cos \theta} \frac{e^{-R/\xi}}{R} dR \quad (37)$$

K stellt eine zunächst unbekannte Konstante dar, die von der oben erwähnten Proportionalität herrührt. Außerdem wurde vorausgesetzt, daß die z-Achse des Koordinatensystems mit der Richtung des q -Vektors zusammenfällt. Nach Auflösung der Integrale erhält man eine einfache Gleichung:

$$S(q) = 2\pi V K \frac{\xi}{1 + q^2 \xi^2} \quad (38)$$

die den Zusammenhang zwischen Stutfaktor und Korrelationslänge beschreibt. Im nächsten Schritt muß ein Ausdruck für die Konstante K gefunden werden. Dazu nutzt man eine Formulierung für den statischen Stutfaktor, der aus der Theorie von EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI [25] hervorgeht:

$$S(q) = V c^2 k_B T \chi_T \quad (39)$$

An dieser Stelle wird als zweite gesuchte Größe die osmotische Suszeptibilität χ_T eingeführt. Die statischen Stutfaktoren in den beiden letzten Gleichungen sind identisch wenn die Wellenlänge sehr groß und damit q Null wird. Nach dem Gleichsetzen ergibt sich folgende Beziehung für die Konstante K :

$$K = \frac{k_B T c \chi_T}{2\pi \xi} \quad (40)$$

Dabei steht c für die Konzentration und es gilt $1/\chi_T = c(\partial\mu/\partial c)_{p,T}$. Setzt man diese Konstante in Gl.38 ein, so erhält man für den statischen Strukturfaktor:

$$S(q) = k_B T c^2 \frac{\chi_T}{1 + q^2 \xi^2} \quad (41)$$

Diese Gleichung ist für beliebige Werte von q und damit im gesamten Winkelbereich gültig, solange die Mehrfachstreuung vernachlässigt werden kann. Setzt man $S(q)$ als letzten Term in Gl.32 ein, so erhält man:

$$I(q) = A \sin^2 \Phi \cdot \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,T}^2 k_B T c^2 \frac{\chi_T}{1 + q^2 \xi^2} \quad (42)$$

Der Phasenwinkel Φ zwischen dem Wellenvektor der Streustrahlung und dem Einheitsvektor beträgt i.a. 90° , so daß sich die Gleichung etwas vereinfacht:

$$I(q) = A \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,T}^2 k_B T c^2 \frac{\chi_T}{1 + q^2 \xi^2} \quad (43)$$

Sie dient als Ausgangspunkt für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete OZD-Methode zur Auswertung statischer Streulichtmessungen. Die Gültigkeit von Gl.(43) wird durch eine Reihe von Näherungen eingeschränkt. Während das Weglassen von Entropie- und Druckfluktuationen im statischen Strukturfaktor für die meisten flüssigen Mischungen noch gerechtfertigt ist, muß bei der Anwendung der ORNSTEIN-ZERNIKE-Näherung für die Korrelationsfunktion im kritischen Bereich mit signifikanten Abweichungen gerechnet werden.

2.2.2 Dynamische Lichtstreuung

Für dynamische Streulichtmessungen ist neben der Winkel- auch die Frequenzabhängigkeit des Streulichts von Interesse. Die Auswertung dieser Messdaten liefert die Linienbreite der RAYLEIGH-Streuung, die in engem Zusammenhang mit der Geschwindigkeit molekularer Bewegungen, und damit dem wechselseitigen Diffusionskoeffizienten D_m steht.

Für die Frequenzabhängigkeit der Streulichtintensität wird in Gl.(25) einen Term $\langle \delta \epsilon^*(q, 0) \delta \epsilon(q, t) \rangle e^{i\omega t}$ benötigt, der die zeitlichen Fluktuationen der Dielektrizitätskonstante beschreibt. Der Zusammenhang mit den thermodynamischen Größen läßt sich aus dem statischen Fall analog zu Gl.(29) ableiten :

$$\delta \epsilon(q, t) = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_{\Psi, c} \delta p(q, t) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Psi} \right)_{p, c} \delta \Psi(q, t) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p, \Psi} \delta c(q, t) \quad (44)$$

Im Gegensatz zur Intensität lassen sich für die Beschreibung der Dynamik von Streulichtfluktuationen nicht von vornherein einzelne Beiträge ausschließen. Die Ableitung der

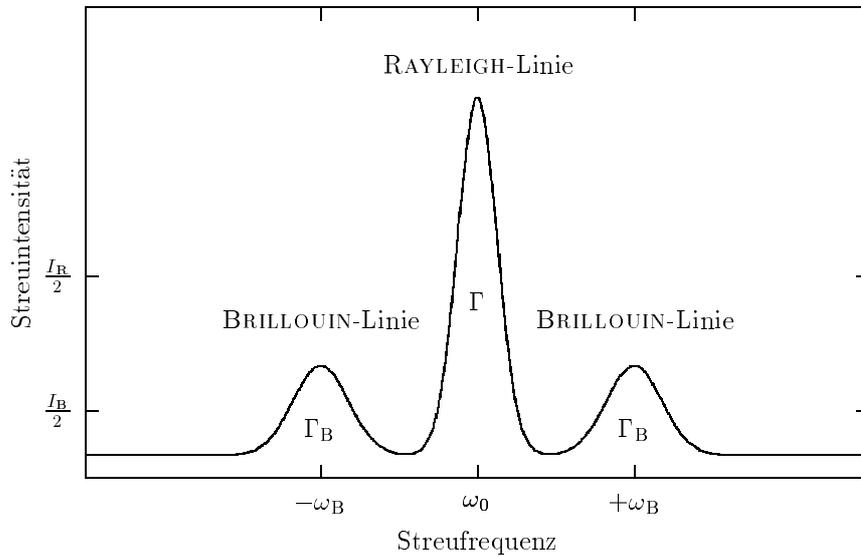


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Streulichtspektrums einer flüssigen Mischung: Die eingestrahelte Laserlinie mit der Frequenz ω_0 ist durch Diffusion verbreitert. Daneben führen Schallmoden der Frequenz $|\omega_0 - \omega_B|$ zur Ausbildung des BRILLOUIN-Dupletts.

Ausdrücke für $\delta p(q, t)$, $\delta \Psi(q, t)$ und $\delta c(q, t)$ geht von den Erhaltungssätzen der Impulskomponenten, der Energie und der Massen der Komponenten aus. Sie ist wesentlich aufwendiger zu formulieren als im statischen Fall und bei MOUNTAIN und DEUTSCH [57] sowie bei BERNE und PECORA [8] ausführlich beschrieben. Auf eine detaillierte Darstellung wird daher im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Dynamischer Strukturfaktor

Durch Bildung der Autokorrelationsfunktion der Fluktuationen der Dielektrizitätskonstante Gl.(44) und anschließende Fouriertransformation wird die Intensität ermittelt. Für die dynamischen Eigenschaften des Systems ist jedoch nur der darin enthaltene dynamische Strukturfaktor

$$S(q, \omega) = |\langle \delta c(q, \omega) \rangle|^2 = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,T}^2 S_1(q, \omega) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{c,T}^2 S_2(q, \omega) \quad (45)$$

ausschlaggebend. Diese Gleichung gibt eine Beschreibung des in Abb.3 abgebildeten Spektrums: Der erste Term bildet die RAYLEIGH-Linie, welche als Summe mehrerer Einzeltermine mit dem thermischen und dem wechselseitigen Diffusionskoeffizient verbunden ist. Der zweite Term ist den BRILLOUIN-Linien zuzuordnen. Der Abstand dieser Linien $\Delta\omega_B$ kann zur Ermittlung der Ultraschallgeschwindigkeit dienen, während aus der Halbwertsbreite Γ_B die Ultraschallabsorption zugänglich ist.

Bei konstantem Druck sind die Dichtefluktuationen des zweiten Terms in binären (und wahrscheinlich auch in ternären) flüssigen Mischungen gegenüber den Konzentrationsfluktuationen zu vernachlässigen. Desweiteren ist aus einer Vielzahl von Messungen bekannt, daß der wechselseitige Diffusionskoeffizient D_m etwa 100 mal mehr zur Streulichtintensität beiträgt als der thermische Diffusionskoeffizient D_t . Diesen Annahmen folgend kann für den dynamischen Strukturfaktor geschrieben werden:

$$S(q, \omega) = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,T} k_B T \chi_T \frac{D_m q^2}{\Delta \omega_s^2 + (D_m q^2)^2} \quad (46)$$

Hierin sind $\Delta \mu$ die Differenz der chemischen Potentiale der Komponenten und $\Delta \omega$ die Differenz zwischen Primärfrequenz des eingestrahlteten Lichtes und der Streufrequenz. Nun kann der dynamische Strukturfaktor in die Gleichung zur Berechnung der zeitlichen AKF eingesetzt werden

$$G^{(1)}(t) = \frac{C}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D_m q^2}{\Delta \omega_s + (D_m q^2)^2} e^{-i \Delta \omega_s t} d \Delta \omega_s \quad (47)$$

wobei folgende Vereinfachungen vorgenommen wurden:

$$C = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{p,T} k_B \chi_T T A$$

$$A = \frac{\pi^2 E_0^2}{\lambda^4 \epsilon_0^2 R_0^2}$$

Wird dieses Integral aufgelöst stellt eine einfache Exponentialgleichung den Zusammenhang zwischen Zeit-Autokorrelationsfunktion und Diffusionskoeffizient her:

$$G^{(1)}(t) = C e^{-D_m q^2 t} \quad (48)$$

Die AKF ist durch Photonen-Korrelatoren direkt experimentell zugänglich. Damit ist zur Ermittlung des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten lediglich eine numerische Anpassung des Datensatzes $\Gamma(q)$ an diese Gleichung notwendig.

3 Experimenteller Teil

3.1 Chemikalien und Geräte

3.1.1 Vorbereitung der Chemikalien

Für alle beschriebenen Messungen am System DHT wurden ACS⁴-zertifizierte Chemikalien der Fa. Merck (Darmstadt) verwendet. Die vom Hersteller angegebenen Spezifikationen sind in Tab.A-1 (Anhang A) aufgeführt.

Für *Heptan* und *Toluol* sind vor allem die Gehalte an Wasser problematisch, da sie wegen der großen Wärmekapazität von Wasser zu einer signifikanten Erhöhung der Entmischungstemperatur des Systems führen. Daher wurden beide Substanzen mit Calciumhydrid unter Rückfluß gekocht und anschließend unter Normaldruck und Schutzgas (Stickstoff, getrocknet) abdestilliert.

N,N-Dimethylformamid (DMF) ist hygroskopisch und zersetzt sich in Gegenwart von Luft oder Licht. Die Substanz enthält daher üblicherweise Dimethylamin, Ammoniak und Wasser in größeren Konzentrationen [67]. Dies macht eine etwas aufwendigere Aufbereitung notwendig. Ein Liter DMF wurden dazu mit 8% Wasser und 5% Benzen versetzt und zunächst unter Normaldruck destilliert. Dabei gingen die Amine, Ammoniak und Wasser als Azeotrop bei ca. 85°C über. Dem Sumpf wurde ein großer Überschuß Calciumhydrid zur Trocknung zugefügt und 2 Stunden unter Rückfluß und vermindertem Druck bei ca. 80°C gekocht. Dem schloß sich eine Feindestillation über eine Füllkörperkolonne unter weiter vermindertem Druck bei ca. 65°C an. Die Rektifikation wurde mit einem Rücklaufverhältnis von 1:5 gefahren. Dabei gelangte das Destillat direkt in eine Kühlfalle (flüssiger Stickstoff). [49][12]

Alle aufbereiteten Substanzen wurden nach mehrmaligem Sekurieren unter Stickstoff gelagert. Eine Wasseranalyse mit Hilfe der KARL-FISCHER-Titration ergab einen Gehalt von 15ppm Wasser im DMF unmittelbar nach der Präparation.

3.1.2 Reinigung der Glasgeräte

Um die zur Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse notwendige Reinheit der Mischungen zu gewährleisten, ist unbedingt die Desorption des Wassers von der Glasoberfläche zu vermeiden. Es hat sich während der Arbeiten folgende Vorgehensweise zur Behandlung der Glasgeräte bewährt:

Alle Gefäße, Spritzen und Ventile wurden zur Entfernung organischer Verunreinigungen mehrere Tage in einer Mischung aus Wasser, Natriumhydroxid und Wasserstoffperoxid belassen. Dem schloß sich eine Spülung mit Wasserdampf an, wodurch anhaftende

⁴American Chemical Society

Staubpartikel entfernt wurden. Die nunmehr staubfreien Geräte wurden zur restlosen Entfernung von Wasser ca. 8 Stunden im Vakuum-Trockenschrank bei 120°C belassen. Nach Belüften mit getrocknetem Stickstoff und Abkühlung wurden alle Kolben, Küvetten und Spritzen mit Parafilm versiegelt und bis zum Gebrauch gelagert.

3.2 Probenpräparation

3.2.1 Herstellung der Mischungen

Zur Ermittlung der kritischen Zusammensetzungen wurden Koexistenzdaten von NOWOTNA ET AL. [58] und BEUTEKAMP [9] verwendet sowie eigene gaschromatographische Analysen (siehe Abschn. 3.3.1) der koexistierenden Phasen durchgeführt. Daher war die Lage der kritischen Linie im Phasendiagramm recht genau bekannt.

Zur Herstellung der kritischen Proben wurden zunächst jeweils zwei binäre Stammisierungen angefertigt. Die Zusammensetzung dieser Stammisierungen ergab sich aus der Lage der Konnoden der Mischungslücke: Um eine kritische Mischung bei einer gewünschten Temperatur zu erhalten, wurde diese auf der kritischen Linie des Phasendiagramms aufgesucht. Die zu dieser Zusammensetzung gehörenden Konnoden (bei 25°C) wurden bis an den Rand des Phasendiagramms verlängert. Die Schnittpunkte mit dem binären Grenzsystemen kennzeichnen die Zusammensetzung der binären Stammisierungen DT und HT. Durch Kombination der Stammisierungen ließen sich eine Abfolge von 4-7 Mischungen entlang einer Konnode präparieren, deren Zusammensetzung näherungsweise der erwarteten kritischen Konzentration entsprach. Die Auswahl der kritischen Proben erfolgte daraufhin mit Hilfe der Koexistenzvolumina (siehe Abschnitt 3.2.4).

Die sechs nicht kritischen Proben wurden aus der kritischen Mischung DHT08 ($x_{\text{tol}} = 0.223$) gewonnen. Dazu wurden zu DHT08 jeweils 3 verschiedene Mengen reines DMF hinzugefügt um die Proben DHT23, 24 und 26 herzustellen. Die Heptan-reichen Proben DHT36, 37 und 38 wurden durch Zugabe der der zugehörigen binären Stammisierung Heptan+Toluen erhalten, so daß diese nicht kritischen Proben in etwa Zusammensetzungen entlang einer Konnode zu DHT08 haben. Die Entmischungstemperaturen liegen also generell niedriger als die der kritischen Mischung.

Die Einwaage der Mischungen erfolgte in 100ml-Erlenmayer-Kolben, die mit Teflonventilen versehen waren. In einer Handschuhbox gelangten die Substanzen mittels Teflonschläuchen (Innendurchmesser ca. 0.6 mm) und gasdichten Spritzen (Glas mit Teflonkolben; Fa. Hamilton) durch die Ventile hindurch in die Kolben.

3.2.2 Befüllen der Ampullen

Zur Aufnahme der Mischungen konnten keine Standard-Streulichtampullen mit Teflonstopfen verwendet werden. Um eine Langzeitstabilität der Systeme zu gewährleisten, kamen daher abschmelzbare Ampullen zum Einsatz, die aus Duran-Glasrohren (Fa. Schott)

gefertigt wurden. Diese haben eine Gesamtlänge von ca. 17cm und einen Außendurchmesser von 10mm. Der Innendurchmesser beträgt 7mm. In einer Höhe von ca. 8cm befindet sich eine Verengung, die das Abschmelzen der Ampulle vereinfacht. Am oberen Ende der Ampulle dient ein 7mm Schliffkonus der Anbringung eines Teflonventils. Das Umfüllen der Mischungen in die Ampullen erfolgte wiederum in der Handschubbox mit Hilfe von Spritzen und Teflonschläuchen. Alle verwendeten Teile und die Mischungen mußten vorher auf eine Temperatur oberhalb des Entmischungspunktes erwärmt werden, um eine Separierung der Phasen während des Umfüllens zu verhindern. Um letzte Staubpartikel aus der Ampulle fernzuhalten, war zwischen der Spritze und dem Teflonschlauch ein PTFE-Filter (Porenweite 200nm; ohne Stützgerüst; Fa. Sartorius) angebracht. Die Füllhöhe der Mischung in der Ampulle durfte 1.5cm nicht übersteigen, um auch Messungen in den korrespondierenden Phasen zu ermöglichen. Nach mehrmaligem Sekurieren wurde die Ampulle mit der eingefrorenen Mischung (Kühlmittel: flüssiger Stickstoff) zuge-schmolzen.

3.2.3 Bestimmung der Entmischungstemperaturen

Da sich die Bestimmung der Entmischungstemperaturen in der Lichtstreuanlage als schwierig erwies, wurde eine von DOBBERTIN [23] beschriebene Apparatur benutzt. Sie besteht aus einem Mantelgefäß, das zur besseren Wärmedämmung mit einer Hülle und einem Deckel aus Polystyren-Schaumstoff umgeben ist. Das Gefäß ist mit Wasser gefüllt. Auch als Temperierflüssigkeit im Mantel wurde Wasser verwendet. Durch den Deckel kann ein Thermistor und die (beweglich gelagerte) Ampulle eingesetzt werden. Das Mantelgefäß und die Ampulle wird mit einem Laser (He/Ne, $\lambda = 632 \text{ nm}$, $P = 5 \text{ mW}$) durchstrahlt. Zur Temperierung kam ein Thermostat FP40-MH der Fa. Julabo zum Einsatz. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Digitalthermometer DTC.5.DC (Inst.f.Physikal.Chem. Uni Köln) mit angeschlossenem Thermistor (Eichung gegen Galliumzelle $\Delta T \approx 0.1 \text{ mK}$). Bei externer Regelung (mit Pt-100 Meßfühler) wurde eine Temperaturkonstanz von ca. $\pm 2 \text{ mK}$ erreicht. Als Entmischungspunkt wurde jene Temperatur $T_{c,vis}$ angesehen, bei der ein Verschwinden des Laser-Hauptstrahls auftrat, was durch Projektion des Interferenzmusters auf einen weißen Schirm (Weglänge ca. 2.5 m) sichtbar gemacht wurde. Zunächst wurde die Entmischungstemperatur grob durch relativ schnelle Abkühlung (10 mK pro min) bestimmt. Nach der Homogenisierung (Schütteln) erfolgte dann eine weitere Messung, bei der mit einer Abkühlrate von ca. 2 mK/min operiert wurde. Der kurz vor Verschwinden des Hauptstrahls auftretende "spinodale Ring" wurde zwar beobachtet, aber nicht als Kriterium für die kritische Temperatur gewertet, da eine starke Abhängigkeit von den konkreten experimentellen Bedingungen besteht. Alle Proben zeigten eine Erhöhung der Entmischungstemperatur während der ersten 3 Monate um ca. 8 mK. Danach blieben die Werte konstant.

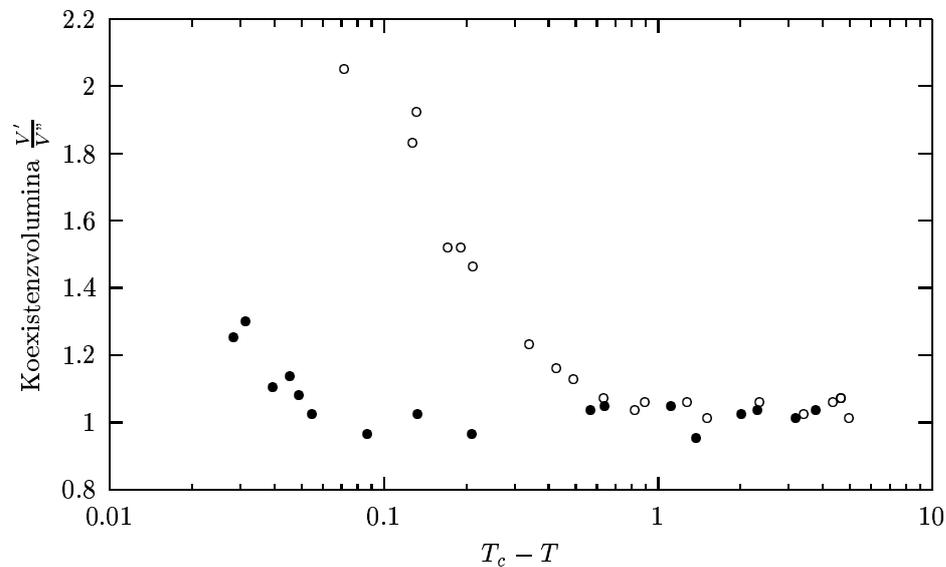


Abbildung 4: Volumenverhältnisse koexistierender Phasen bei Annäherung an den Entmischungspunkt eines nicht kritischen (\circ) und eines nahe-kritischen Systems (\bullet , DHT08).

3.2.4 Ermittlung der kritischen Mischungen

Die Volumina der koexistierenden Phasen der entmischten Systeme wurden bestimmt, um eine Auswahl der angefertigten Proben in Bezug auf ihre Nähe zur kritischen Zusammensetzung zu treffen. Die Messung erfolgte in einem thermostatisierten Bad, in dem die Temperatur schrittweise bis zum Entmischungspunkt erhöht wurde. Nach einstündiger Temperierung bei der vorgegebenen Temperatur wurden die Höhenverhältnisse der beiden Phasen mit Hilfe eines Kathetometers vermessen, die bei zylindrischem Querschnitt der Ampullen den Volumenverhältnissen entsprechen. Die so festgestellten Volumenverhältnisse wurden gegen die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{c,vis} - T$ aufgetragen, wie dies beispielhaft in Abb.A-4 dargestellt ist. Dabei wurde jene Probe als "kritisch" eingestuft, deren Volumenverhältnis V_{oben}/V_{unten} bei $\Delta T \rightarrow 0$ dem Wert 1 am nächsten kommt. Insgesamt sind neun kritische Proben hergestellt und vermessen wurden. Ihre Zusammensetzungen und Entmischungstemperaturen sind in Tab.A-2 (Anhang A) aufgeführt.

3.3 Bestimmung ergänzender Größen

3.3.1 Phasengleichgewicht

Die Präparation ternärer kritischer Mischungen verlangt eine genaue Vorstellung über die Lage der kritischen Linie im GIBBSSchen Phasenraum. Daher ist die Erhebung von Gleichgewichtsdaten notwendigerweise der erste Schritt zu Herstellung der Mischungen. Für das System DHT lagen bereits eine Reihe experimenteller Daten zur Zusammenset-

zung der koexistierenden Phasen bei 25 und 30°C [58][65] vor. Außerdem ist von PASCHKE eine Modellierung der isothermen Binodalkurve bei 25°C [64] mit Hilfe von NRTL-Rechnungen vorgenommen worden. Die gleiche Quelle enthält weiterhin umfangreiche LLE-Daten für das binäre Grenzsystem DMF+Heptan. Insbesondere bei höheren Temperaturen bis hin zum kritischen Mischungspunkt des binären Systems (ca. 342K) lagen hingegen kaum Erkenntnisse zum ternären Mischungsgleichgewicht vor

Um genauere Informationen zum Verlauf der gesamten Binodalfläche zu erhalten, wurden von BEUTEKAMP [9] im Rahmen einer Diplomarbeit 20 Proben im Bereich der Mischungslücke angefertigt. Die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen wurden bei sieben Temperaturen von 15°C bis 45°C gaschromatographisch festgestellt. Dadurch stehen jeweils 20 Konnoden bei sieben Temperaturen zur Verfügung. Ergänzt durch die Binodale des binären Grenzsystems DH und darauf aufbauenden NRTL-Rechnungen [9] führte dies zu einer recht genaueren Kenntnis über die Lage der kritischen Linie.

3.3.2 Brechungsindex

Die Bestimmung des Brechungsindex der zu vermessenden Mischungen ist insbesondere zur Berechnung des Impulsübertragsvektors q (siehe Gl. 26) von Bedeutung. Genau genommen wird für diesen Zweck der Brechungsindex bei der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, also $n_{532.8}$ bzw. n_{632} benötigt. Da mit dem zur Verfügung stehenden Abbe-Refraktometer (Fa. Petrotest Instruments, Dahlewitz) lediglich eine Messung bei der NaD-Linie n_D möglich war, bleibt die Dispersion unberücksichtigt. Eine weitere Fehlerquelle stellt die Probenaufnahme des Refraktometers dar, bei der die flüchtigeren Komponenten der Mischungen der Verdampfung ausgesetzt sind. Eine rasche und wiederholte Bestimmung von n_D (mind. 10 mal) war daher von großer Bedeutung. Prinzipiell war die Messung bis in die fünfte Dezimalstelle signifikant. Es wurden in einem Temperaturbereich von $T - T_{c,vis} = 0.5...20K$ Brechungsindizes aller verwendeten Proben bei ca. 10-15 Temperaturen vermessen. Der Messbereich ist nach unten durch die verstärkte Trübung der Proben beschränkt. Ein Thermostat FP40-HC (Fa. Julabo) wurde für die Temperierung des Refraktometers eingesetzt. Durch die offene Bauweise des Refraktometers waren an die Temperaturkonstanz jedoch nur mäßige Anforderungen zu stellen. Die Schwankungen der Temperatur betragen ca. 0.2K.

3.3.3 Dichtemessungen

Zur Ermittlung der zur Linienbreitenkorrektur benötigten Viskositäten, mußten für jede Probe temperaturabhängige Dichtemessungen durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurde ein Densimeter DMA602 (Fa. A. Paar, Graz) verwendet, welches nach dem Prinzip eines hohlzylindrischen Biegeschwingers arbeitet. Die Temperierung der Meßzelle erfolgte mit einem Thermostat FP40-MH (Fa. Julabo), was eine Temperaturkonstanz von ca. $\pm 10mK$ ermöglichte. Vor Beginn der Messungen wurde das Gerät mit den drei reinen

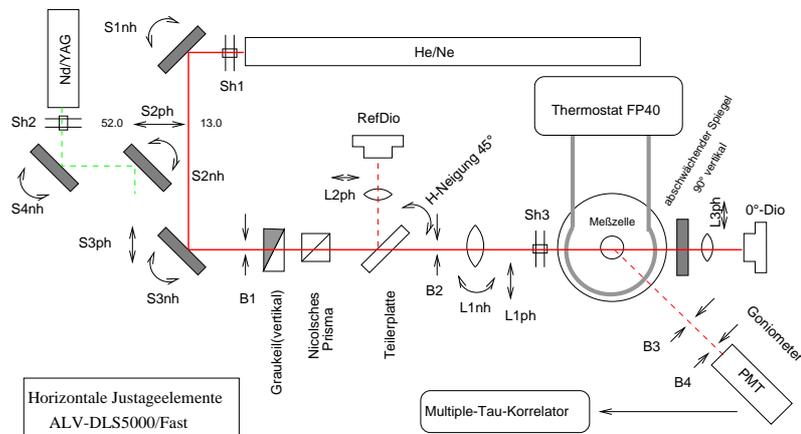


Abbildung 5: Schematischer horizontaler Aufbau der verwendeten Streulichtmessapparatur der Fa. ALV (Langen).

Substanzen des Systems kalibriert. Zur Vermeidung von Blasenbildung im Biegeschwinger, war es notwendig, die zu vermessenden Proben (identisch mit den Proben für die Viskositätsmessungen) zuvor im Ultraschallbad zu entgasen. Die erhaltene Temperaturabhängigkeit der Dichte konnte mit einer linearen Funktion beschrieben werden (siehe auch [38]).

3.4 Streulichtmessungen

3.4.1 Apparativer Aufbau

Alle Streulichtmessungen wurden an der in Abb. 5 schematisch dargestellten ALV-Streulichtanlage ausgeführt. Diese ist auf einem schwingungsgedämpften Tisch montiert. Als Lichtquelle dient wahlweise ein He/Ne-Gaslasers ($\lambda=632\text{nm}$) oder Nd-YAG-Feststofflaser ($\lambda=532.8\text{nm}$) der bei Bedarf eingespiegelt werden kann.

Da die Streulichtintensität bei den untersuchten Mischungen sehr hoch ist, wurden alle Messungen nahe der Entmischungstemperatur mit dem He/Ne-Laser durchgeführt, während der leistungsstärkere Nd/YAG-Laser entfernt vom Entmischungspunkt besonders bei nicht kritischen Proben zum Einsatz kam. Zur Regelung der eingestrahelten Intensität diene zunächst ein stufenlos einstellbarer Flüssigkristall-Abschwächer (LCC-VIS, Fa. Newport). Da dieser kein zeitlich konstantes Abschwächungsverhältnis lieferte, kam bei der Hälfte der Messungen ein gewöhnlicher Graukeil mit vertikaler Verschiebung zum Einsatz. Bei Messungen in der Nähe des kritischen Punktes mußte die Eingangs-Intensität auf bis zu 10% verringert werden, um den Photomultiplier nicht zu beschädigen. Hinter dem Abschwächer wird ein Teil der Intensität mit einer Strahlteiler-Platte aus dem Strahlgang ausgekoppelt und trifft auf eine Referenz-Diode, welche eine der Eingangs-Intensität I_{Ref} proportionale Größe liefert. Mit diesen Daten können Schwankungen der

Laser-Intensität berücksichtigt werden. Die Proben-Küvette befindet sich während der Messung im Toluol-Bad der Messzelle, das mit einem Thermostat FP40 (Fa. Julabo) thermostatisiert wird. Die Regelung des Thermostaten erfolgt extern mit einem, im Toluol-Bad befindlichen Pt-100 Temperaturmeßfühler. Es läßt sich so eine Temperaturkonstanz von ± 2.5 mK aufrecht erhalten. Die Intensität des gestreuten Lichts wurde mit einem Photomultiplier gemessen, dem ein Pinhole von $400\mu\text{m}$ oder $200\mu\text{m}$ Durchmesser zur Variation des beobachteten Streuvolumens vorgeschaltet ist. Der Photomultiplier ist auf einem motorgetriebenen Schwenkarm montiert. Es kann so ein Winkelbereich von 13° bis 152° für Streulichtmessungen genutzt werden. Temperatur-, Dioden-, und Winkel-Daten werden über eine zentrale Steuereinheit LSE-3018 zum PC gesendet. Der Photomultiplier ist direkt mit der Korrelator-Platine (ALV-5000/Fast) des PC verbunden. Dadurch steht neben der Intensität auch die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion zur Verfügung, die für dynamische Messungen notwendig ist. Den transmittierten Teil des Lichts I_{Tr} registriert eine weitere Diode (0° -Diode) am Ende des Lichtweges, wodurch gleichzeitig auch Turbiditäts-Daten gewonnen werden können. Referenz- und 0° -Diode sind jeweils als Quadrantendioden ausgeführt. Dadurch können neben der zeitlichen Intensitätsschwankungen auch Positionsänderungen des Lasers detektiert werden. Der gesamte optische Aufbau ist auf die Position der Küvette justiert, und wird mit Eichstreumessungen regelmäßig überprüft.

3.4.2 Justage-Kontrolle der Streulichtanlage

Zur Überprüfung der Justage der Streulichtanlage und der Qualität des Toluolbades wurde in regelmäßigen Abständen eine Eichstreumessung mit einer Toluol-Probe durchgeführt. Diese dient als isotropes Streumedium und sollte keine Winkelabhängigkeit der Streuintensität aufweisen. Zur Messung wurden im Winkelbereich von $\theta = 30^\circ \dots 150^\circ$ bei konstanter Temperatur die Streuintensität $I_{\text{s,Tol}}(\theta)$ ermittelt, und der Quotient

$$R = \frac{I_{\text{s,tol}}(\theta) - I_{\text{s,tol}}(90^\circ)}{I_{\text{s,tol}}(90^\circ)}$$

gebildet. Dieser Quotient, aufgetragen gegen den Streuwinkel sollte um nicht mehr als 2-3% schwanken. Wiederholte Messungen der Eichstreukurve zeigten eine Einschränkung des nutzbaren Winkelbereichs auf $\theta = 40^\circ - 140^\circ$. Innerhalb dieses Bereiches konnten während des gesamten Zeitraumes der Messungen keine größeren Schwankungen festgestellt werden. Eine Neujustage des Gerätes machte sich daher nicht notwendig.

Auch die Zuverlässigkeit der dynamischen Streulichtmessung wurde von Zeit zu Zeit überprüft. Dazu fanden Polystyren-Latex-Partikel der Fa. POLYSCIENCE Verwendung. Diese Partikel sind mittels Suspensionspolymerisation hergestellt und daher von kugelförmiger Gestalt. Der Hersteller gibt einen elektronenmikroskopisch ermittelten Radius von $r_{\text{EM}} = 31 \pm 0.8$ nm an. Die Testmessungen wurden mit einer stark verdünnten wässrigen Suspension der Latices (Volumenbruch ca. $3.5 \cdot 10^{-6}$) bei 25°C und 10 Winkeln

von 30-150° durchgeführt. Eine ordnungsgemäß arbeitende Apparatur zeigt hierbei keine Winkelabhängigkeit des Quotienten $D_{\text{PS}} = \Gamma/q^2$. Der hydrodynamische Radius wurde nach

$$r_{\text{DLS}} = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi\eta D_{\text{PS}}} \quad (49)$$

unter Verwendung der Viskosität η reinen Wassers berechnet. Die so ermittelten Radien waren mit $r_{\text{DLS}} = 34 \pm 1.4$ nm etwas größer als vom Hersteller angegeben. Dies ist auf die Solvathülle zurück zu führen die ein Latex-Partikel in wässriger Lösung üblicherweise mit transportiert [83].

3.4.3 Durchführung der Streulichtmessungen

Trotz weitestgehender Vermeidung von Staubeintrag in die Küvette mußte damit gerechnet werden, daß Staubpartikel die Messung stören. Dies äußert sich insbesondere durch Überläufe der Korrelatorkanäle bei der Bildung der Autokorrelationsfunktion. Um diesem Effekt vorzubeugen, wurden alle Proben vor dem Einsetzen in die Meßzelle zentrifugiert.

Nahe-kritische Proben benötigen besonders lange Zeiten, um das thermische Gleichgewicht zu erreichen. In der Regel wurden 90min bis 3 Stunden dazu veranschlagt. Der Equilibrierungs-Prozeß konnte an Hand der Transmission der Probe an der 0°-Diode beobachtet werden. Oft wurden hier starke Positionsschwankungen festgestellt, deren Ursache offenbar Konvektionsströme innerhalb der Probe sind.

Korrekturen der Streuintensität Die am Photomultiplier ermittelten Streuintensitäten I_s sind mit einer Reihe systematischer Fehler behaftet. Daher sind für die Auswertung statischer Streulichtdaten Korrekturen notwendig, welche im folgenden beschrieben werden. Insbesondere sind die Parameter Streuvolumen, Intensitätsfluktuationen und Dunkelzählraten nach KAO und CHU [51] [91] zu berücksichtigen:

- *Dunkelzählraten:* Sowohl der Photomultiplier als auch die Dioden zeigen, ohne daß Lichtwellen auf diese Elemente treffen, eine meßbare Zählrate, das thermische Rauschen, an. Diese Dunkelzählraten sind von der Raumtemperatur abhängig. Deshalb wurden die Dunkelzählraten als lineare Funktion der Raumtemperatur ϑ von der Streuintensität subtrahiert. Die Koeffizienten a und b wurden in Vorversuchen ermittelt:

$$I_1 = I_s - (a + b\vartheta)$$

Die Raumtemperatur wurde aus diesem Grund während der Messung permanent registriert.

- *Totzeit:* Jeder Photomultiplier benötigt eine gewisse Zeit, bis die durch ein registriertes Photon verursachte Ladung wieder abgebaut ist. Dies führt zu einem Memory-Effekt, bei dem Intensitätsanteile die dem Zeitpunkt t_1 zuzuordnen sind, auch noch

zum Zeitpunkt $t_1 + t_{\text{tot}}$ registriert werden. Die Totzeit des verwendeten Photomultipliers beträgt laut Hersteller (Fa. THORN-EMI) ca. 20ns und wird mit einem exponentiellen Term korrigiert:

$$I_2 = I_1 e^{I_1 t_{\text{tot}}}$$

Diese Korrektur beeinflusst die Intensität kaum und kann daher vernachlässigt werden.

- *Streuolumen:* Das Streuvolumen ist das Schnittvolumen zwischen dem Streukegel in der Küvette und dem durch die Blenden vorgegebenen Sichtkegel des PMT. Es hat sein Minimum bei einem Streuwinkel $\theta = 90^\circ$. Daher erfolgt die Korrektur mit einer Sinusfunktion:

$$I_3 = I_2 \sin \theta.$$

- *Laser-Fluktuationen:* Idealerweise sollten die Lichtquellen für Streulichtmessungen zeitlich und räumlich stabil sein. Tatsächlich weisen die verwendeten Laser aber zeitliche und räumliche Intensitätsfluktuationen auf, die mit Hilfe der Referenzdiode registriert werden (relative Eingangsintensität I_{Ref}). Für die statische Lichtstreuung wird deshalb mit einer relativen Streuintensität gearbeitet:

$$I_4 = I_3 / I_{\text{Ref}}$$

Da die Referenzdiode und der Photomultiplier nicht aufeinander abgestimmt sind, ist es mit der beschriebenen Meßmethode nicht möglich, den absoluten Wert der osmotischen Suszeptibilität zu bestimmen.

- *Trübung der Probe:* Auffälligste Eigenschaft kritischer Mischungen ist eine mehr oder minder starke Trübung der Probe. Dies führt insbesondere durch Mehrfachstreuung zu einem Fehler, der zu korrigieren ist. Die Turbiditätskorrektur wird auf eine Korrektur bezüglich der Transmission zurückgeführt. Dies funktioniert nur, wenn die optischen Weglängen für das Streulicht und das transmittierte Licht gleich sind, was bei zylindrischen Küvetten der Fall ist, sofern sich das Zentrum der Streuvolumens genau in der Mitte befindet. Die Intensität des transmittierten Licht I_{Tr} wird an der 0° -Diode gemessen und geht in die Korrektur ein:

$$I_5 = I_4 \frac{I_{\text{s,B}} / I_{\text{Ref,B}}}{I_{\text{Tr}} / I_{\text{Ref}}}$$

Der Index $I_{\text{s,B}}$ kennzeichnet hier die Untergrund-Streuintensität.

- *Untergrundstreuung:* Da die statische Streulichtmessung Aufschluß über die kritischen Eigenschaften der Probe (singulärer Anteil) geben soll, wird als Untergrundbeitrag jene Streuintensität angenommen, die fern vom kritischen Punkt zu beobachten ist. Diese Untergrundstreuung $I_{\text{s,B}}$ wurde bei einer Temperatur von 20K (bei

Probe DH01 und DHT28 10K) oberhalb der Entmischungstemperatur ermittelt und von der Gesamtstreuung subtrahiert:

$$I_{sc} = I_5 - \frac{I_{s,B}/T_B}{I_{Ref,B}/T}$$

Messung der Autokorrelationsfunktion (AKF) Mit der in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Streulichtapparatur ist neben der Intensitätsmessung auch die simultane Messung der Relaxationszeit des Streulichts möglich. Dazu wird in einem Korrelator die Autokorrelationsfunktion der Streuintensität I_s (AKF 2.Ordnung)

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I_s(0)I_s(\tau) \rangle$$

berechnet. Die Ermittlung von $G^{(2)}(\tau)$ erfordert, daß die Meßgröße *zeitlich nicht periodisch fluktuiert*. Anderenfalls mittelt sich die AKF zu Null und ist nicht verwendbar. Tatsächlich wird mit Hilfe des Korrelators nicht direkt die Zeit-AKF bestimmt, sondern die sogenannte geklippte AKF, da während der Messung die Photonenzählraten n_i in einer Anzahl von Kanälen ($i = 1 \dots M$) gespeichert werden. Nach einer festgelegten Zeitspanne (Kanalbreite) wird auf den nächsten Kanal $i + 1$ weitergeschaltet. Dabei bestimmt die Kanalstruktur die Zeitauflösung und Gesamtzeit der Messung. Statt eines linearen Korrelators wurde für die hier beschriebenen Untersuchungen ein Multiple-Tau-Hardwarekorrelator der Fa. ALV (Langen) verwendet. Dabei sind die Zeitspannen zur Weiterschaltung innerhalb einer 8-er Gruppe von Kanälen konstant [68]. Zwischen den Gruppen wird die Kanalbreite jeweils verdoppelt. Dies hat den Vorteil, daß mit vergleichsweise wenigen Kanälen ein großer Bereich an Relaxationszeiten abgedeckt werden kann (pseudologarithmische Kanalstruktur). Die AKF 2.Ordnung wird berechnet nach

$$G^{(2)}(k) = \sum_{i=1}^M n_i n_{i+k}$$

Für unendlich lange Zeiten nimmt einer Zeit-AKF stets den Wert 1 an. Da eine Messung jedoch nach einer endlichen Zeit abgebrochen wird, muß $G^{(2)}(k)$ normiert werden. Die symmetrische Normierung

$$g^{(2)}(k) = \frac{MG^{(2)}(k) - M_0 M_k}{M_0 M_k} \quad \text{mit} \quad M_0 = \sum_{i=1}^M n_i \quad \text{und} \quad M_k = \sum_{i=1}^M n_{i-k}$$

stellt sicher, daß diese Bedingung auch für praktisch relevante Meßzeiten realisiert ist.

Bei der Behandlung des dynamischen Struktur factors (Abschnitt 2.2.2) konnte der Zusammenhang zwischen der zeitlichen Fluktuation der Konzentration und der Autokorrelationsfunktion der elektrischen Feldstärke $G^{(1)}(\tau)$ (AKF 1.Ordnung) hergestellt werden.

Üblicherweise werden mit dem verwendeten Photomultiplier jedoch Intensitäten (in Form von Photonen-Zählraten) gemessen. Sofern die Streulichtintensität einer Gaußschen Statistik gehorcht [72], kann der Zusammenhang zwischen der AKF 1.Ordnung und AKF zweiter Ordnung mit Hilfe der Gleichung von JAKEMAN und PIKE beschrieben werden [47]:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \frac{1+k}{1+\langle n \rangle} C |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (50)$$

Dabei wird davon ausgegangen, daß jeder Kanaldifferenz k eine Relaxationszeit τ zugeordnet ist. Die Konstante C ist von der konkreten experimentellen Anordnung abhängig. Ein Charakteristikum kritischer Mischungen ist deren sehr hohe Streuintensität, was zu großen Werten der mittleren Photonenzählrate $\langle n \rangle$ führt. Daher geht Gl.(50) in die wesentlich einfachere SIEGERT-Relation über:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2$$

womit die in Gl.(48) verwendete AKF 1.Ordnung in normierter Form zur Verfügung steht.

Linienbreite der RAYLEIGH-Streuung Allgemein formuliert, setzt sich die AKF 1.Ordnung aus einer Anzahl N von Linienbreiten Γ_i und einer Störfunktion $\Psi(\tau, \Gamma)$, die sich aus dem termischen Rauschen sowie aus Laserintensitäts- und Positionsschwankungen ergibt, zusammen

$$g^{(1)}(\tau) = A(\Gamma_i) \sum_{i=1}^N e^{-\Gamma_i \tau} + \Psi(\tau, \Gamma) \quad (51)$$

sofern keine Verteilungsfunktion der Linienbreiten zu berücksichtigen ist, d.h. keine polydisperse Probe vorliegt. Die im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Proben wiesen nur einen Diffusionsprozeß auf, der mit dem Auf- und Abbau der Konzentrationsfluktuationen zu identifizieren ist. Daher ist $N = 1$, d.h. die einzige Relaxationszeit korrespondiert mit der Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen, weshalb nur eine Linienbreite beobachtet wird. Die Berechnung der Linienbreite vereinfacht sich also zu

$$g^{(1)}(\tau) = A e^{-\Gamma \tau} \quad (52)$$

wobei A die Amplitude des Signals mit der Linienbreite Γ bezeichnet. Allerdings kann es sinnvoll sein, einen zweiten Exponentialterm zu berücksichtigen, da die gemessenen Autokorrelationsfunktionen fehlerbehaftet sind. Oftmals ist es so möglich, das eigentliche Nutzsignal in Γ_1 von Artefakten der Messung zu separieren. Die Anpassung des Modells Gl.(51) an die $g^{(1)}(q, \tau)$ -Daten erfolgte mit einem von PROVENCHER [71] entwickelten Algorithmus, der auf einer inversen LAPLACE-Transformation aufbaut. Dabei wird zunächst die AKF in ihr Amplituden-Spektrum überführt (siehe Abb.6) um anschließend die Lage der Peaks im Spektrum zu ermitteln. Für die die Peakform wird dabei eine

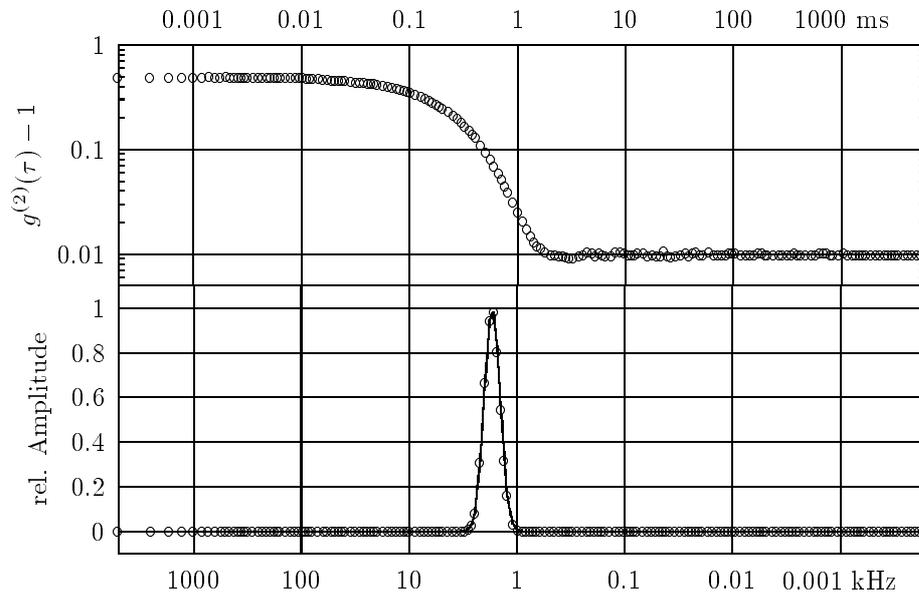


Abbildung 6: Die Normierte Autokorrelationsfunktion erster Ordnung mit nur einer Relaxationszeit führt zu einem Amplitudenspektrum mit einer Linienbreite. Deren Halbwertsbreite ist sehr schmal, so daß von einer monodispersen Probe auszugehen ist.

GAUSS-Funktion angenommen. Die Methode ist im Programm DISCRETE implementiert, welches Lösungen mit einer bis drei Relaxationsprozessen ermittelt, und diese nach ihrer Wahrscheinlichkeit bewertet. Dadurch wird sowohl die mittlere Abweichung der Linienbreite reduziert, als auch eine mögliche Aufspaltung der Diffusionsprozesse ternärer Mischungen im hydrodynamischen Bereich erkannt.

3.5 Viskositätsmessung

Die Viskositätsmessungen am System DHT hatten zwei Ziele: Zum einen wurden Messungen im hydrodynamischen Gebiet für die Untergrund-Korrektur der Linienbreite Γ benötigt. Andererseits sollte die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität im kritischen Bereich ermittelt werden. Die herkömmlichen UBBELOHDE-Viskosimeter erwiesen sich wegen ihrer offenen Bauweise als ungeeignet für Messungen am Phasenübergang und mußten umgebaut werden. Die hier verwendeten Viskosimeter (siehe Abb. 7) erlauben es, die zu vermessende kritische Mischung am Einfüllstutzen (E) einzuschmelzen und so jeder Beeinträchtigung der kritischen Zusammensetzung zu entziehen. Da der Transport der Flüssigkeit unter diesen Bedingungen nicht durch Ansaugen realisierbar ist, wurde die Messung durch freie vertikale Rotation auf einem Drehteller (D) ermöglicht. Dies erfordert einen Rücklauf (R) am oberen Ende des Viskosimeters sowie ein vergrößertes Vorratsgefäß (V) oberhalb der Ablesemarken t_1 und t_2 .

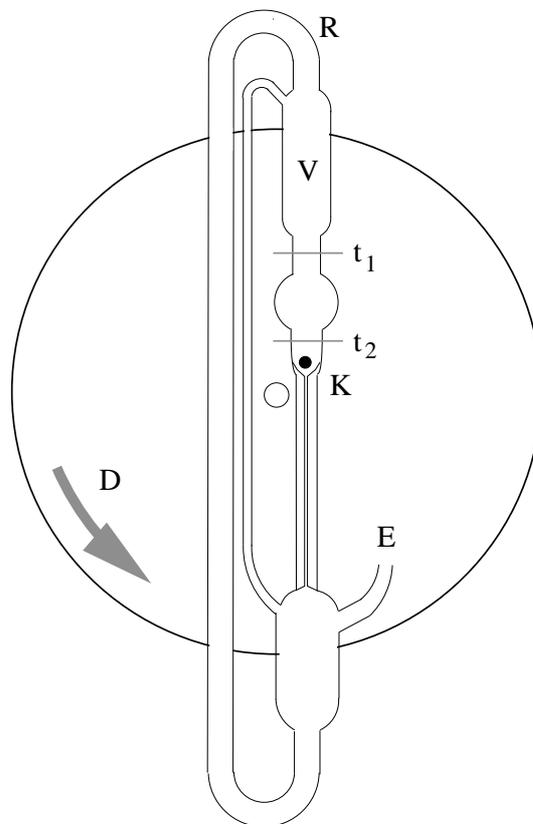


Abbildung 7: Viskosimeter nach Chu und LIN [19] zur Messung kritischer Proben im homogenen Zustand und zur separaten Vermessung koexistierender flüssiger Phasen.

Eine Stahlkugel geeigneter Größe (K) soll es ermöglichen, den Durchfluß der Probe zu unterbrechen, indem sie mit Hilfe eines äußeren Magneten bewegt wird. Dadurch kann prinzipiell auch die separate Vermessung koexistierender Phasen eines entmischten Systems vorgenommen werden. Das Viskosimeter befindet sich innerhalb des Wasserbades (Volumen: 43l), in dem eine Temperaturstabilität von 2mK erzielt wurde. Jedes Viskosimeter wurde mit den drei reinen Substanzen in einem weiten Temperaturbereich kalibriert.

Das Befüllen der Viskosimeter erfolgte analog zum Füllen der Streulichtampullen in einer Handschuhbox unter Schutzgas. Aus Rücksicht auf Temperaturspannungen im Glas, welche die Zuverlässigkeit des kalibrierten Viskosimeters gefährden könnten, wurde auf das Einfrieren der Mischung verzichtet. Zum Abschmelzen des Einfüllstutzens war dies auch nicht zwingend notwendig, da sich die Mischung in ausreichende Entfernung im Viskosimeter befand.

Zur Ermittlung der Viskosität im hydrodynamischen Bereich, mußte jede Mischung bei ca. 20-30 Temperaturen im Bereich $T - T_p = 10...30\text{K}$ die Kapillare jeweils ca. 5-10 mal passieren, wobei die Durchlaufzeiten manuell gestoppt wurden. Zur Messung der dynamischen Viskosität der Mischungen im nahe-kritischen Bereich waren ca. 50-70 verschiedene Temperaturen zwischen $T - T_p = 0.01...2.2\text{K}$ notwendig. Die gemessenen Durchlaufzeiten wurden einer HAGENBECK-Korrektur t_h unterzogen. Unter Einbeziehung der vom Hersteller (Schott Glaswerke GmbH, Mainz) angegebenen Viskosimeter-Konstante K_v ergibt sich die dynamische Viskosität nach

$$\eta = \rho K_v (t - t_h).$$

Zur Kontrolle der Konstante K_v wurden Testmessungen mit Wasser durchgeführt, deren Reproduzierbarkeit bei ca. 1-2% lagen.

Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich heraus, daß die Ermittlung der nahe-kritischen Viskosität die mit Abstand schwierigsten und fehlerbehafteten Messungen des gesamten Vorhabens waren. Zwischen den einzelnen Durchläufen mußten Abweichungen von bis zu 6% hingenommen werden. Offenbar genügt die frei werdende Reibungsenergie in der Kapillare um das System aus seinem kritischen Zustand auszulenken, was sich teilweise durch ein Pulsen des Flusses bemerkbar machte. Durch diese zusätzliche Energie wird die Entmischungstemperatur des Systems scheinbar in das homogene Gebiet verschoben. Dieser Effekt tritt immer dann auf, wenn die Lebensdauer einer Fluktuation $\tau \approx 1/\Gamma$ so groß ist, daß sie durch die Scherkraft deformiert wird. Da τ in der Nähe des kritischen Punktes proportional zur Korrelationslänge divergiert, läßt sich die Größe des Effektes nach KAWASAKI näherungsweise aus ξ und der Schergeschwindigkeit v_s abschätzen [60]:

$$\Delta T_c \approx 0.08 \left(16\eta \xi_0^3 \frac{v_s}{k_B T} \right)^{0.53}$$

Temperaturen unterhalb $T - T_c = 0.2\text{K}$ waren für Messungen der dynamischen Viskosität auf diesem Grund praktisch nicht zugänglich.

4 Auswertung

4.1 Streulichtmessungen

Für die Untersuchung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten nahe der kritischen Entmischung ist die Anwendung der beschriebenen Streulichtmethoden von besonderem Vorteil, da hier drei kritische Größen simultan und mit vergleichsweise geringem Zeitaufwand zugänglich sind.

Dies ist zum einen die Korrelationslänge ξ , die ein Maß für die räumliche Ausdehnung der kritischen Fluktuationen darstellt. Sie ist als zweites Moment der Korrelationsfunktion des Ordnungsparameters definiert [70]:

$$\xi^2 = \frac{1}{2d} \frac{\sum_r r^2 G(R, c)}{\sum_r G(R, c)},$$

wobei $d = 3$ die räumliche Dimension des Systems angibt. Das ist ein wesentlich allgemeinerer Begriff als der oft in diesem Zusammenhang verwendete hydrodynamische Radius r_{hd} . Im Gegensatz zu diesem ist die Korrelations- oder Kohärenzlänge nicht mit der Annahme einer bestimmten Form oder eines bestimmten Objekts verbunden.

Ebenfalls aus der statischen Lichtstreuung wurde die verallgemeinerte Osmotische Suszeptibilität

$$C_{\chi_T} = \left(\frac{\partial c}{\partial(\Delta\mu)} \right)_{T,P}$$

ermittelt. Diese Größe charakterisiert die Empfindlichkeit des Systems gegenüber Fluktuationen des Ordnungsfeldes. Diese Größe spielt in flüssigen Mischungen eine ähnliche Rolle, wie die Kompressibilität κ in Gasen oder die magnetische Suszeptibilität χ_M in Ferromagnetika.

Aus der dynamischen Lichtstreuung kann schließlich der wechselseitige Diffusionskoeffizient D_m berechnet werden. Dieser beschreibt in hydrodynamischen Mischungen die Geschwindigkeit, mit der ein makroskopischer Konzentrationsgradient gemäß

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}$$

abgebaut wird (2. FICKSches Gesetz). In nahe-kritischen Mischungen ist der Auf- und Abbau kritischer Konzentrationsfluktuationen mit D_m zu identifizieren.

4.1.1 Ermittlung von Korrelationslänge und osmotischer Suszeptibilität

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine binäre und acht ternäre kritische Mischungen bei 86-109 Temperaturen im Bereich $T - T_c = 0.002 \dots 1.4\text{K}$ bei 21 Winkeln zwischen 40°

und 140° vermessen. Die daraus erhaltenen Intensitäten I_s wurden, wie in Abschnitt 3.4.3 beschrieben, einer Korrektur unterzogen. Dafür benötigte Intensitäten der nicht kritischen Untergrundstreuung I_B wurden im Bereich von ca. 12 - 30 K oberhalb von T_c gewonnen. Dabei wurde davon ausgegangen, daß bei diesem Abstand von der kritischen Temperatur kein Einfluß kooperativer Phänomene mehr nachweisbar ist. Die korrigierten Intensitäten $I_{sc}(q, T)$ dienen der Ermittlung der Korrelationslänge kritischer Fluktuationen $\xi(T)$ und der verallgemeinerten osmotischen Suszeptibilität $C_{\chi T}(T)$ mit Hilfe der ORNSTEIN-ZERNIKE-DEBYE-Methode (OZD-Methode), deren lineare Arbeitsgleichung

$$\frac{I_B T}{I_{sc}} = \frac{1}{C_{\chi T}} + \frac{\xi^2}{C_{\chi T}} q^2 \quad (53)$$

sich aus Gl.(43) (Seite 29) ableiten läßt. Darin ist C der sogenannte thermodynamische Faktor. Er stellt die Verbindung zwischen der fluktuierenden Dielektrizitätskonstante als Quelle des Streulichts und den thermodynamischen Variablen her. Wie in Abschnitt 2.2.1 dargestellt wurde, ist im Falle flüssiger Mischungen nur die Konzentrationsfluktuation zu berücksichtigen. Der thermodynamische Faktor ist demnach als

$$C = \frac{\pi^2 k_B c^2}{\lambda^4 \varepsilon_0^2 R_0^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)_{p,T}^2$$

definiert. Er läßt sich aus den durchgeführten Streulichtmessungen allein nicht bestimmen, weshalb alle statischen Streulichtmessungen den Charakter von Relativmessungen haben. Auf Grund dessen wird die aus dem Achsenabschnitt ermittelte verallgemeinerte osmotische Suszeptibilität mit beliebigen Einheiten (a.u. - arbitrary units) angegeben.

Die Auswertung der Streulichtintensität nach Gl.(53) setzt die Linearität von I_{sc} gegenüber q^2 voraus. Diese ist insbesondere bei großen Streuintensitäten im Bereich $T - T_c < 0.1\text{K}$ nicht immer gewährleistet, da hier zum einen mit Mehrfachstreuung zu rechnen ist, andererseits Korrelationslängen in der Größenordnung des Streuvolumens auftreten. Beides führt zu einer Zunahme der Streulichtintensitäten bei kleinen Winkeln. Während der Untersuchungen wurden daher Messungen mit Korrelationslängen $\xi > 80\text{nm}$ nicht berücksichtigt.

Auch bei Temperaturen von $T - T_c > 1.2\text{K}$ war die OZD-Methode bei den meisten Datensätzen nicht mehr anwendbar, da die geringe Streulichtintensität eine Bestimmung des Anstiegs $\xi^2/C_{\chi T}$ unmöglich machte. Teilweise traten hier sogar negative Werte auf.

Bei der Anwendung der OZD-Methode auf die winkelabhängigen Streulichtintensitäten zeigte sich erwartungsgemäß eine asymptotischer Verlauf von $\xi(T)$ bei Annäherung an die kritische Temperatur. Abb.8 zeigt beispielhaft, daß sich der Verlauf der Korrelationslängen der binären Mischung und einer ternären kritischen Mischung mit 22.3 Mol-% Toluol signifikant unterscheiden. Die Zugabe von Toluol führt zu einer stärkeren Zunahme der Korrelationslängen kritischer Fluktuationen. Deutlich wird hier auch die zu den Rändern des zugänglichen Meßbereichs signifikant abnehmende Genauigkeit der ermittelten

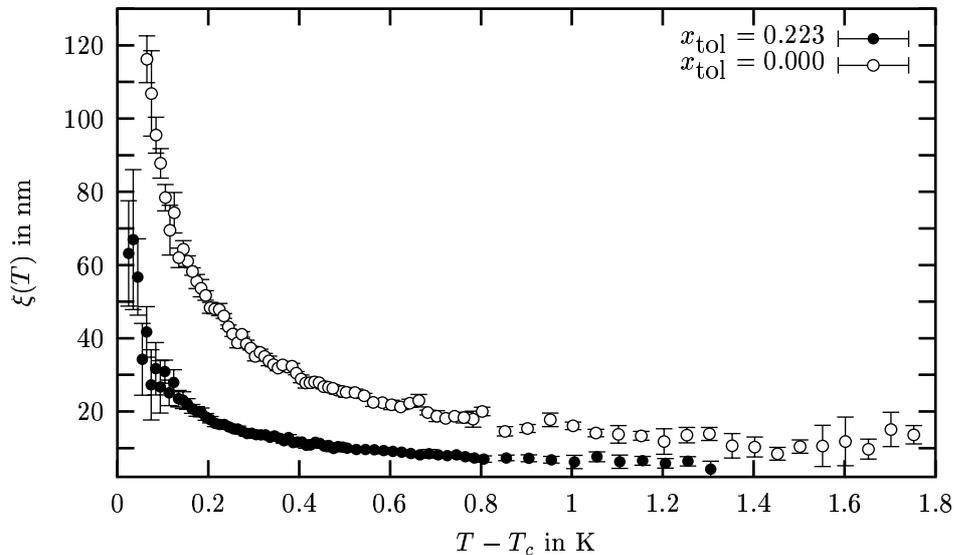


Abbildung 8: Korrelationslängen der kritischen Fluktuationen ξ in Abhängigkeit von der Temperatur in der binären (DH01 \circ) und der einer ternären (DHT08 \bullet) Mischung, ermittelt nach der OZD-Methode.

Korrelationslängen. Generell lassen sich folgende Aussagen über die Unsicherheiten bei der Ermittlung von $\xi(T)$ treffen:

- Bei Temperaturen von $T - T_c > 1.2\text{K}$ muß mit Fehlern von $\Delta\xi > 10\text{nm}$ gerechnet werden, da die Streuintensität in diesem Bereich sehr gering ist.
- In einem Bereich von $T - T_c = 0.3\dots 1.2\text{K}$ konnte z.T. eine Genauigkeit von $\Delta\xi < 1\text{nm}$ erreicht werden. Hauptsächlich Störfaktor war hier offenbar die begrenzte Auflösung der Quadrantendioden, die für die Korrekturen benötigt werden.
- Bei Annäherung an den kritischen Punkt unterhalb von $T - T_c = 0.3\text{K}$ ist das System sehr empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen. Daher sind hier Abweichungen von 10-30nm keine Seltenheit.

Ähnliche Bereiche gelten für die verallgemeinerte osmotische Suszeptibilität. Jedoch ist der prozentuale Fehler der Messung hier wesentlich größer, da bereits geringe Abweichungen bei der Messung der Intensitäten am PMT und den Quadrantendioden die Lage der Geraden (Gl. 53) verschieben. Abb. 9 zeigt die osmotische Suszeptibilität der binären und einer ternären Mischung bei Annäherung an die kritische Temperatur. Wiederum ist ein asymptotischer Verlauf zu beobachten, wobei die ternäre Mischung einen größeren Zuwachs der Suszeptibilität aufweist. Insbesondere nahe T_c erreichen die Unsicherheiten leicht einhundert Prozent. Hier zeigen sich die Auswirkungen einer fehlerhaften Bestimmung der transmittierten Intensität (siehe *Turbiditätskorrektur* Abschnitt 3.4.3) nahe T_c .

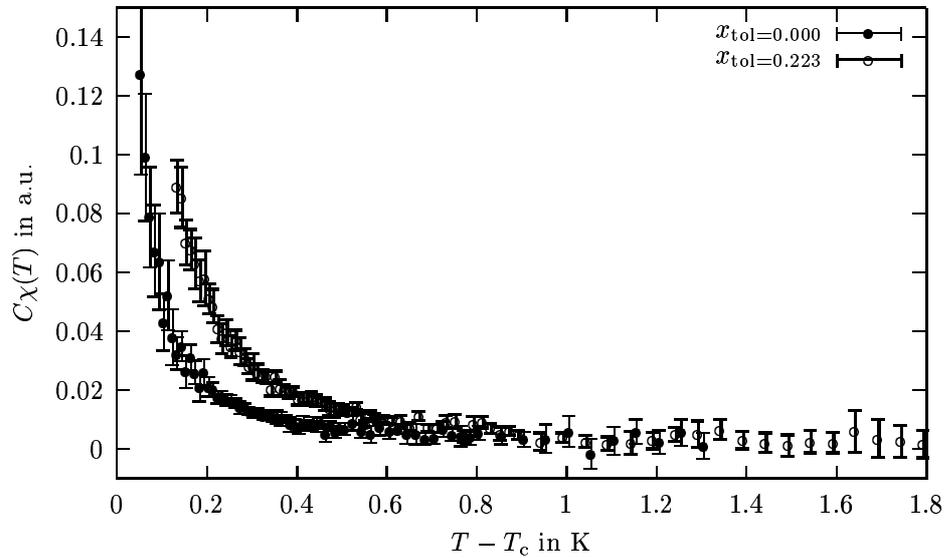


Abbildung 9: Verallgemeinerte osmotische Suszeptibilität $C_{\chi T}$ in Abhängigkeit von der Temperatur in der binären (DH01 \circ) und der einer ternären (DHT08 \bullet) Mischung, ermittelt nach der OZD-Methode.

Ursache dafür sind verstärkt auftretende Konvektionsströme, die das durch die Probe tretende Licht ablenken, so daß die am Ende des Lichtweges befindliche Quadrantendiode nicht voll ausgeleuchtet wird.

Insgesamt zeigen die gemessenen Temperaturabhängigkeiten von ξ und $C_{\chi T}$, daß mit der Annäherung an den kritischen Punkt kleinste Fluktuationen des chemischen Potentials ausreichen um große lokale Konzentrationsfluktuationen auszulösen. Dadurch erreichen die Fluktuationen sowohl zunehmende räumliche Ausdehnungen als auch zunehmende Amplituden. Der asymptotische Verlauf beider Größen ist im System DHT um so stärker, je größer die Konzentration vom Toluol ist.

4.1.2 Asymptote der Korrelationsfunktion

Die im Abschnitt 4.1.1 dargestellte Auswertung mit der OZD-Methode beruht auf der Gültigkeit der ORNSTEIN-ZERNIKE-Korrelationsfunktion in flüssigen Mischungen. In der Nähe des kritischen Punktes weist die Korrelationsfunktion jedoch eine Asymptote auf, welche durch eine modifizierte Funktion nach FISHER [28][30]

$$G(R) \sim \frac{e^{-R/\xi}}{R^{1+\eta^*}} \quad (54)$$

berücksichtigt wird. Die Einführung des Strukturformexponenten η^* führt zur Neudefinition der Streulichtintensität

$$I_{\text{sc}} = \frac{C\chi_T T}{(1 + q^2\xi^2)^{1-\frac{\eta^*}{2}}}. \quad (55)$$

Der theoretische Wert des Strukturformexponenten beträgt nach Renormierungsgruppenrechnungen $\eta^* = 0.065$. Der experimentelle Nachweis gelang vor allem durch Neutronenstreuexperimente. Hier wurden z.T. erheblich größere Werte, z.B. $\eta^* \approx 0.08$ [79] gefunden.

Dadurch kann bei Berücksichtigung der Singularität der Korrelationsfunktion keine lineare Arbeitsgleichung mehr angegeben werden. Vielmehr wurde Gl.(55) für jede Temperatur direkt an die korrigierten Intensitäten I_{sc} in Abhängigkeit vom Impulsvektor q angepasst. Bei den hier dargestellten Untersuchungen ergab eine Auswertung der Daten mit Hilfe von Gl.(55) keine signifikanten Änderungen der Ergebnisse im Vergleich zur Anwendung von Gl.(53). Zum einen ist der Wert von η^* sehr klein, zum anderen ist der Impulsübertragsvektor q im vermessenen Winkelbereich offenbar nicht klein genug, um einen signifikanten Einfluß des statischen Strukturformexponenten nachzuweisen.

4.1.3 Ermittlung des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten

Die Messung der Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung erfolgte simultan mit der statischen Streulichtmessung. Daher sind Winkel- und Temperaturbereich identisch mit denen der statischen Streulichtmessung. Dies erfordert einen Kompromiß bezüglich der Größe des Streuvolumens. Während bei der SLS ein großes Streuvolumen angestrebt wird, um große Intensitäten zu erlangen, verbessert sich das Signal-Rauschverhältnis in der DLS bei möglichst kleinen Streuvolumina. Dieses läßt sich mit der Wahl der Blendenkombination (siehe Abb. 5) vor dem Detektor einstellen. Für alle SLS/DLS-Messungen wurde eine Blende mit $d = 200\mu\text{m}$ verwendet.

In den Abschnitten 3.4.3 und 3.4.3 wurde die Messung der Autokorrelationsfunktion und die Ermittlung der Linienbreite der RAYLEIGH-Streuung bereits beschrieben. Die aus der AKF gewonnene Linienbreite $\Gamma(q)$ steht im hydrodynamischen Bereich über $\Gamma = D_m q^2$ mit dem wechselseitigen Diffusionskoeffizienten in Beziehung [53]. Bei Annäherung an T_c ist eine zunehmende Winkelabhängigkeit von Γ zu beobachten, was auf die vergrößerten Korrelationsbereiche im Streuvolumen zurückzuführen ist. Der o.g. Zusammenhang lautet unter Bezugnahme auf die dynamische Skalenhypothese (siehe Abschnitt 2.1.4) $\Gamma \sim q^z$, wobei der dynamische Exponent z einen theoretischen Wert von 3.056 aufweist.

Die Beschreibung der Winkelabhängigkeit der Linienbreite gelingt mit Hilfe der Modenkopplungstheorie [52]. Danach ist im gesamten Temperaturbereich die Linienbreite mit

$$\Gamma = D_m q^2 \Omega_0(x) (1 + b^2 x^2)^{\frac{z\eta}{2}} \quad (56)$$

beschreibbar, wobei $x = q\xi$ die SkalenvARIABLE ist. Während der letzte Term eine Korrektur nach BURSTYN, SENEGERS und FERRELL [14] darstellt ($b = 0.55$: universeller Parameter), ist Ω_0 die KAWASAKI-Skalenfunktion :

$$\Omega_0(x) = \frac{3}{4x^2} \left[1 + x^2 + \left(x^3 - \frac{1}{x} \right) \arctan(x) \right].$$

Gl.(56) ist in der dargestellten Form schwer handhabbar. Deshalb werden üblicherweise einige praktisch relevante Grenzfälle unterschieden:

- Im *hydrodynamischen Bereich* ist $x = q\xi \ll 1$. Damit fallen die beiden letzten Terme in Gl.56 weg und es gilt

$$\Gamma = D_m q^2.$$

- Im *nicht-lokal-hydrodynamischen Bereich* ist die Korrelationslänge schon deutlich von den molekularen Längenskalen verschieden ($q\xi \approx 1$), so daß ein von FIXMAN und BOTCH eingeführter Korrekturterm zu berücksichtigen ist [33]:

$$\Gamma = D_m \left(1 + \frac{3}{5} q^2 \xi^2 \right) q^2 \quad (57)$$

- Schließlich gilt im *kritischen Bereich* ($q\xi \gg 1$) sehr nahe T_c :

$$\Gamma = D_m \frac{3\pi}{8} \xi^{1+z_\eta} q^z$$

mit dem universellen kritischen Exponenten $z = 3 + z_\eta$, dessen theoretischer Wert mit $z = 3.056$ bekannt ist.

Für die Auswertung der dynamischen Streulichtmessungen ist es wichtig, den vermessenen Temperaturbereich richtig einzuordnen. In Abb.10 ist die SkalenvARIABLE $q\xi$ jeweils für die Extremwerte des Winkelbereichs in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß die Messungen im Bereich um $q\xi \approx 1$ durchgeführt wurden. Dies entspricht dem *nicht lokal hydrodynamischen Bereich*, weshalb prinzipiell die FIXMAN-BOTCH-Gl.(57) auf die $\Gamma(q)$ -Datensätze anzuwenden ist.

Die Einteilung der genannten Bereiche ist jedoch ziemlich willkürlich, und führt bei Datensätzen, die sich über mehrere Bereiche erstrecken, zwangsläufig zu Inkonsistenzen. Diese Problematik wird u.a. bei der Berechnung des effektiven dynamischen Exponenten der Linienbreite z_{eff} deutlich: Aus der doppeltlogarithmischen Auftragung von Γ vs. q ist dieser Exponent aus dem Anstieg zugänglich. Für eine binäre und eine ternäre Mischung ist in Abb.11 der Exponent z_{eff} in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Obgleich die SkalenvARIABLE $q\xi$ bei gleicher Temperatur in der ternären Mischung größer ist, zeigt

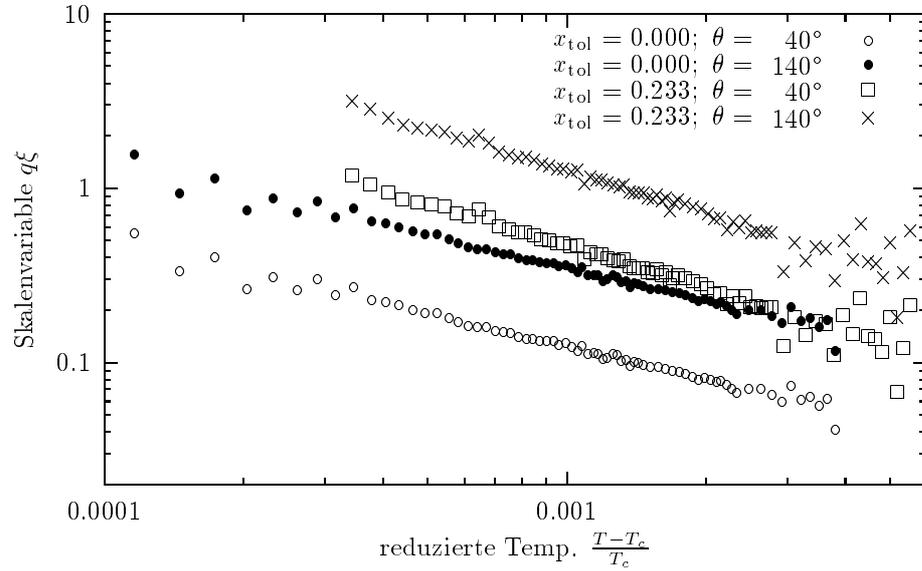


Abbildung 10: Temperaturabhängigkeit der statischen SkalenvARIABLE für je eine binäre und ternäre kritische Probe, ermittelt für die jeweils untere und obere Grenze des vermessenen Winkelbereichs. Der durch Gl.(57) beschriebene Bereich erstreckt sich von ca. $q\xi = 0.1$ bis 10.

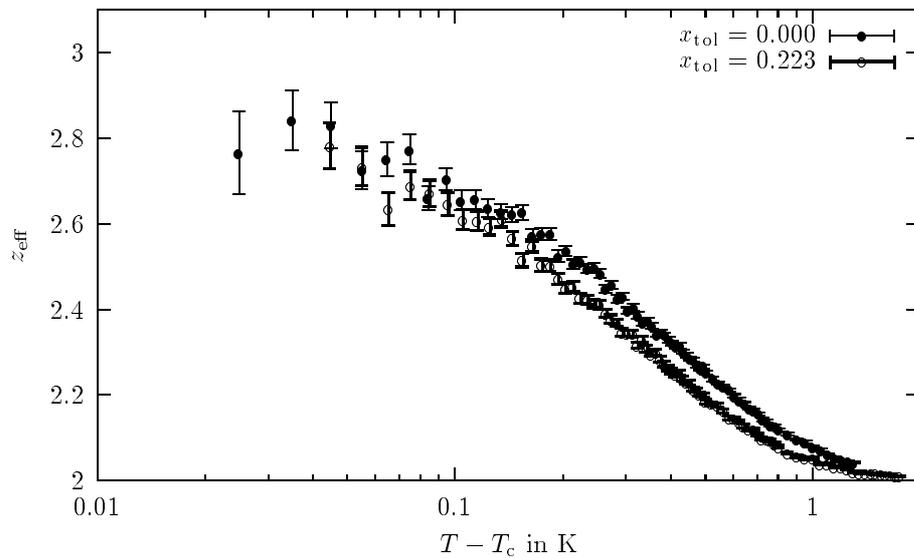


Abbildung 11: Auftragung des effektiven dynamischen Exponenten z_{eff} in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel einer binären (DH01 ●) und einer ternären Mischung (DHT08 ○).

der Linienbreiten-Exponent einen etwas kleineren kritischen Bereich an. Der theoretische Wert von $z_{\text{eff}} = 3.056$ wird im vermessenen Temperaturbereich von keiner Probe erreicht. Zur Umgehung dieses Problems bietet es sich an, die gemessene Linienbreite als Summe

$$\Gamma = \Gamma_b + \Gamma_c$$

aus einem hydrodynamischen Untergrundanteil Γ_b und einem kritischen Anteil Γ_c zu betrachten. Zur Beschreibung des Untergrundbeitrags gibt es, wiederum ausgehend von der Modenkopplungstheorie, mehrere Verfahren (z.B. von OXTOPY und GELBART [62], ROUCH ET AL. [76] oder BURSTYN ET AL. [14]). Die Ergebnisse dieser Methoden unterscheiden sich z.T. erheblich von einander. Für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auf die von BURSTYN ET AL. [14] und BHATTARCHARJEE ET AL. [10] vorgeschlagene Methode zurückgegriffen, da diese bei binären Mischungen die geringsten Abweichungen vom erwarteten kritischen Exponenten des Diffusionskoeffizienten lieferte (z.B. im System 2-Butoxyethanol + Wasser [37]).

Die Untergrund-Linienbreite wird unter Berücksichtigung der Korrelationslänge ξ und der Amplitude der Viskosität Q_0 ermittelt, und von der gemessenen Linienbreite subtrahiert, wodurch die kritische Linienbreite Γ_c zugänglich wird:

$$\Gamma_c(q) = \Gamma(q) - 0.021 \frac{k_B T (1 + q^2 \xi^2)}{\eta \xi^2 Q_0} q^2 \quad (58)$$

Die für die Untergrund-Korrektur notwendige Ermittlung der dynamischen Viskositäten im kritischen bzw. nicht lokal hydrodynamischen Bereich ist in Abschnitt 4.2 beschrieben.

Die zur Beschreibung der Untergrund-Linienbreite herangezogenen Annahmen beruhen implizit auf der Gültigkeit der EINSTEIN-STOKES-KAWASAKI-Gleichung, welche den Diffusionskoeffizienten mit der dynamischen Viskosität und der Korrelationslänge verbindet. Während das für binäre Mischungen zweifelsohne gerechtfertigt ist, kann deren Gültigkeit unter Berücksichtigung einer Diffusionsmatrix in ternären Mischungen nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden. Die Anwendung von Gl.(58) auf ternäre Mischungen bleibt deshalb problematisch. Vor dem Hintergrund des Fehlens geeigneterer Modelle wird sie im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen zwangsläufig dennoch verwendet.

Die aus den dynamischen Streulichtmessungen hervorgegangenen wechselseitigen Diffusionskoeffizienten $D_m(T)$ zeigen ebenso wie die statischen Variablen ein singuläres Verhalten. In Abb. 12 ist dies beispielhaft für zwei kritische Mischungen unterschiedlichen Toluengehalts dargestellt. Während Korrelationslängen und Suszeptibilitäten am kritischen Punkt unendliche Werte annehmen, gehen die ermittelten Diffusionskoeffizienten asymptotisch gegen Null. Zum einen nimmt mit steigender osmotischer Suszeptibilität die Triebkraft ab, entstandene Konzentrationsfluktuationen zurückzustellen. Zum anderen werden die Korrelationsbereiche durch ihre Größe an der Bewegung gehindert.

Deutlicher noch als bei den statischen Variablen, tritt bei den Diffusionskoeffizienten in Abb. 12 der Unterschied zwischen einer binären und einer ternären Mischung zu tage.

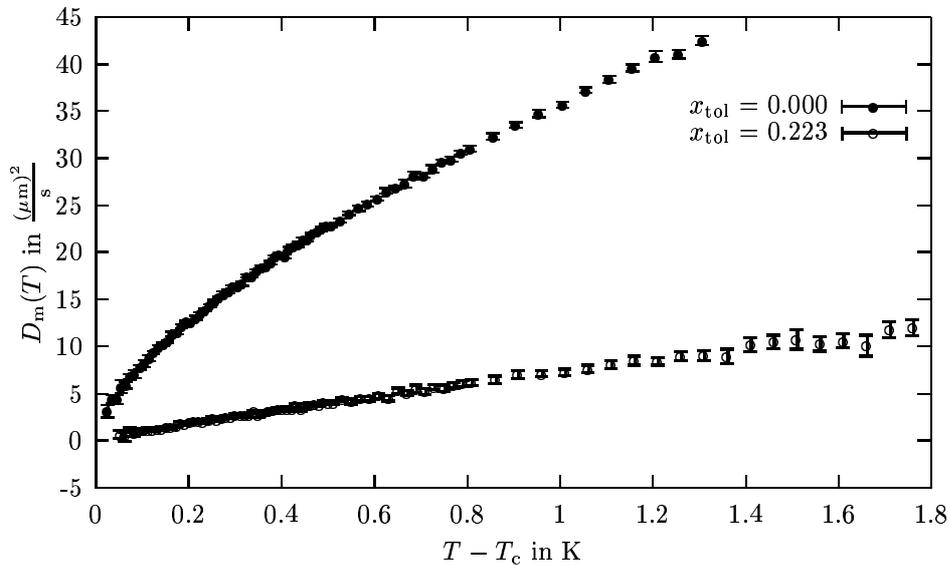


Abbildung 12: Kritischer Anteil des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten $D_m(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur in der binären (DH01 ●) und der einer ternären (DHT08 ○) Mischung, ermittelt nach dem nicht-lokal hydrodynamischen Modell.

Allerdings konnte bei keiner ternären Mischung die erwartete Aufspaltung der Diffusionskoeffizienten bei Entfernung vom kritischen Punkt in mehrere Eigenwerte beobachtet werden. Zwei Ursachen sind dafür offenbar maßgeblich verantwortlich:

Bei der Auswertung der Linienbreiten mit Gl.(57) als auch mit Gl.(58) wird nur der kritische Anteil der Linienbreite extrahiert, da implizit eine Korrektur mit einer Potenz der Korrelationslänge ξ vorgenommen wird. Somit enthält D_m auch nur Informationen über den kritischen Teil der Diffusion. Diese ist als Clusterdiffusion jedoch nicht von der Art und Anzahl der Komponenten abhängig, sondern nur von der Längenskala der Korrelationsbereiche.

Zum anderen sind beim Übergang in den hydrodynamischen Bereich die diffundierenden Spezies in ihrer Größe so ähnlich, daß die verwendeten Verfahren zur Ermittlung der Linienbreite aus der Autokorrelationsfunktion kaum in der Lage sind, diese zu trennen. Auch eine Erweiterung der Messung auf höhere Temperaturbereiche löst das Problem nicht. In diesem Fall wird die bessere Unterscheidbarkeit der Diffusions-Eigenwerte durch eine Abnahme der Streulichtintensität erkauft, was zu einer Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses führt.

4.2 Viskositätsmessungen

Während der Untersuchungen wurden Viskositätsmessungen an allen beschriebenen Mischungen vorgenommen. Diese erstreckten sich einerseits auf den nahe-kritischen Tempe-

raturbereich, in dem auch Streulichtmessungen durchgeführt wurden. Diese Viskositätsdaten dienten der Ermittlung der kritischen Parameter sowie der effektiven hydrodynamischen Radien (dynamische Korrelationslänge) in der Nähe der Entmischungspunkte. Zum anderen wurden Viskositäten weit entfernt von Entmischungsphänomenen benötigt. Der Temperaturverlauf dieser *hydrodynamischen Viskosität* ist i.a. ebenfalls stark nichtlinear.

4.2.1 Hydrodynamischer Bereich

Ähnlich wie bei den Untergrundmessungen der Streulichtintensität wurde davon ausgegangen, daß die dynamische Viskosität $\eta(T)$ bei Temperaturen von $T - T_c > 10\text{K}$ von kooperativen Phänomenen unbeeinflusst ist. Die Singularität der Viskosität in der Nähe des kritischen Punktes ist bekanntermaßen sehr schwach. Der theoretische Wert für deren kritischen Exponenten beträgt nur $z_\eta \approx 0.056$. Daher ist die o.g. Annahme nicht unproblematisch, da das Abklingen kooperativer Effekte bei Temperaturerhöhung entsprechend langsamer von statten geht. Andererseits ist es experimentell nicht möglich, bei beliebig hohen Temperaturen zu messen. Bei der binären Probe DH01 beginnt der genannte Temperaturbereich bei ca. 80°C . Deshalb wurden die Mischungen DH01, DHT33 und DHT19 im Bereich $T - T_c = 5\dots 15\text{K}$ vermessen, während bei den anderen Mischungen ein erweiterter Temperaturbereich von $T - T_c = 10\dots 30\text{K}$ berücksichtigt werden konnte. In diesen Bereichen wurden bei jeweils 15-25 Temperaturen die dynamische Viskosität, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, bestimmt.

Die temperaturabhängigen hydrodynamischen Viskositäten η_B dienten zur Untergrundkorrektur der Linienbreite und müssen daher auf den kritischen Temperaturbereich extrapoliert werden. Als Modell für die Temperaturabhängigkeit diente die VOGEL-Gleichung:

$$\eta_B = Ae^{\frac{B}{T-\sigma}} \quad (59)$$

die einem ARRHENIUS-Ansatz analog, das exponentielle Wachstum der Viskosität bei sinkender Temperatur empirisch beschreibt. Ausgehend vom EYRINGSchen Modell der Scherviskosität [26] wurde von WEI und ROWLEY eine Beziehung zur Beschreibung der Mischungsviskosität

$$\eta_B V = (\eta V)_{\text{loc}} e^{-\frac{\sigma H_M}{RT}}$$

formuliert [87]. Hier wird über die Mischungsenthalpie H_M der Zusammenhang mit thermodynamischen Funktionen hergestellt. Während $\sigma = 0.25$ konstant ist, läßt sich der präexponentielle Faktor mit Hilfe von NRTL-Gleichungen beschreiben. Damit ist es prinzipiell möglich, die Mischungsviskosität allein aus Reinstoffdaten zu beschreiben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es jedoch einziger Zweck, eine Extrapolation der Mischungsviskosität aus Messungen im ternären System auf einen anderen Temperaturbereich vorzunehmen. Daher wurde ausschließlich die empirische Gl.(59) zur Anwendung gebracht. Deren temperaturunabhängigen Parameter sind in Tabelle A-8 im Anhang

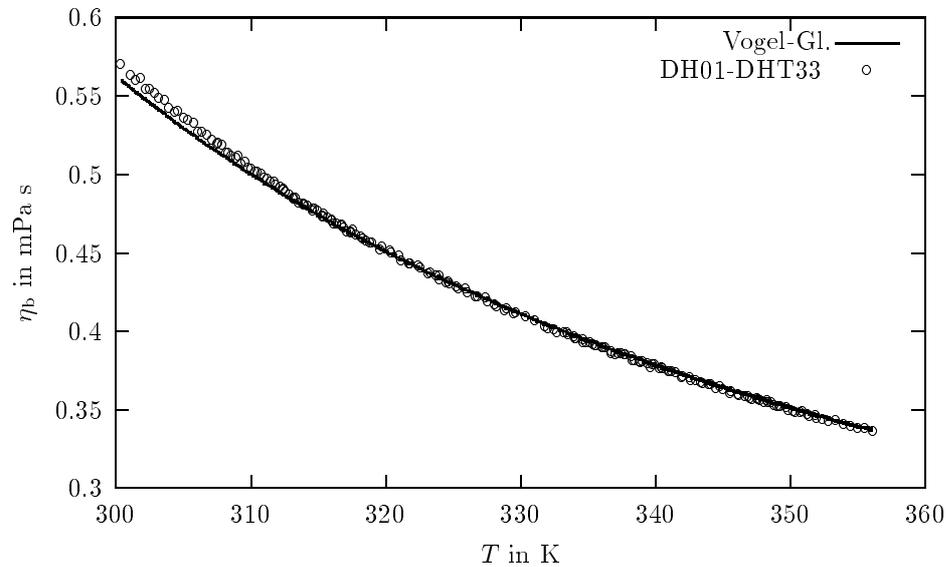


Abbildung 13: Dynamische Viskosität η_B der kritischen Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur im hydrodynamischen Bereich sowie Gl.(59) mit den Parametern der binären Mischung DH01.

A zusammengefasst. Die Anpassung ist sehr unsicher, was sich in großen Fehlern der Parameter bemerkbar macht. Die Abhängigkeit der hydrodynamischen Viskosität vom Toluengehalt ist im vermessenen Bereich sehr gering. Daher sind die Parameter der Gl.(59) praktisch identisch und überbestimmt. Dies kommt auch in Abb.13 zum Ausdruck, in der die einzelnen Mischungen nicht zu unterscheiden sind. Der Vergleich mit Gl.(59) unter Verwendung der binären Parameter zeigt nennenswerte Abweichungen nur bei sehr tiefen Temperaturen.

4.2.2 Nahe-kritischer Bereich

Im Temperaturbereich von $T - T_c = 0.03 \dots 1.3\text{K}$ wurden Viskositätsmessungen aller neun kritischen Mischungen vorgenommen. Die $\eta(T)$ -Datensätze enthalten jeweils 50-72 Temperaturen. Der kritische Anteil der dynamischen Viskosität ist jeweils aus $\eta_c = \eta/\eta_B$ zugänglich, wobei die Untergrund-Viskosität η_B durch Extrapolation der hydrodynamischen Viskosität mit Gl.(59) erhalten wurde. Daher hat der kritische Anteil der dynamischen Viskosität keine Einheit.

Abb. 14 zeigt wiederum für eine binäre und eine ternäre Mischung aus dem System DHT den kritischen Teil der dynamischen Viskosität η_c . Das asymptotische Verhalten bei Annäherung an die kritische Temperatur ist offenbar schwächer ausgeprägt als bei anderen beobachteten Größen. Im Gegensatz zu den Streulichtmessungen war es kaum möglich, in sehr geringer Entfernung von der kritischen Temperatur zu messen. Der Meßbereich war nach unten bei ca. $T - T_c > 0.1\text{K}$ begrenzt. Unterhalb dieser Temperaturen tra-

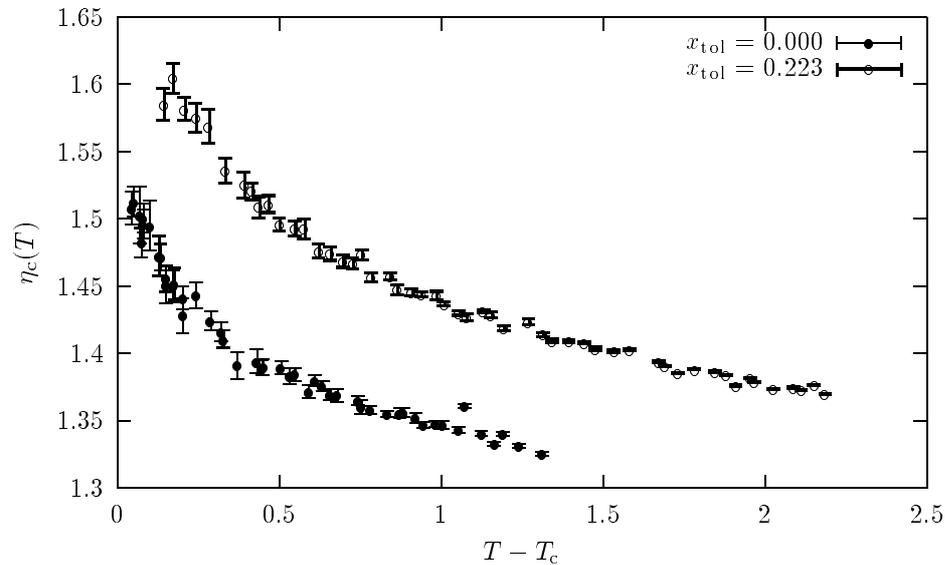


Abbildung 14: Kritischer Anteil der dynamischen Viskosität η_c in Abhängigkeit von der Temperatur in der binären (DH01 ●) und der einer ternären Mischung (DHT08 ○).

ten schwer reproduzierbare Effekte, wie z.B. ein Pulsen des Scherflusses auf, was die Messung stark beeinträchtigte. Auch im für die Messung zugänglichen Temperaturbereich ist eine vergleichsweise große Streuung der Meßwerte festzustellen. Im Bereich von $T - T_c = 0.2 - 1.0\text{K}$ muß z.B. eine Abweichung von ca. 15% hingenommen werden. Im gleichen Temperatur-Bereich wurden dem gegenüber z.B. bei der Ermittlung der Diffusionskoeffizienten Fehler von unter 2% erreicht.

Bei der Messung des kritischen Anteils der Viskosität wurden nur geringe Unterschiede in der Singularität zwischen binärer und ternären Mischungen festgestellt. Der Effekt, den die dritte Komponente verursacht, liegt i.a. innerhalb der Fehlergrenzen.

4.2.3 Hydrodynamische Korrelationslängen

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Diffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe des hydrodynamischen Limits $q \rightarrow 0$ aus der Linienbreite des Streulichts ermittelt. Die in Abschnitt 4.1.3 diskutierte universelle Skalenfunktion $\Omega(q\xi)$ konvergiert unter diesen Bedingungen gegen eins. Daher kann Gl.(56) zu einer, der STOKES-EINSTEIN-Gleichung (49) analogen Beziehung

$$\xi_{\text{hd}} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_m} \quad (60)$$

vereinfacht werden. Damit sind aus den Diffusionskoeffizienten und dynamischen Viskositäten die hydrodynamischen Korrelationslängen ξ_{hd} zugänglich [15][75]. Diese kennzeichnen die Längenskala kritischer Fluktuationen aus dem Blickwinkel des „critical slo-

wing down“, welches maßgeblich durch das Wachstum der Korrelationslänge hervorgerufen wird.

Für die Ermittlung der hydrodynamischen Korrelationslängen kritischer Fluktuationen wurde der kritische Anteil der wechselseitige Diffusionskoeffizienten D_m aus der dynamischen Lichtstreuung sowie im kritischen Bereich gemessene Viskositäten $\eta(T)$ herangezogen. Gl.(60) gestattet nicht die Verwendung des kritischen Anteils der Viskosität, da dieser wegen der Definition $\eta_c = \eta/\eta_B$ ohne Einheit ist. Die Gesamtviskosität mußte auf die Temperaturen der Diffusionsmessung interpoliert werden, was durch Kombination des Potenzgesetzes Gl.(69) und der VOGEL-Gleichung gelang:

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T-C}} (Q_0 \xi_0)^{z_\eta} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-z_\eta \nu} .$$

In Abb.15 und 16 ist der Vergleich der errechneten hydrodynamischen Korrelationslängen ξ_{hd} mit den Korrelationslängen aus der statischen Lichtstreuung beispielhaft für je eine binäre und eine ternäre Mischung dargestellt. Im Falle der binären Mischung DH01 werden die hydrodynamischen Korrelationslängen nur wenig größer als die statischen Korrelationslängen berechnet. Beide zeigen in etwa den gleichen Verlauf. Anders ist die Situation bei den vermessenen ternären kritischen Mischungen. Hier zeigt sich mit zunehmenden Toluengehalt ein eine signifikante Abweichung der mit verschiedenen Methoden ermittelten Korrelationslängen voneinander. Beispielsweise wird die hydrodynamische Korrelationslänge ξ_{hd} der ternären Probe DHT08 ($x_{tol} = 0.223$) um mehr als 30% zu groß berechnet. Dies zeigt, daß im ternären System DHT von der Gültigkeit der STOKES-EINSTEIN-KAWASAKI-Gleichung nicht ohne weiteres ausgegangen werden kann. Darüber hinaus ist auch die von binären Systemen übernommene Ermittlung des Diffusionskoeffizienten in Abschnitt 4.1.3 nicht unbedingt auf ternäre Systeme übertragbar.

Festzustellen ist weiterhin ein etwas geringerer Anstieg von ξ_{hd} gegenüber den statischen Korrelationslängen. Dies weist auf einen etwas kleineren effektiven Exponenten hin, der offenbar vom nicht kritischen Anteil der zugrundeliegenden Viskosität herrührt.

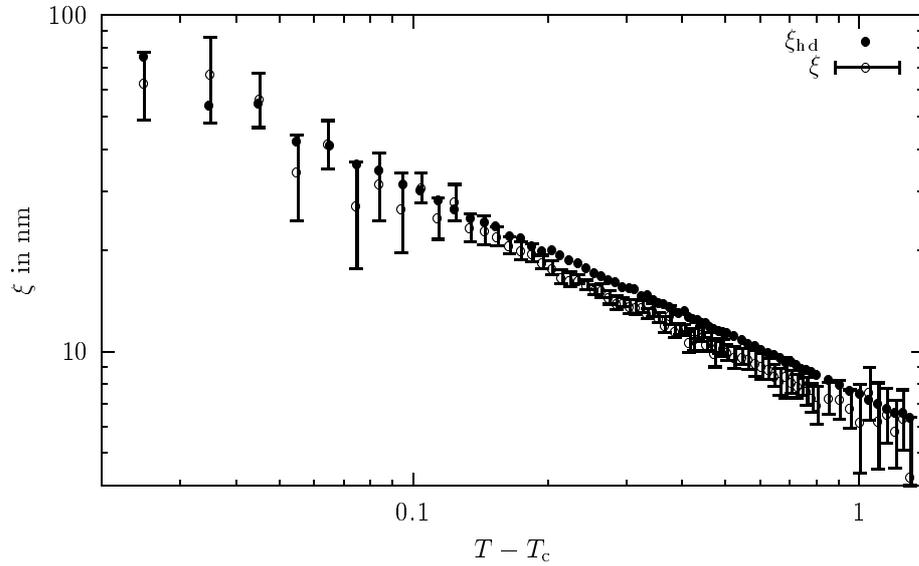


Abbildung 15: Vergleich der hydrodynamischen Korrelationslängen mit den Korrelationslängen aus der statischen Streulichtmessung am Beispiel der binären Probe DH01.

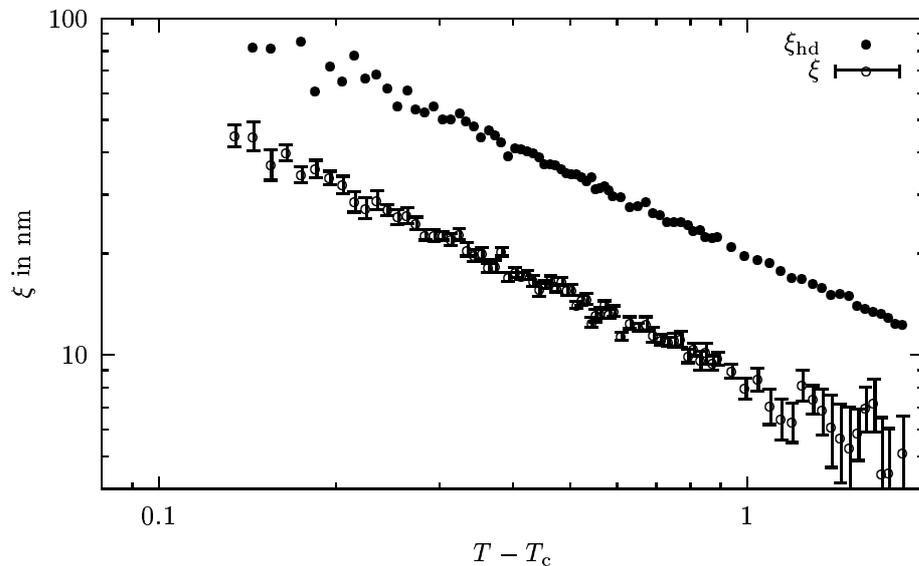


Abbildung 16: Vergleich der hydrodynamischen Korrelationslängen mit den Korrelationslängen aus der statischen Streulichtmessung am Beispiel der binären Probe DHT08.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Phasendiagramme

Abb.A-1 zeigt das isotherme Phasendiagramm des Systems DHT. Das System ist durch eine geschlossene Mischungslücke zwischen DMF und Heptan gekennzeichnet. Während die beiden binären Grenzsysteme mit Toluol im betrachteten Temperaturbereich vollständig mischbar sind, weist das System DMF+Heptan (dargestellt in Abb. A-2) einen oberen kritischen Mischungspunkt auf. Das System ist äußerst empfindlich gegenüber Spuren von Wasser, die üblicherweise durch DMF eingeschleppt werden. Auf Grund dessen differiert die Lage des binären kritischen Punktes in der Literatur z.T. erheblich. In der vorliegenden Arbeit wurde die Probe DH01 als kritisch identifiziert und bei dieser eine Entmischungstemperatur von $T_c = 341.882\text{K}$ festgestellt. WADEWITZ [84] ermittelte aus Koexistenzdichtemessungen einen ca. 0.8K höheren Wert.

Die Binodale in Abb.A-1 zeigt die Grenze des heterogenen Konzentrationsbereich bei 298.15K an. Sie ist das Ergebnis der von PASCHKE durchgeführten NRTL-Rechnungen. Als Grundlage dienten gaschromatographisch gemessene Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen bei 25°C, deren Konnoden ebenfalls eingezeichnet sind.

Dargestellt sind außerdem die neun vermessenen kritischen Mischungen sowie sechs Mischungen nicht kritischer Zusammensetzung, die aus der Variation der Mischung DHT08 hervorgegangen sind. Die deutlich sichtbare Streuung in den Zusammensetzungen der kritischen Mischungen geht auf Wägefehler zurück, die zu einer gewissen Unsicherheit in der Berechnung der tatsächlichen Zusammensetzung führt. Der kritische Zustand der Mischung ist davon unbeeinflusst und wurde jeweils durch das Volumen-Äquivalenz-Kriterium sichergestellt. Danach wurde eine Probe als kritisch betrachtet, wenn die Volumenverhältnisse der koexistierenden Phasen noch bei 10 mK unterhalb von T_c Eins ergaben (siehe Abschn. 3.2.4). Der Verlauf der kritischen Zusammensetzungen zeigt, daß die kritische Linie eine leichte Asymmetrie bezüglich des binären Grenzsystems aufweist. Dies hat Konsequenzen für die Behandlung kritischer Phänomene in diesem System: Definitionsgemäß ist der Ordnungsparameter $\sigma = x_{\text{DMF}} - x_{c,\text{DMF}}$ eine Konzentrationsdifferenz bezüglich einer Komponente in den korrespondierenden Phasen des binären Grenzsystems DMF+Heptan. Durch die beobachtete Neigung der Konnoden wird die Richtung des Ordnungsparameters ausgelenkt.

Mischung DH01 sowie die ternären kritischen Mischungen bis ca. 20 Mol-% Toluengehalt entmischen oberhalb 298.15K. Dies ermöglicht einen Vergleich mit den von PASCHKE angegebenen Werten. Dazu wurden die Proben bei der angegebenen Temperatur temperiert und die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen analysiert. Im Phasendiagramm sind die ermittelten Koexistenz-Molenbrüche eingezeichnet. Es zeigt sich, daß der aus den kritischen Mischungen gewonnene Verlauf der Binodalen auf eine deutlich kleinere Mischungslücke hinweist. Besonders groß sind die Differenzen im Bereich der kritischen Entmischung. Dies steht im Einklang mit der bei vielen nicht wässrigen Systeme-

men beobachteten drastischen Erhöhung der Entmischungstemperaturen bei Anwesenheit geringster Spuren von Wasser.

Eine Modellierung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der kritischen Linie gelingt mit Hilfe der Stabilitätsbedingungen Gl.(1) und Gl.(2) für eine homogene ternäre Mischung aus Abschnitt 3.3.1. Die gewonnenen Ausdrücke beim Lösen des Gleichungssystems sind sehr komplex, andererseits stehen nur neun kritische Punkte zur Verfügung. Sie dienen daher nur als Ausgangsbasis zur Ermittlung der prinzipiellen mathematischen Form der gesuchten Gleichung. Vereinfacht kann die kritische Linie im Sinne einer Interpolation mit einer quadratischen Gleichung bezüglich des Heptangehaltes angegeben werden.

$$x_{\text{tol}} = c (x_{\text{c,bin}}^2 - x_{\text{hep}}^2) \quad (61)$$

Hier kennzeichnet $x_{\text{c,bin}}$ den Heptangehalt der binären kritischen Mischung, während der Parameter $c = 1.68$ an die Zusammensetzungen der kritischen Mischungen angepasst wurde. Als visuelle Entmischungstemperatur $T_{\text{c,bin}}$ wurde diejenige Temperatur identifiziert, bei der der Hauptstrahl eines 5mW Helium/Neon-Lasers in der Projektion verschwindet (siehe Abschn. 3.2.3). Dadurch konnte T_{c} auf ca. 4mK reproduziert werden. Damit wird nunmehr der Verlauf der kritischen Linie in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt. Dieser ist mit einer quadratischen Gleichung

$$\frac{T_{\text{c,vis}}}{T_{\text{c,bin}}} = 1 - ax_{\text{tol}} - bx_{\text{tol}}^2 \quad (62)$$

beschreibbar, wobei $T_{\text{c,bin}}$ die kritische Temperatur der binären Mischung repräsentiert. Die beiden Parameter wurden zu $a = 0.447$ und $b = 0.717$ bestimmt.

5.2 Einfache Potenzgesetze

5.2.1 Effektive statische kritische Exponenten

Die Definition kritischer Exponenten ist eng an die Skalenhypothese (siehe Abschnitt 2.1.3) gebunden. Demnach läßt sich die Temperaturabhängigkeit der ermittelten statischen Größen ξ und $C_{\chi T}$ mit Potenzgesetzen, z.B.

$$\xi(T) = \xi_0 \left(\frac{T - T_{\text{c}}}{T_{\text{c}}} \right)^{-\nu} \quad (63)$$

beschreiben, wobei ν der universelle kritische Exponent (hier z.B. der Korrelationslänge) ist. Der Wert eines kritischen Exponenten sollte in allen Systemen der Universalitätsklasse des dreidimensionalen ISING-Modells identisch sein. Unter der Arbeitshypothese, daß sich auch ternäre kritische Mischungen mit einem solchen Modell beschreiben lassen, wurden einfache Potenzgesetze sowohl für die binäre als auch für alle ternären kritischen Mischungen zur Anwendung gebracht.⁵

⁵Die detaillierte Analyse der statischen Streulichtmessungen am System DHT ist in [56] wiedergegeben.

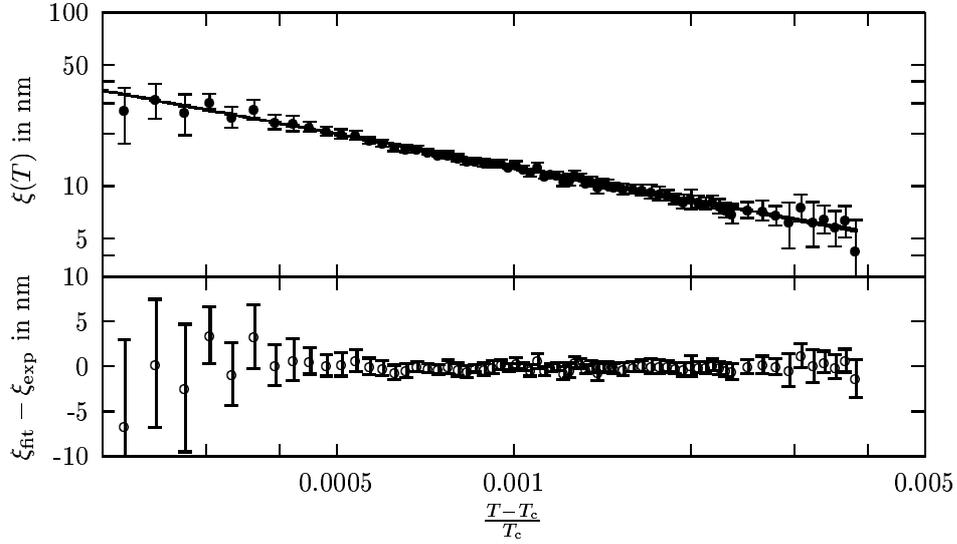


Abbildung 17: Anpassung der Parameter des Potenzgesetzes Gl.(63) (–) an die temperaturabhängigen Korrelationslängen $\xi(T)$ der binären Probe DH01 (●), sowie deren Abweichungen (○).

Korrelationslänge: Die Ermittlung der Parameter ξ_0, T_c und ν (Gl.63) erfolgte zunächst durch Anpassung des Potenzgesetzes an die $\xi(T)$ -Datensätze des binären und der acht ternären kritischen Mischungen. Dabei wurde zunächst auf eine Fixierung einzelner Parameter auf vermeintlich „korrekte“ Werte verzichtet. Als Startwerte für die Fits dienen der theoretische Exponent $\nu = 0.63$, die visuelle Entmischungstemperatur $T_c = T_{c,vis}$ und ein Erfahrungswert für die kritische Amplitude von $\xi_0 = 0.2\text{nm}$. Unter diesen Bedingungen wurden die in Tab.A-4 zusammengefassten Werte für die genannten Parameter erhalten. Für alle Mischungen, auch die für die ternären, konnte eine Anpassung an das einfache Potenzgesetz gefunden werden. Eine systematische Abweichung der Modellgleichung vom $\xi(T)$ -Datensatz war weder bei der binären (siehe Abb. 17) noch bei den ternären Mischungen zu beobachten, wie Abb. 18 beispielhaft für die Probe DHT08 zeigt.

Werden die Ergebnisse der Anpassung aller neun kritischen Proben wie in Abb. 19 in Abhängigkeit vom Gehalt an Toluol aufgetragen, ist ein systematisches Wachstum des kritischen Exponenten ν festzustellen. Gemäß dem Renormierungskonzept für kritische Mischungen mit „versteckten“ Variablen sollte der Grenzwert bei

$$\nu_x = \frac{\nu}{1 - \alpha} \approx 0.71 \quad (64)$$

erreicht werden. Ein Vergleich mit den Exponenten aus der Anpassung zeigt, daß ν_x mit $\nu = 0.84$ bei einigen vermessenen Proben bei weitem überschritten wird. Gleichzeitig nimmt die kritische Amplitude mit $\xi_0 < 0.08\text{nm}$ extrem kleine Werte an, während die kritische Temperatur mit Abweichungen von $|T_{c,vis} - T_{c,fit}| < 10\text{mK}$ annähernd richtig wiedergegeben wird.

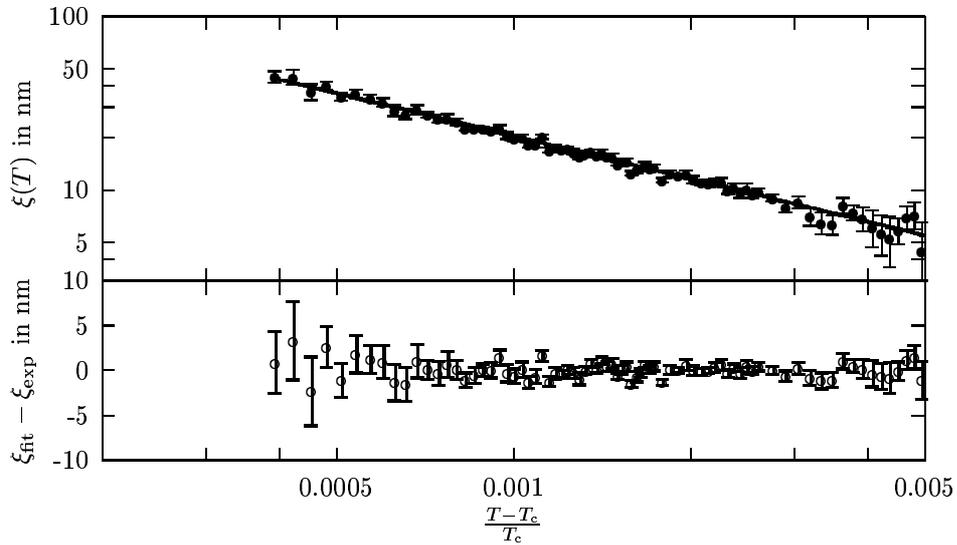


Abbildung 18: Anpassung der Parameter des Potenzgesetzes Gl.(63) (–) an die temperaturabhängigen Korrelationslängen $\xi(T)$ der ternären Probe DHT08 (●), sowie deren Abweichungen (○).

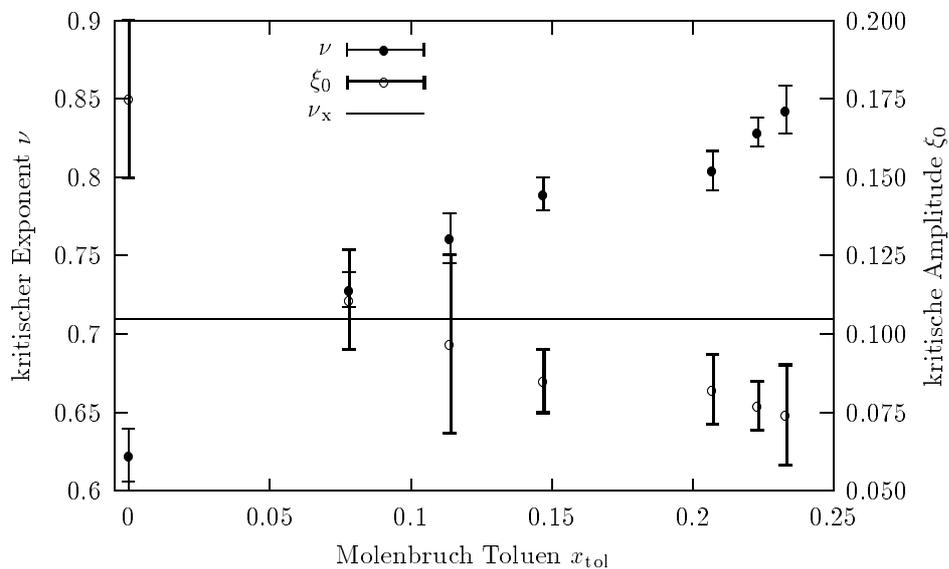


Abbildung 19: Effektiver kritischer Exponent ν der Korrelationslänge kritischer Fluktuationen in Abhängigkeit von der Konzentration der dritten Komponente. Ergebnisse der freien Anpassung an das Potenzgesetz Gl.(63) (●). Zum Vergleich sind die theoretischen Werte des Exponenten für die FISHER-Renormierung angegeben.

Ein ähnliches Verhalten wurde bereits beim Vergleich statischen und dynamischen kritischen Exponenten einer binären und einer ternären Mischung im System Anilin + Cyclohexan + p-Xylen beobachtet [55][54]. Wenngleich die freie Anpassung der Korrelationslängen an einfache Potenzgesetze gelingt, sind sowohl die resultierenden Exponenten als auch die kritischen Amplituden problematisch. Zum einen gibt es keinen zwingenden Grund, weshalb der grundlegende Mechanismus des Phasenübergangs am kritischen Punkt bei ternären Mischungen ein anderer sein sollte. Nur dies könnte ein derartiges Wachstum der Exponenten mit der Konzentration der dritten Komponente erklären. Zum anderen haben die kritischen Amplituden am Flüssig-Flüssig-Phasenübergang für nahezu alle bisher vermessenen niedermolekularen Systeme Werte zwischen 0.1 und 0.4 nm, was in etwa die Molekülgrößen widerspiegelt.

Als Nebenbedingung wurde daher angenommen, daß sich die kritische Amplitude der Korrelationslänge nur linear mit x_{tol} ändert und auch dies nur mit kleinen Beträgen. Das modifizierte Modell lautet demnach:

$$\xi(T, x_{\text{tol}}) = (\xi_{0,\text{bin}} + Bx_{\text{tol}}) \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\nu} \quad (65)$$

wobei $\xi_{0,\text{bin}}$ die kritische Amplitude der binären Mischung, aus Gl.(63) ist und B einen kleinen Wert annimmt. Die Größe von B läßt sich grob aus dem molaren Volumen v_0 abschätzen [2], das durch ein universelles Skalengesetz

$$A_0 = 0.18 \frac{v_0}{\xi_0^3}$$

mit der kritischen Amplitude der isochoren Wärmekapazität A_0 verbunden ist [3]. Werden die Molvolumina der reinen Komponenten zugrunde gelegt und eine Linearkombination in der Mischung angenommen, kann $B \approx -0.01$ erwartet werden. Allerdings ist bei dieser Abschätzung zu berücksichtigen, daß das genannte Skalengesetz bislang nur für binäre Mischungen nachgewiesen ist. Die Anpassungen an das Modell Gl.(65) erfolgte für jeden $\xi(T)$ -Datensatz einzeln bei fixiertem x_{tol} . Alle anderen Parameter waren variabel. Als Startwerte wurden $B = 0$, $T_c = T_{c,\text{vis}}$ und $\nu = 0.63$ angenommen. In Abb.20 und Tab.A-5 sind die Ergebnisse dieser Anpassungen dargestellt. Hierin ist das ermittelte $B(x_{\text{tol}})$ wieder in ξ_0 umgerechnet.

Aufgrund der Einschränkung des Verlaufs vom $\xi_0(x_{\text{tol}})$ hängt die kritische Amplitude nahezu linear vom Gehalt der dritten Komponente ab. Der Anstieg der Amplitude liegt mit $B \approx 0.12\text{nm}$ nicht im Bereich der Erwartungen. Weiterhin ist die starke Korrelation zwischen der Amplitude und dem Exponenten erkennbar, was seinen Ausdruck auch im nahezu linearen Verlauf von $\nu(x_{\text{tol}})$ findet. Die kritischen Temperaturen werden wiederum zuverlässig wiedergegeben.

Während die bei der Anpassung an Gl.(63) kritisierten unplausiblen Werte für die kritischen Amplituden vermieden werden, sind die kritischen Exponenten immer noch sehr

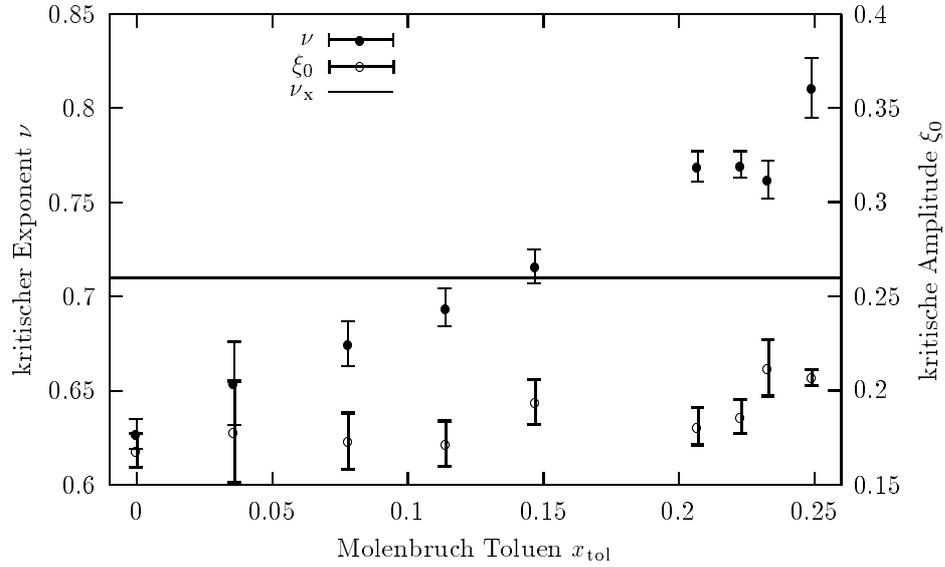


Abbildung 20: Abhängigkeit des kritischen Exponenten ν (●) und der kritischen Amplitude ξ_0 (○) der Korrelationslänge vom Toluengehalt x_{tol} entlang der kritischen Linie bei Verwendung des modifizierten Potenzgesetzes Gl.(65). Zum Vergleich mit der FISHER-Renormierung ist deren Grenzwert $\nu_x = 0.71$ eingezeichnet.

groß. Der Grenzwert der FISHER-Renormierung ([29],[32]) für den kritischen Exponenten der Korrelationslänge wird deutlich überschritten. Eine derartige Vergrößerung des kritischen Exponenten ist nur zu erklären durch

- einen prinzipiell vom binären System verschiedenen Mechanismus bei der Bildung der Korrelationsbereiche, was innerhalb des ISING-Modells nicht zu erklären ist, oder
- einen weiteren Freiheitsgrad, der eine Auslenkung des thermodynamischen Pfades bei der Annäherung an den kritischen Punkt zur Folge hat.

Osmotische Suszeptibilität: Mit der Vergrößerung der räumlichen Ausdehnung kritischer Fluktuationen geht auch eine größere Amplitude der Konzentrationsschwankungen einher. Daher ist im Rahmen der statischen Skalenhypothese auch für die osmotische Suszeptibilität die Gültigkeit eines Potenzgesetz

$$C_{\chi_T}(T) = C_{\chi_{T,0}} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\gamma} \quad (66)$$

anzunehmen. Wie schon bei der Korrelationslänge beschrieben, wurden Gl.(66) ohne Fittierung einzelner Parameter an die neun kritischen Datensätze $C_{\chi_T}(T)$ angepasst. Als

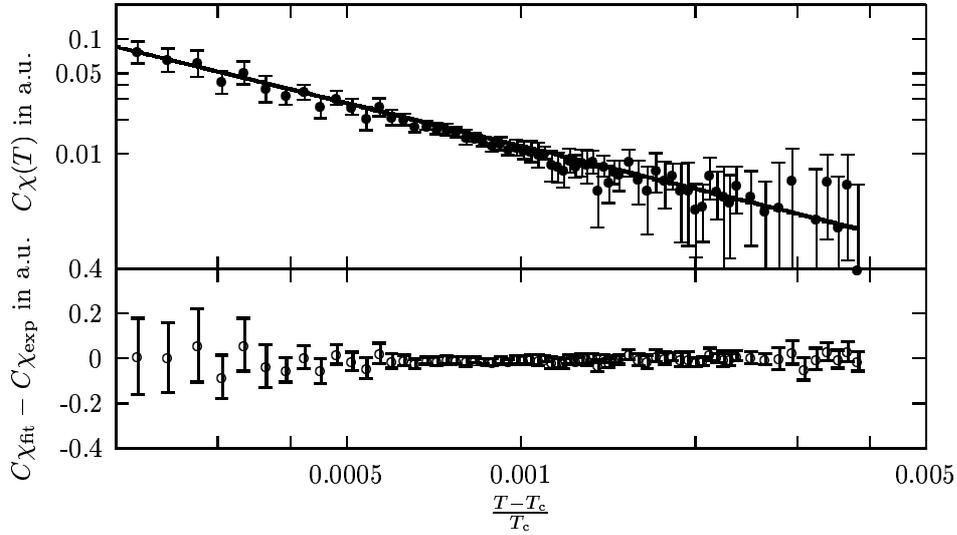


Abbildung 21: Anpassung der Parameter des Potenzgesetzes Gl.(66) (–) an die temperaturabhängigen osmotischen Suszeptibilitäten $C_{\chi_T}(T)$ der binären Probe DH01 (●), sowie deren Abweichungen (○).

Startwerte wurden der theoretische Wert für den kritischen Exponenten $\gamma = 1.24$, die visuell bestimmte Entmischungstemperatur $T_c = T_{c,\text{vis}}$ sowie eine kritische Amplitude von $C_{\chi_{T,0}} = 1 \text{ a.u.}$ angenommen. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tab.A-6 zusammengefasst.

Wiederum waren keine systematischen Abweichungen des Temperaturverlaufes $C_{\chi_T}(T)$ in den ternären Mischungen vom einfachen Potenzgesetz festzustellen. Sowohl die Suszeptibilität des in Abb.21 dargestellten binären Systems als auch der ternären Mischungen, beispielhaft an Hand der Probe DHT08 in Abb.22 gezeigt, lassen sich mit dem einfachen Potenzgesetz beschreiben. Unter rein numerischen Gesichtspunkten ist Gl.(66) kein schlechtes Modell für die temperaturabhängigen Suszeptibilitäten. Bei der Auftragung der kritischen Exponenten gegenüber dem Toluengehalt ist ein systematisches Wachstum zu beobachten. Während der kritische Exponent γ der binären Mischung näherungsweise mit dem des ISING-Gitters übereinstimmt, nehmen die Exponenten der ternären Mischung sehr große Werte an. Es wurden kritische Exponenten von bis zu $\gamma = 1.52$ ermittelt Auch bei den osmotischen Suszeptibilitäten zeigt der Vergleich mit dem Grenzwert der FISHER-Renormierung

$$\gamma_x = \frac{\gamma}{1 - \alpha} \approx 1.39$$

einen zu großen kritischen Exponenten an. Analog zu den Ergebnissen aus der Anpassung der Korrelationslängen geht das Exponenten-Wachstum mit einer charakteristischen Verkleinerung der kritischen Amplituden $C_{\chi_{T,0}}$ einher. Die kritische Temperatur T_c wird wiederum im Rahmen der Fehlergrenzen korrekt wiedergegeben. Die Differenz zur visuell ermittelten Entmischungstemperatur $T_{c,\text{vis}}$ ist in der Regel kleiner als 10mK.

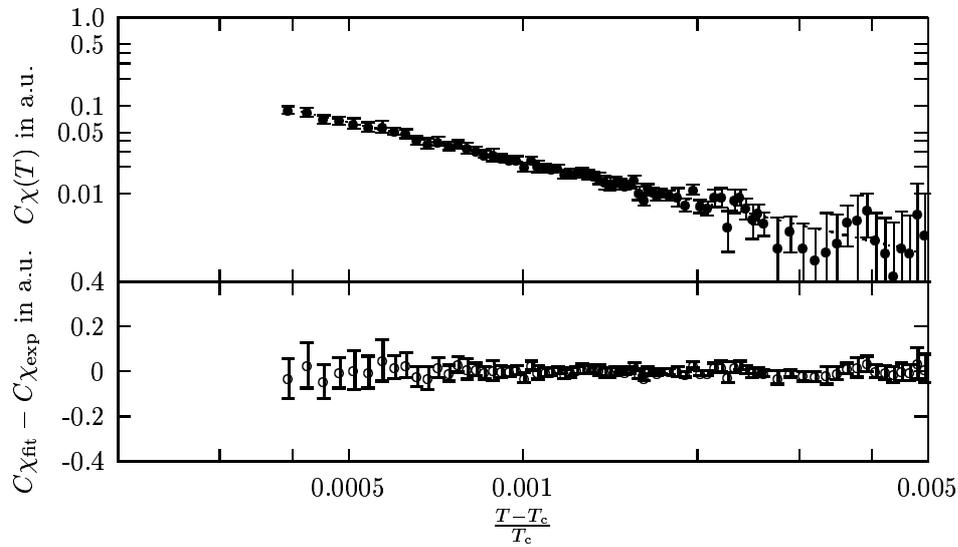


Abbildung 22: Anpassung der Parameter des Potenzgesetzes Gl.(66) (–) an die temperaturabhängigen osmotischen Suszeptibilitäten $C_{\chi T}(T)$ der ternären Probe DHT08 (•), sowie deren Abweichungen (◦).

Wie schon bei der Analyse der temperaturabhängigen Korrelationslängen beschrieben, ist die Korrelation zwischen den Parametern der Potenzgesetze sehr stark. Dies kommt zum einen in der Korrelationsmatrix der Anpassung zum Ausdruck ($\mathbf{C}(\gamma, C_{\chi T,0}) \approx 1$), zum anderen zeigen die $\gamma(x_{\text{tol}})$ bzw. $C_{\chi T,0}(x_{\text{tol}})$ -Plots in Abb.23 eine deutliche gegensinnige Abhängigkeit der Parameter. Die Beschränkung der Konzentrationsabhängigkeit der kritischen Amplitude ist im Falle von $C_{\chi T,0}(x_{\text{tol}})$ nur schwer zu begründen. Eine lineare Abhängigkeit von x_{tol} mit kleinen Anstiegen wie bei der Amplitude der Korrelationslänge kann kaum vorausgesetzt werden. Wie schon bei der Anwendung von Gl.(65) führt die Anpassung einer analog aufgebauten Gleichung zwar zu einem (zwangsläufig) linearen Verhalten. Die Größe der Exponenten wird jedoch nicht auf die theoretischen Werte der FISHER-Renormierung reduziert. Daher wird auf die Darstellung dieser Anpassungen verzichtet.

Statische Skalenbeziehung Aus der statischen Skalenhypothese gehen eine Reihe von Beziehungen zwischen den einzelnen kritischen Exponenten hervor. Diese Skalengesetze gelten in allen Universalitätsklassen. Aus den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Größen läßt sich eine dieser Gleichungen, die *Hyperskalenbeziehung*

$$\gamma = (2 - \eta^*)\nu \quad (67)$$

auf ihre Gültigkeit testen. Dabei wird für den Strukturfaktorexponenten der theoretische Wert von $\eta^* = 0.06$ angenommen. In Abb.24 wurde jeweils die linke und die rechte Seite von Gl.(67) gegen den Molenbruch der dritten Komponente aufgetragen. In einem Bereich bis ca. 15 Mol% Toluol liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen. Das

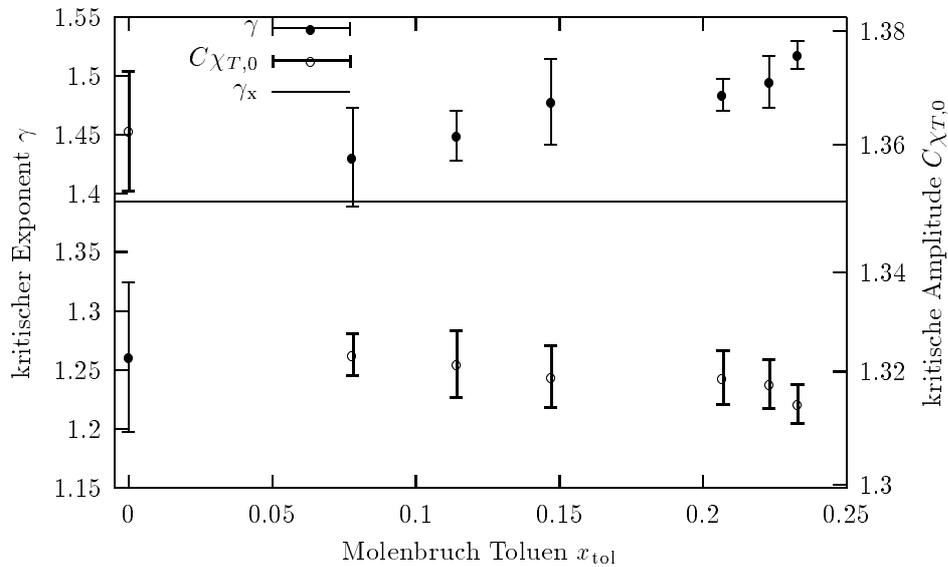


Abbildung 23: Effektiver kritischer Exponent γ der osmotischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Konzentration der dritten Komponente. Ergebnisse der freien Anpassung an das Potenzgesetz Gl.(66) (●). Zum Vergleich sind der theoretische Wert des Exponenten für die FISHER-Renormierung γ_x angegeben.

Wachstum der effektiven Exponenten erfolgt also innerhalb dieses Bereiches gemäß dem Universalitätskonzept. Bei größeren Konzentrationen ist einerseits mit einer Renormierung des Strukturfaktorexponenten zu rechnen. Andererseits kann auch die Auslenkung des Ordnungsparameters bereits einen merklichen Einfluß ausüben.

5.2.2 Effektive dynamische kritische Exponenten

Mit dem asymptotischen Verhalten der Korrelationslänge $\xi(T)$ und der osmotischen Suszeptibilität $C_{\chi T}(T)$ nahe des kritischen Phasenübergangs werden Ausdehnung und Stärke kritischer Fluktuationen beschrieben. Dies hat ebenfalls Auswirkungen auf die dynamischen Variablen des Systems. Für den wechselseitigen Diffusionskoeffizienten $D_m(T)$ heißt das, die divergierende Größe der diffundierenden Spezies hemmt den Transportvorgang. Zusätzlich ist der Ausgleich eines Gradienten durch ein verschwindendes Feld behindert. Beides trägt zum sogenannten „critical slowing down“ der Transportprozesse bei. Für $D_m(T)$ und die dynamische Viskosität $\eta(T)$ ist also im Rahmen der dynamischen Skalenhypothese ebenfalls mit der Gültigkeit eines Potenzgesetzes zu rechnen.

Wechselseitiger Diffusionskoeffizient: Die in Abschnitt 4.1.3 diskutierten wechselseitigen Diffusionskoeffizienten $D_m(T)$ enthalten wegen der Linienbreitenkorrektur nur noch den durch kritische Fluktuationen verursachten Anteil. Daher wird die Gültigkeit eines Potenzgesetzes

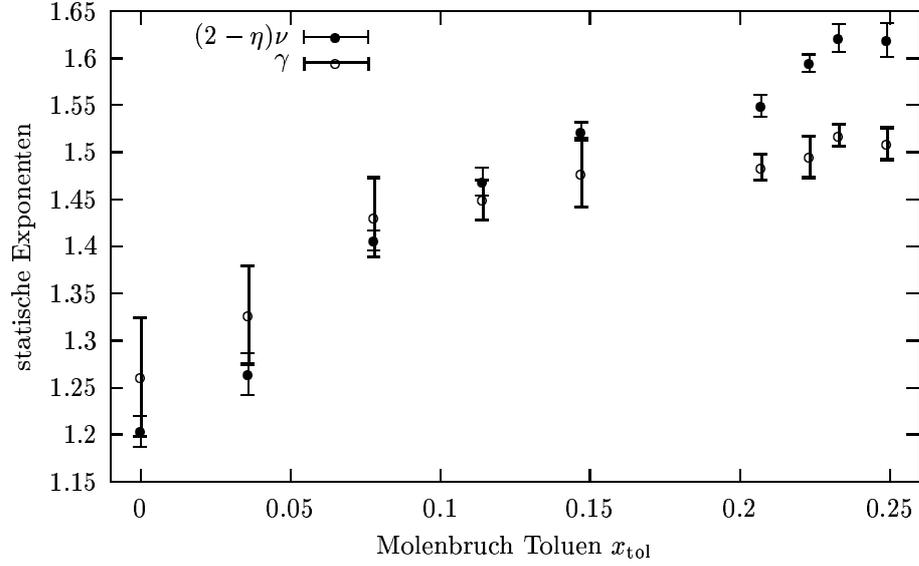


Abbildung 24: Die Hyperskalen-Beziehung im System DHT: Dargestellt sind die mit einfachen Potenzgesetzen ermittelten effektiven kritischen Exponenten der Korrelationslänge als $(2 - \eta^*)\nu$ (●) und der osmotischen Suszeptibilität γ (○) in Abhängigkeit vom Toluengehalt.

$$D_m(T) = D_{m,0} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{\nu^*} \quad (68)$$

zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit angenommen. In Analogie zu den statischen Variablen wurde Gl.(68) ohne Fixierung einzelner Parameter an $D_m(T)$ -Datensätze der neun kritischen Proben angepasst. Als Startparameter wurden der aus der dynamischen Renormierungsgruppen-Rechnung herrührende Wert $\nu^* = 0.67$, die visuelle Entmischungstemperatur $T_c = T_{c,\text{vis}}$ und eine Amplitude von $D_{m,0} = 1000 \frac{(\mu\text{m})^2}{\text{s}}$ gesetzt.

Wiederum konnte sowohl für die binäre (siehe Abb.25) als auch für die ternären kritischen Mischungen, beispielsweise DHT08 in Abb.26, eine Anpassung an das einfache Potenzgesetz ohne auffällige systematische Abweichungen gefunden werden. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tabelle A-7 zusammengefasst. Die kritischen Temperaturen werden annähernd richtig wiedergegeben, was als ein Kriterium für die Qualität der Anpassung zu sehen ist. Andererseits erwies sich die Abhängigkeit der Parameter untereinander als sehr stark. Die Elemente der Korrelationsmatrix sind nahezu Eins.

Die Auftragung der mit Gl.(68) ermittelten Werte für die kritischen Exponenten ν^* gegen den Gehalt an Toluens zeigt, wie in Abb.27 zu sehen ist, wieder einen sehr starken Anstieg. Auch der Exponent des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten übersteigt den theoretischen Wert von

$$\nu_x^* = \frac{\nu^*}{1 - \alpha} \approx 0.75$$

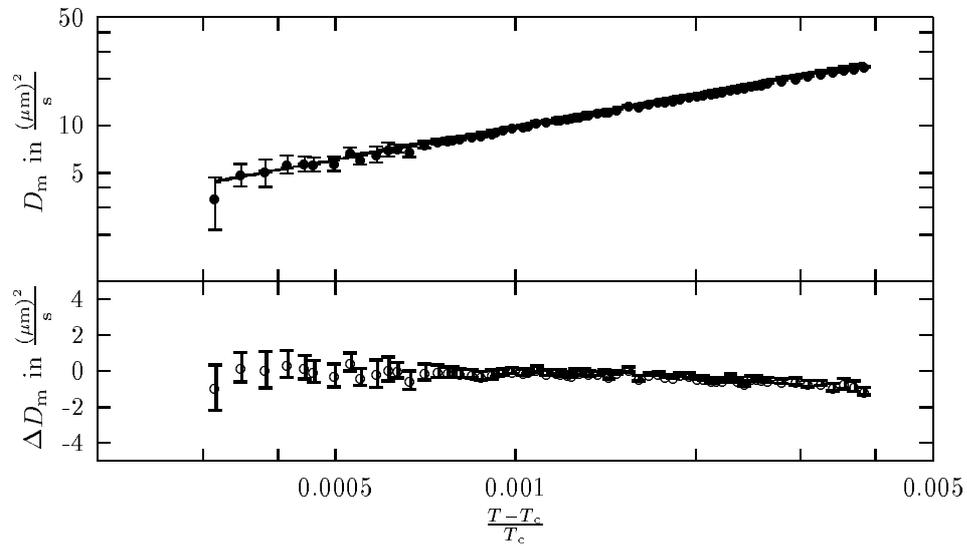


Abbildung 25: Anpassung der Parameter des Potenzgesetzes Gl.(68) (-) an die temperaturabhängigen, wechselseitigen Diffusionskoeffizienten $D_m(T)$ der binären Probe DH01 (●), sowie deren Abweichungen (○).

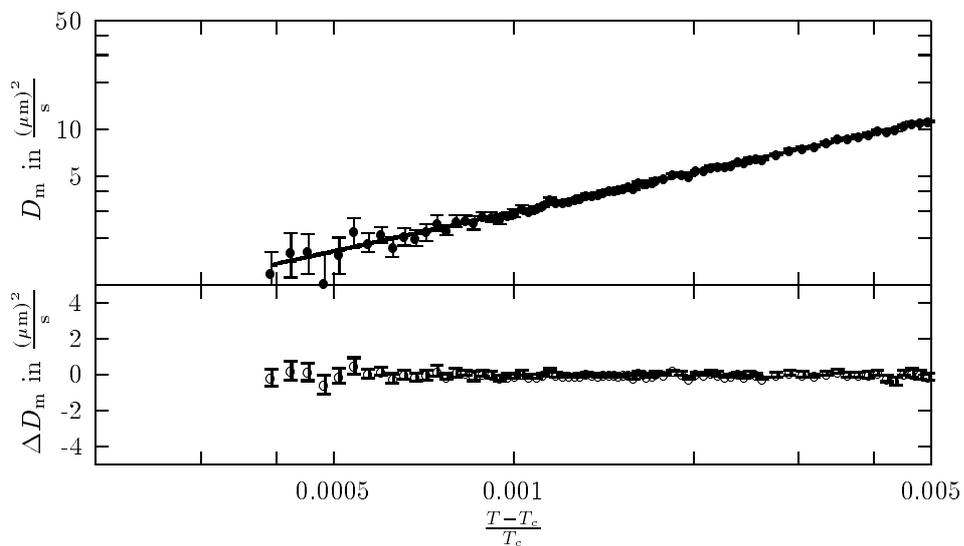


Abbildung 26: Anpassung der Parameter des Potenzgesetzes Gl.(63) (-) an die temperaturabhängigen, wechselseitigen Diffusionskoeffizienten $D_m(T)$ der ternären Probe DHT08 (●), sowie deren Abweichungen (○).

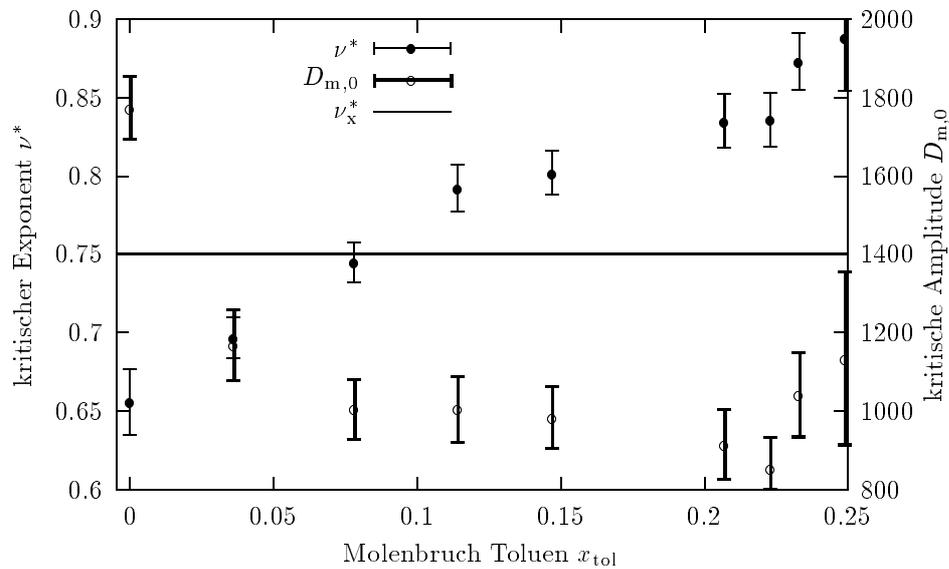


Abbildung 27: Effektiver kritischer Exponent ν^* des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration der dritten Komponente. Ergebnisse der freien Anpassung an das Potenzgesetz Gl.(68) (●). Zum Vergleich ist der theoretische Wert des Exponenten für die FISHER-Renormierung angegeben.

aus der FISHER-Renormierung bei Toluengehalten von $x_{tol} > 10\%$ bei weitem. Auch die, bei den statischen Exponenten beobachtete, gegenläufige Konzentrationsabhängigkeit der kritischen Amplitude ist im Falle der Amplitude $D_{m,0}$ des Diffusionskoeffizienten wiederum charakteristisch und zeigt nochmals die starke Korrelation beider Parameter.

Der bei der Auswertung der Korrelationslängen diskutierte lineare Verlauf der kritischen Amplitude kann beim wechselseitigen Diffusionskoeffizienten nicht zur Anwendung gebracht werden. Während bei binären Mischungen die kritische Amplitude des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten $D_{m,0}$ mit der Diffusion im hydrodynamischen Bereich in Verbindung gebracht wird, ist dies bei ternären Systemen nicht ohne weiters möglich. Zum einen wird die hydrodynamische Diffusion ternärer Mischungen durch eine Diffusionsmatrix

$$\mathbf{D}_m = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix}$$

bestimmt. Eine Aufspaltung des Diffusionskoeffizienten in mehrere Elemente konnte jedoch bei keiner ternären Mischung beobachtet werden. Zum anderen ist selbst für die Hauptelemente dieser Matrix die Form der Konzentrationsabhängigkeit nicht bekannt. Aus dem gleichen Grunde können auch keine Annahmen über den Verlauf der Amplitude des Diffusionskoeffizienten unter Verwendung der EINSTEIN-STOKES-Gleichung gewonnen werden.

Dynamische Viskosität In Ergänzung zu den aus Streulichtmessungen zugänglichen Größen wurden die zur Untergrundkorrektur der Linienbreiten notwendigen dynamischen Viskositäten auch im kritischen Bereich vermessen. Der dynamischen Skalenhypothese folgend, ist die dynamische Viskosität mit der Korrelationslänge über den Exponenten z_η verknüpft:

$$\eta = \eta_B (Q_0 \xi)^{z_\eta} .$$

Eine Temperaturabhängigkeit $\eta(T)$ ergibt sich aus der Kombination mit Gl.(63), so daß bei Gültigkeit der Aussagen der dynamischen und statischen Skalenhypothese für den kritischen Anteil der dynamischen Viskosität ein Potenzgesetz

$$\eta_c(T) = \frac{\eta(T)}{\eta_B(T)} = (Q_0 \xi_0)^{z_\eta} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-z_\eta \nu} \quad (69)$$

anzunehmen ist. Im Rahmen der Untersuchung einfacher Potenzgesetze wurden die Anpassungen der Parameter der Gl.(69) an die neun Datensätze des temperatuabhängigen kritischen Teils der dynamischen Viskosität unter Verwendung des effektiven kritischen Exponenten der Korrelationslänge $\nu(x_{\text{tol}})$ und der dazugehörigen Amplitude $\xi_0(x_{\text{tol}})$ vorgenommen. Diese Parameter blieben während der Anpassung fixiert. Für den kritischen Exponenten $z_\eta = 0.065$ wurde sein theoretischer Wert als Startwert gesetzt. Die beiden anderen Startwerte $T_c = T_{c,\text{vis}}$ und $Q_0 = 15.0 \frac{1}{\text{nm}}$ beruhen auf Voruntersuchungen bzw. der Messung des binären Systems. Die Anpassungen an die Viskositätsdaten waren bei weitem unsicherer als bei allen anderen vermessenen Größen. Die Variation der Startparameter verursachte z.T. dramatische Änderungen in der Ermittlung der Parameter. Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle A-9 dargestellt. Die Werte für die kritische Amplitude z_η liegen etwa in der Größenordnung des theoretischen Wertes. Die Fehler sind jedoch größer als 15%, so daß keine Aussagen über den Einfluß der dritten Komponente auf den Wert des effektiven Exponenten der Viskosität gemacht werden können. Eine signifikante Abhängigkeit der kritischen Amplitude Q_0 oder des Exponenten z_η kann aus den ermittelten Daten jedenfalls nicht abgeleitet werden.

Als Kriterium für die Qualität der Anpassung diene u.a. die richtige Berechnung der kritischen Temperatur. In Abb.28 sind die Abweichungen der berechneten kritischen Temperatur von der visuell bestimmten Phasentrennungstemperatur dargestellt. Im Vergleich zu den Datensätzen der anderen gemessenen Größen, ist die Anpassung an die dynamische Viskosität mangelhaft. Die Entmischungstemperaturen werden z.T. mit einer Abweichung von 120mK ermittelt. Andererseits ist zu bedenken, daß eine Reihe von Unsicherheitsfaktoren in die Anpassung an den Datensatz der Viskositäten eingehen. So werden die Ergebnisse aus der Analyse der Korrelationslängen, nämlich ξ_0 und ν als korrekt vorausgesetzt. Desweiteren gehen die Fehler bei der Ermittlung der Parameter der VOGEL-Gleichung in die Analyse mit ein. Eine Anpassung ohne Fixierung von ν und ξ_0 macht Gl.(69) zu flexibel und mußte aufgegeben werden.

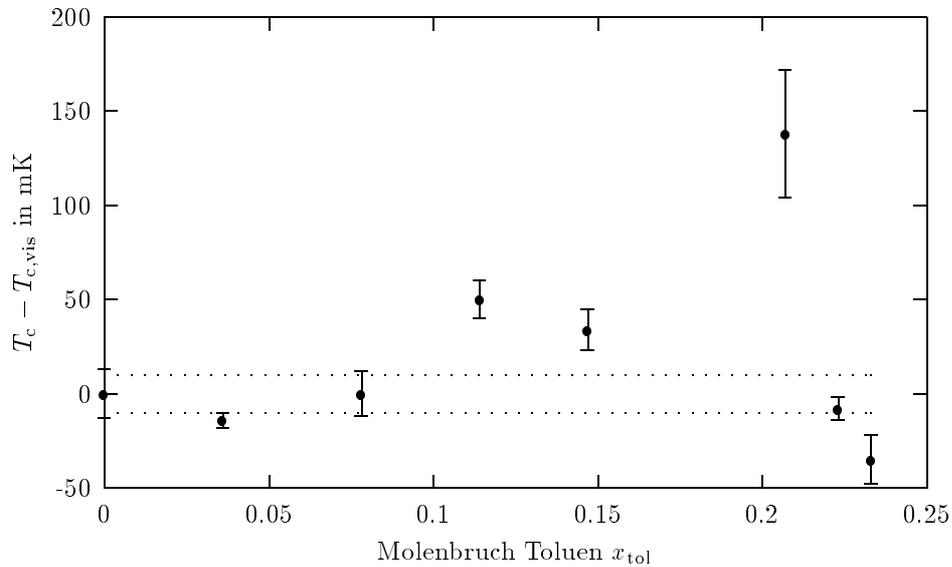


Abbildung 28: Abweichung der aus Viskositätsmessungen im kritischen Bereich mit Gl.(69) berechneten kritischen Temperaturen T_c gegenüber den visuell bestimmten Entmischungstemperaturen $T_{c,vis}$. Die Linien ($\cdot \cdot \cdot \cdot$) stellen die bei anderen Anpassungen üblichen Abweichungen von 10mK dar.

Dynamische Skalenbeziehungen Eine wichtige Aussage der dynamischen Skalenhypothese ist die Kopplung der dynamischen Viskosität im kritischen Bereich an die Korrelationslänge in Gl.(17) sowie die Darstellung der Linienbreite Γ als homogene Funktion der Skalenvariable $q\xi$. Daraus resultieren eine Reihe dynamischer Skalenbeziehungen deren Gültigkeit zu prüfen ist. Eine dieser Gleichungen setzt den Exponenten des Diffusionskoeffizienten gemäß

$$\nu^* = \nu(1 + z_\eta) \quad (70)$$

mit jenen der Viskosität und der Korrelationslänge in Beziehung. Wie schon bei der Hyperskalenbeziehung beschrieben, wurde jeweils die linke und rechte Seite von Gl.(70) in Abb. gegen den Toluengehalt aufgetragen.

Wie schon bei den statischen Exponenten beobachtet wurde, sind auch im Falle der dynamischen Skalenbeziehung größere Abweichungen vor allem bei hohen Konzentrationen der dritten Komponente zu verzeichnen. Dennoch kann nicht auf eine Ungültigkeit der dynamischen Skalenhypothese geschlossen werden, dazu sind die Abweichungen nicht stark und systematisch genug. Das Wachstum der in Gl.(70) beteiligten Exponenten erfolgt vielmehr systematisch und unter Beibehaltung ihrer universellen Beziehungen untereinander.

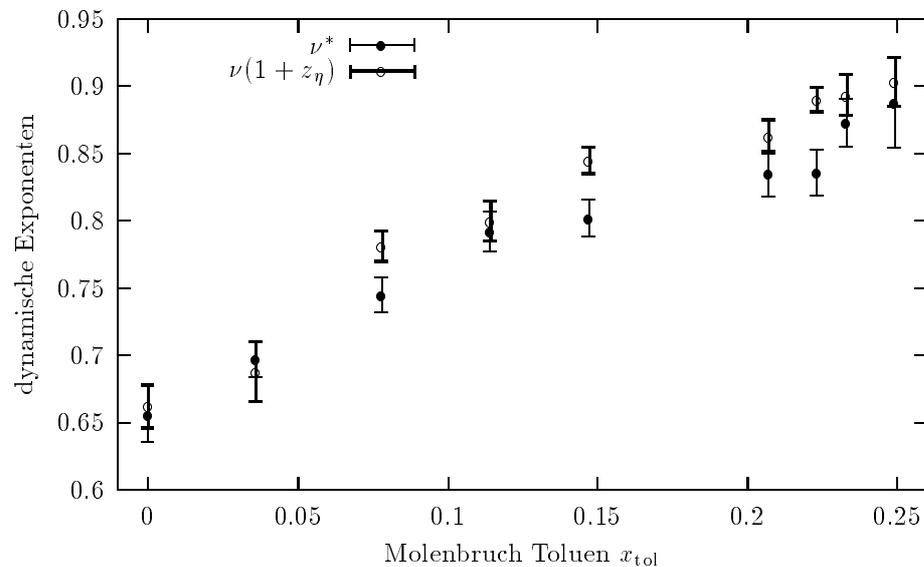


Abbildung 29: Dynamische Skalenbeziehung im System DHT: Dargestellt sind die mit einfachen Potenzgesetzen ermittelten effektiven kritischen Exponenten des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten ν^* (●) und der Ausdruck $\nu(1 + z_\eta)$ (○) in Abhängigkeit vom Toluengehalt.

5.3 Reihenentwicklungen

Wie in den vorangegangenen Abschnitten dargestellt, geben einfache Potenzgesetze die temperaturabhängigen Datensätze der Korrelationslänge, der osmotischen Suszeptibilität und des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten mit durchaus guter Qualität wieder. Die ermittelten Werte für die kritischen Exponenten sind jedoch weder im Rahmen des ISING-Modells noch unter Berücksichtigung der Exponenten-Renormierung sinnvoll. Hinzu kommt, daß auch die berechneten kritischen Amplituden, insbesondere die der Korrelationslänge nicht plausibel sind.

In [19] weisen CHU und LIN im Zusammenhang mit vergrößerten statischen Exponenten im System Ethanol + Wasser + Chloroform auf folgende prinzipielle Möglichkeiten zur Erklärung der gefundenen Ergebnisse hin:

1. Die Form der zugrunde liegenden Korrelationsfunktion (ORNSTEIN-ZERNIKE Gl.(38) oder FISHER Gl.(54)) ist für ternäre Mischungen nicht korrekt.
2. Die Definition der kritischen Exponenten muß Temperaturterme höherer Ordnung mit einbeziehen.
3. Das Universalitätskonzept gilt für ternäre Systeme nicht.
4. Der Exponent der Wärmekapazität ist wesentlich größer als 0.12.

5. Die Gleichungen zur Renormierung der Exponenten (FISHER-Renormierung z.B. Gl.(64)) gelten nicht.

In Abschnitt 4.1.2 wurde dargelegt, daß die Änderung der Korrelationsfunktion im betrachteten Temperatur- und Winkelbereich für die hier vorgestellten Messungen einen nur geringen Einfluß ausüben. Es ist zwar nicht völlig ausgeschlossen, aber unwahrscheinlich, daß die Form der Korrelationsfunktion eine derart starke Vergrößerung der statischen kritischen Exponenten hervorruft. Die starke Korrelation zwischen dem Wachstum der Exponenten bei zunehmender Toluenkonzentration und der drastischen Verkleinerung der Amplituden legt den Schluß nahe, daß es sich nicht um einen Wechsel der Universalitätsklasse durch einen anderen Wachstumsprozeß der Korrelationsbereiche handelt. Vielmehr ist die Auflösung der Diskrepanz zwischen den ISING- bzw. FISHER-Exponenten auf der einen Seite und den hier ermittelten Exponenten auf der anderen Seite innerhalb der Klasse des ISING-Modells zu suchen. Die näherungsweise Gültigkeit der Skalenbeziehung im Übergangsbereich binär-ternär stützt diese Auffassung. Da es auch keine driftigen Gründe für den Exponenten der Wärmekapazität gibt, einen außerordentlich großen Wert anzunehmen, ist die Einbeziehung höherer Temperaturterme die plausibelste der vorgestellten Möglichkeiten.

5.3.1 WEGNER-Expansion (Entwicklung um ϵ)

Über die Größe des kritischen Temperaturbereiches machen weder die Skalenhypothesen noch die Modenkopplungstheorie konkrete Aussagen. Oft werden die Skalenvariable $q\xi \gg 1$ oder der effektive Exponent der Linienbreite $z_{\text{eff}} > 2$ als Kriterien herangezogen. Experimentell gilt bei binären Mischungen ein Bereich von $T - T_c < 3\text{K}$ als gesichert während für reine Flüssigkeiten ein kritischer Bereich am LVE von $T - T_c < 0.5\text{K}$ beobachtet wurde. Die Zahl der Komponenten spielt also für die Größe des kritischen Bereichs durchaus eine Rolle. Für ternäre Systeme gibt es derartige Abschätzungen bislang nicht. Es muß also damit gerechnet werden, daß die hier vorgestellten Messungen den kritischen Temperaturbereich teilweise verlassen. Der in Abb.11 dargestellte, unterschiedliche Verlauf des effektiven Exponenten $z_{\text{eff}}(T)$ stützt diese Auffassung. Dies hat stets Auswirkungen auf die Größe der ermittelten Exponenten.

Da sich geeignete cross-over-Funktionen noch auf dem Stand der Entwicklung befinden und für ternäre Systeme bislang nicht bekannt sind, fiel die Wahl zunächst auf eine Reihenentwicklung um ϵ . Die 1972 von WEGNER formulierte Korrektur zu den Potenzgesetzen [86][85] z.B.:

$$\xi(T) = \xi_0 \epsilon^{-\nu} \left(1 + \xi_1 \epsilon^\Delta + \xi_2 \epsilon^{2\Delta} + \xi_3 \epsilon^{3\Delta} + \dots \right) \quad \text{mit} \quad \epsilon = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (71)$$

ermöglicht die Beschreibung kritischer Größen bis in den hydrodynamischen Bereich, wobei der universelle Exponent den Wert $\Delta = \frac{1}{2}$ annimmt [40][42]. Jedoch mußte

festgestellt werden, daß dieses Modell infolge der Anzahl freier Parameter (bei einem Korrektur-Term mindestens vier) zu flexibel ist, und bei kleinen Varianzen der Anpassung zu extrem großen Fehlern in den Parametern (mehrere hundert Prozent) führt. Die Fixierung von ν jedoch scheint nicht sinnvoll, da beim Übergang vom binären zum ternären System dem Exponenten kein Wert zugewiesen werden kann. Eine Analyse der Ergebnisse aus statischen und dynamischen Streulichtmessungen am System Anilin + Cyclohexan + p-Xylen unter Verwendung der WEGNER-Korrektur ist detailliert in [55] dargestellt. Die einzelnen Beiträge der Amplituden zeigten hier ein z.T. völlig unplausibles Verhalten. Auch im System DHT wurden die gleichen Probleme bei der Handhabung der WEGNER-Expansion festgestellt. Auf Grund der wenig aussagekräftigen Ergebnisse der Auswertung, wird auf deren Darstellung im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

5.3.2 Abstands-Renormierung (Entwicklung um ϵ und x_{tol})

Aus der Erweiterung des ISING-Modells um zusätzliche Freiheitsgrade folgt für eine „Verunreinigung“ des ISING-Gitters ein modifizierter Typ von Potenzgesetzen, in dem die Konzentration der Verunreinigung als zusätzliche Variable eingeführt wird (siehe Abschnitt 2.1.6). Die Analyse der Arbeiten FISHERS zur Renormierung kritischer Exponenten veranlassten FOLK zur Formulierung einer Reihenentwicklung um ϵ und x_{tol} . Dabei wird die durch die Verunreinigung (im vorliegendem Fall x_{tol}) verursachte Entropie-Änderung durch den Exponenten der Wärmekapazität $\alpha \approx 0.11$ berücksichtigt.

Für die Korrelationslänge z.B. sollte nach FOLK [34] zumindest in einem kleinen Bereich von x_{tol} die nach dem ersten Glied abgebrochene Reihenentwicklung

$$\xi(T, x_{\text{tol}}) = \xi_0 \epsilon^{-\nu} \left[1 + \xi_1 \frac{x_{\text{tol}}^{\frac{1}{1-\alpha}}}{\epsilon^{\frac{1}{1-\alpha}}} \right]^{\nu} \quad \text{mit} \quad \epsilon = \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \quad (72)$$

Gültigkeit besitzen. Aus der Sicht des thermodynamischen Gleichgewichts stellt der zweite Term den reziproken Anstieg der Binodalfäche entlang der kritischen Linie dar. Hier wird also die geforderte Abstandsrenormierung berücksichtigt, die den theoretischen Pfad konstanten chemischen Potentials beschreibt, der während der Messung wegen $x_{\text{tol}} = \text{const.}$ nicht realisiert werden kann. Daher ist der Exponent auf die im binären System mit einfachen Potenzgesetzen ermittelten Exponenten zu fixieren.

Korrelationslänge: Zunächst wurde der Versuch unternommen, Gl.(72) an die einzelnen Datensätze $\xi(T)$ mit freien Parametern ξ_0 und ξ_1 anzupassen. Dies führt zu ähnlichen Schwierigkeiten wie bei der Anwendung der WEGNER-Expansion. Daher müssen folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden: Zum einen kann die kritische Amplitude ξ_0 in erster Näherung als konstant angesehen werden, da sie das Verhalten in einiger Entfernung von T_c wiedergibt. Für die untersuchte Konzentrationsreihe heißt das, ξ_0 sollte für

alle Mischungen Werte in der Nähe von $\xi_0(x_{\text{tol}} = 0)$ annehmen. Etwaige Abweichungen sollten linear von x_{tol} abhängen. Zum anderen sollte auch die zweite Amplitude ξ_1 keine großen Änderungen mit x_{tol} aufweisen, da die Konzentration bereits im gleichen Term mit einer Potenz $\frac{1}{1-\alpha}$ enthalten ist. Während für ξ_0 ein Bereich von 0.1 ... 0.3nm als sinnvoll angesehen werden kann, ist im allgemeinen selbst die Größenordnung von ξ_1 unbekannt. Gl.(72) wird daher um die linearen Gleichungen

$$\xi_0(x_{\text{tol}}) = a_0 + b_0 x_{\text{tol}} \quad \text{und} \quad \xi_1(x_{\text{tol}}) = a_1 + b_1 x_{\text{tol}} \quad (73)$$

ergänzt. Durch diese empirischen Bedingungen wird die Zahl der möglichen (und physikalisch sinnvollen) Lösungen stark reduziert. Allerdings ist es nun nicht mehr möglich, das Modell an jeden Datensatz $\xi(T)$ einzeln anzupassen, da sonst die Anstiege b_0 und b_1 undefiniert sind. Auf Grund der starken Abweichung der gemessenen kritischen Temperaturen $T_{c,\text{vis}}$ von den kritischen Temperaturen des Modells Gl.(62) ist andererseits eine simultane Anpassung des Modells an den gesamten Datensatz $\xi(x_{\text{tol}}, T)$ nicht durchführbar. Daher wurde der Toluengehalt x_{tol} in allen Datensätze durch die nach

$$x_{\text{tol}}(T_c) = -\frac{a}{2b} + \sqrt{\frac{a^2}{4b^2} + \frac{1}{b} - \frac{T_c}{bT_{c,\text{bin}}}} \quad (74)$$

berechnete Konzentration ersetzt, wobei die Parameter a und b die auf Seite 61 angegebenen Werte aufweisen. Am singulären Verhalten der beobachteten Größen ändert sich dadurch nichts.

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wird nur die Renormierung des thermodynamischen Pfades auf einen Pfad mit $\mu = \text{const.}$ innerhalb der Universalitätsklasse des dreidimensionalen ISING-Modells berücksichtigt. Daher ist der Exponent bekannt und wird auf seinen theoretischen Wert $\nu = 0.63$ festgelegt.

Die Anpassung der Parameter a_0 , a_1 , b_0 und b_1 an die Modell-Gl.(72) und Gl.(73) erfolgte simultan mit allen neun kritischen Datensätzen $\xi(T)$. Ohne Zweifel muß die Anpassung an die binäre Mischung mit guter Qualität gelingen, da der zweite Term bei $x_{\text{tol}} = 0$ eins wird und damit in ein einfaches Potenzgesetz übergeht. Auch die Korrelationslängen der ternären Mischungen lassen sich mit dem modifizierten Potenzgesetz offenbar zutreffend beschreiben. Die Abbildungen 30-32 zeigen die Anpassung von Gl.(72) beispielhaft an drei ternären Mischungen unterschiedlicher Toluol-Konzentration. Bis zu Konzentrationen von ca. 15% Toluol zeigt das Modell nur geringe Abweichungen sehr nahe an T_c . Mischungen mit Toluolkonzentrationen ab ca. 20% werden durch das Modell offenbar nur magelhaft beschrieben. Die Anpassung an den $\xi(T, x_{\text{tol}})$ -Datensatz zeigt im Fall der Mischung DHT33 vergleichsweise starke Abweichungen.

Die ermittelten Parameter der Anpassungen sind in Tab.A-10 zusammengefasst. Der Wert von a_0 entspricht erwartungsgemäß näherungsweise der kritischen Amplitude ξ_0 bei Anwendung eines einfachen Potenzgesetzes. Auch der Anstieg der Amplitude spiegelt mit

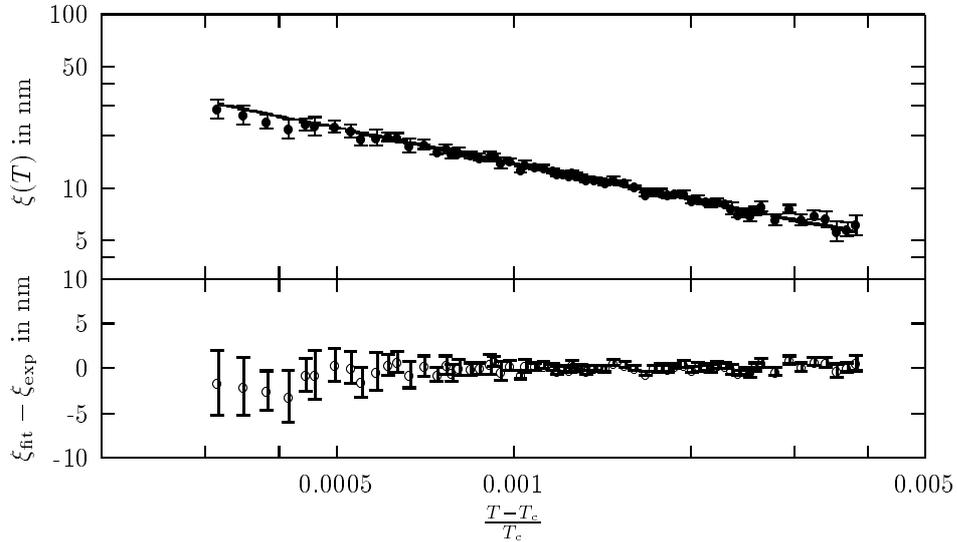


Abbildung 30: Anpassung des modifizierten Potenzgesetzes Gl.(72) an die Korrelationslängen der Probe DHT28 ($x_{tol} = 0.036$) sowie die Abweichungen des Modells vom $\xi(T)$ -Datensatz.

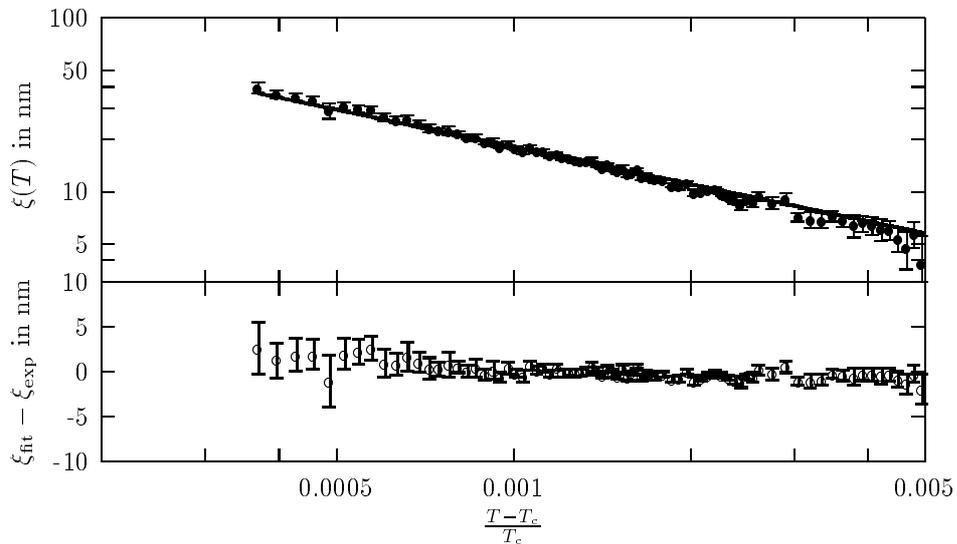


Abbildung 31: Anpassung des modifizierten Potenzgesetzes Gl.(72) an die Korrelationslängen der Probe DHT12 ($x_{tol} = 0.147$) sowie die Abweichungen des Modells vom $\xi(T)$ -Datensatz.

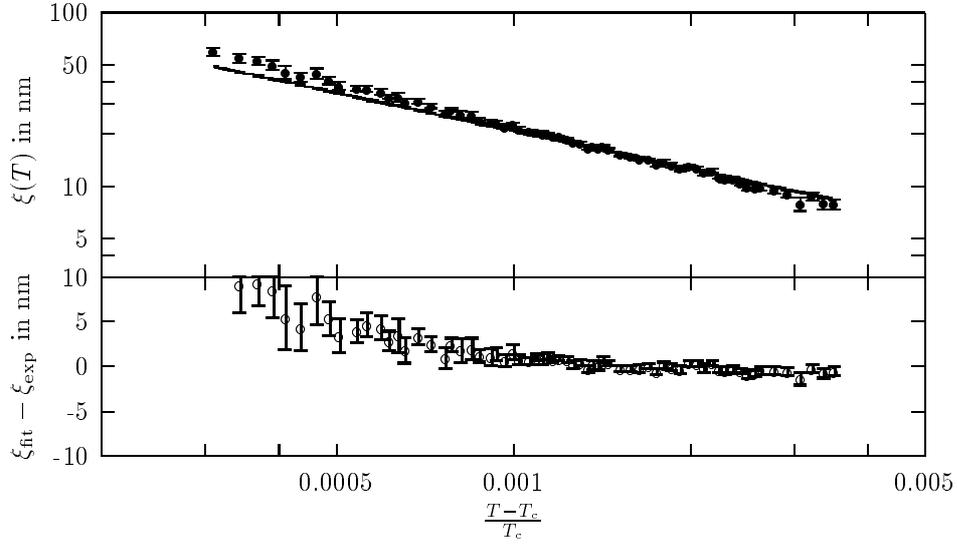


Abbildung 32: Anpassung des modifizierten Potenzgesetzes Gl.(72) an die Korrelationslängen der Probe DHT33 ($x_{\text{tol}} = 0.249$) sowie die Abweichungen des Modells vom $\xi(T)$ -Datensatz.

$b_0 \approx -0.15$ einen physikalisch sinnvollen Wert wieder, wurden doch kleine negative Werte auf Grund der Verringerung des molaren Volumens erwartet. Die Parameter des Korrekturterms weisen dagegen vergleichsweise große Unsicherheiten auf. Insbesondere der große Anstieg b_1 der zweiten Amplitude entspricht nicht den Erwartungen, da die Konzentrationsabhängigkeit im Korrekturterm schon explizit enthalten ist. In Abb. 33 ist die aus den Anpassungen resultierende Fläche der Korrelationslängen $\xi(T, x_{\text{tol}})$ zusammen mit den Messwerten im gesamten Konzentrationsbereich dargestellt. Danach beschreibt Gl.(72) neben dem asymptotischen Verhalten an der kritischen Linie ein Maximum der Korrelationslängen zur Mitte des Phasendiagramms. Dieser Bereich war experimentell jedoch nicht zugänglich.

Osmotische Suszeptibilität: Analog zur Vorgehensweise bei der Auswertung der Korrelationslängen wurde die Reihenentwicklung

$$C_{\chi_T}(T, x_{\text{tol}}) = \chi_0 \epsilon^{-\gamma} \left[1 + \chi_1 \frac{x_{\text{tol}}^{\frac{1}{1-\alpha}}}{\epsilon^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}} \right]^{\gamma} \quad \text{mit} \quad \epsilon = \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \quad (75)$$

simultan an die neun Datensätze der osmotischen Suszeptibilität $C_{\chi_T}(T, x_{\text{tol}})$ angepasst, wobei wiederum eine lineare Abhängigkeit der Amplituden gemäß

$$\chi_0(x_{\text{tol}}) = a_0 + b_0 x_{\text{tol}} \quad \text{und} \quad \chi_1(x_{\text{tol}}) = a_1 + b_1 x_{\text{tol}} \quad (76)$$

unterstellt wurde. Statt der gemessenen Toluengehalte x_{tol} wurden die nach Gl.(62) berechneten, normierten Molenbrüche $x_{\text{tol}}^{\text{norm}}$ verwendet, was die Anpassung erst ermöglicht

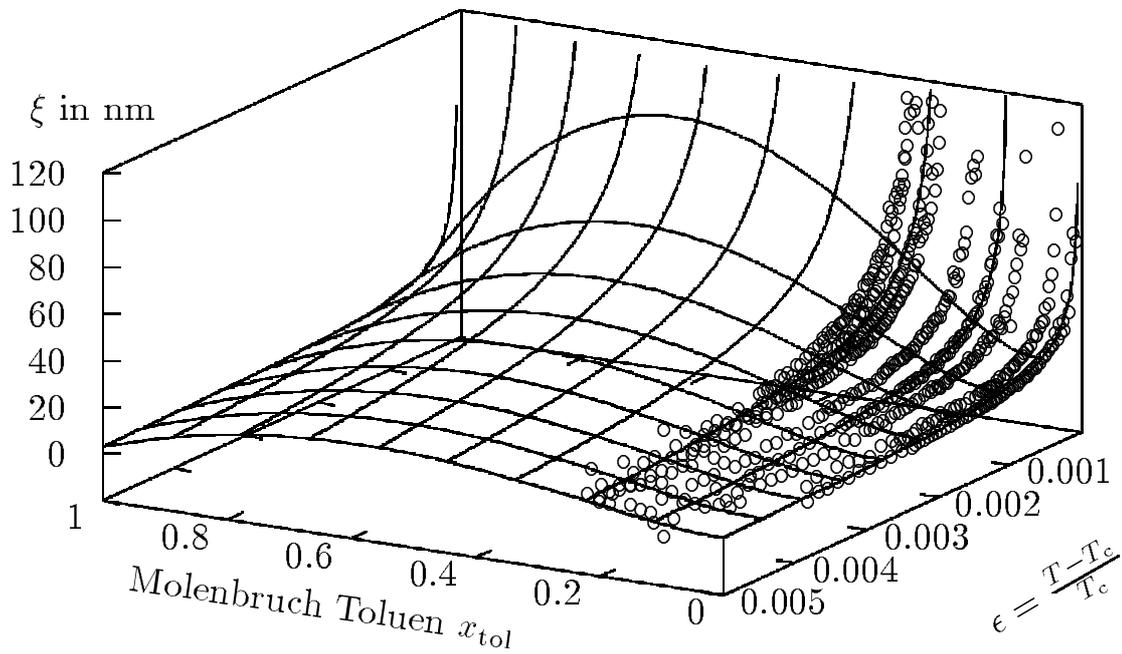


Abbildung 33: Abhängigkeit der Korrelationslänge kritischer Fluktuationen von der Temperatur und dem Toluengehalt im ternären System DHT nach Gl.(72) im gesamten Konzentrationsbereich. Die in dieser Arbeit ermittelten Datensätze sind als \circ dargestellt.

hat. Der kritische Exponent wurde auf den für ISING-Systeme gültigen Wert von $\gamma = 1.24$ fixiert. Die Abbildungen 34-36 zeigen für drei verschiedene Toluenkonzentrationen die Anpassung des Modells. Bereits bei geringen Toluenkonzentrationen ist hier eine kleine Abweichung des Modells vom $C\chi_T(T)$ -Datensatz festzustellen. Jedoch sind diese im Vergleich zur Situation bei den Korrelationslängen auch bei höheren Toluenkonzentrationen relativ gering. Im Gegensatz zur Ermittlung der Parameter der Gl.(72) können im Fall der Suszeptibilität keine Annahmen über die Größe der Parameter gemacht werden, da der Wert des Faktors C nicht bekannt ist. Die Ergebnisse der simultanen Anpassung von Gl(75) an die osmotischen Suszeptibilitäten sind in Tabelle A-10 zusammengefasst.

Diffusionskoeffizient: Die Abstands-Renormierung kritischer Exponenten basiert allein auf Betrachtungen zur Entropie, die eine dritte Komponente als „Verunreinigung“ in die Mischung einbringt. Während für die statischen kritischen Größen, insbesondere die osmotische Suszeptibilität, Ausdrücke der Form Gl.(75) direkt abzuleiten sind, ist die Situation bei den Transporteigenschaften bei weitem unübersichtlicher. Der wechselseitige Diffusionskoeffizient erweist sich zu mindest in binären Mischungen als indirekt proportional zur Korrelationslänge (EINSTEIN-STOKES-Gleichung). Andererseits stellt die osmotische Suszeptibilität einen reziproken Gradienten dar, der durch Diffusion aus-

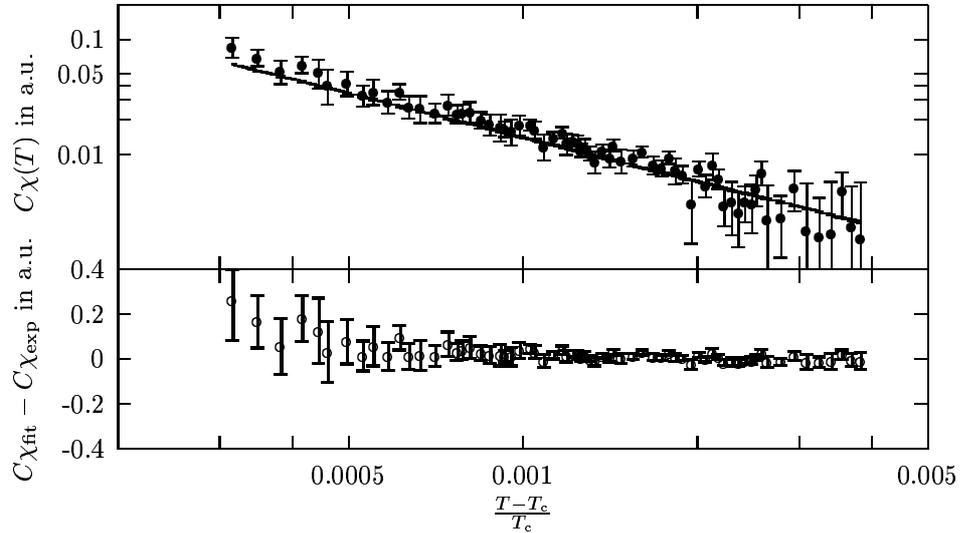


Abbildung 34: Anpassung des modifizierten Potenzgesetzes Gl.(75) an die osmotischen Suszeptibilitäten der Probe DHT28 ($x_{\text{tol}} = 0.036$) sowie die Abweichungen des Modells vom $C_{\chi_T}(T)$ -Datensatz.

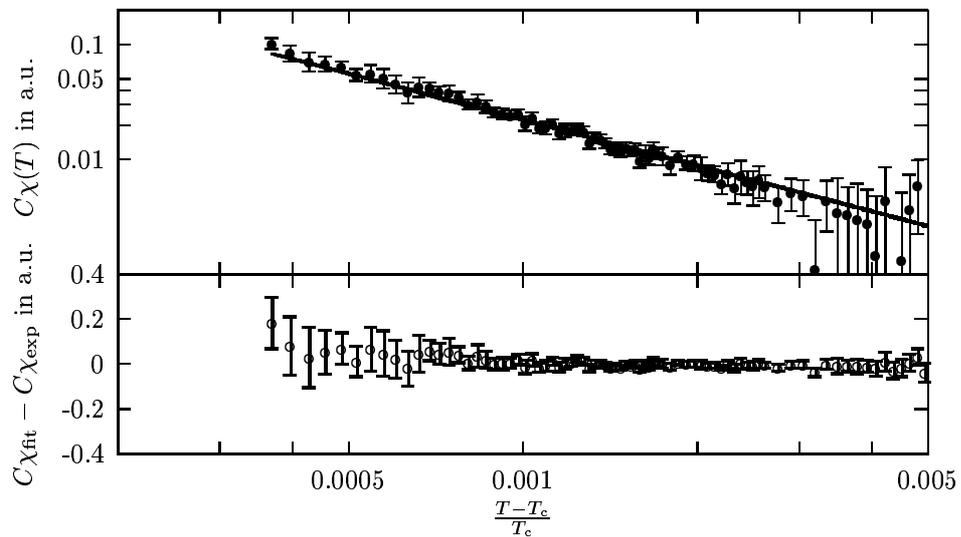


Abbildung 35: Anpassung des modifizierten Potenzgesetzes Gl.(75) an die osmotischen Suszeptibilitäten der Probe DHT12 ($x_{\text{tol}} = 0.147$) sowie die Abweichungen des Modells vom $C_{\chi_T}(T)$ -Datensatz.

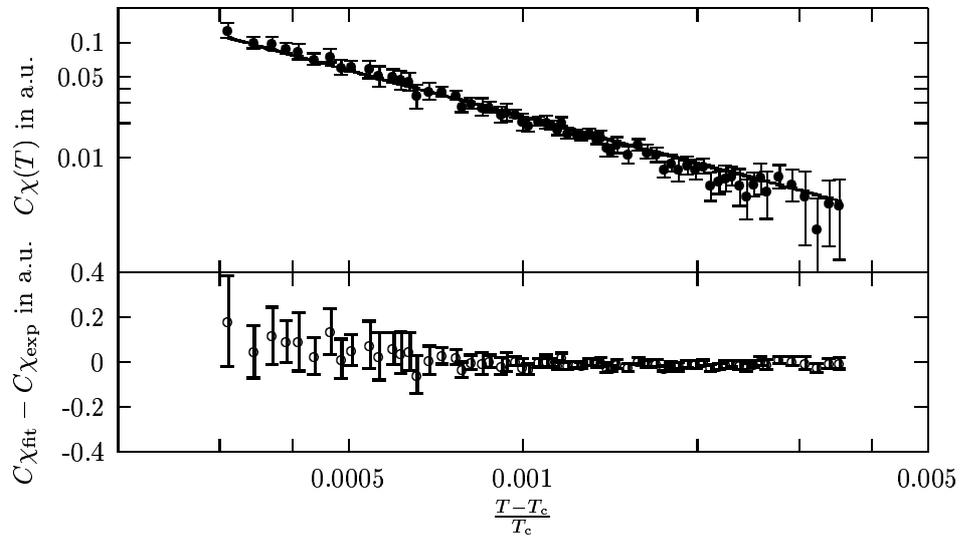


Abbildung 36: Anpassung des modifizierten Potenzgesetzes Gl.(75) an die osmotischen Suszeptibilitäten der Probe DHT33 ($x_{tol} = 0.249$) sowie die Abweichungen des Modells vom $C_{\chi_T}(T)$ -Datensatz.

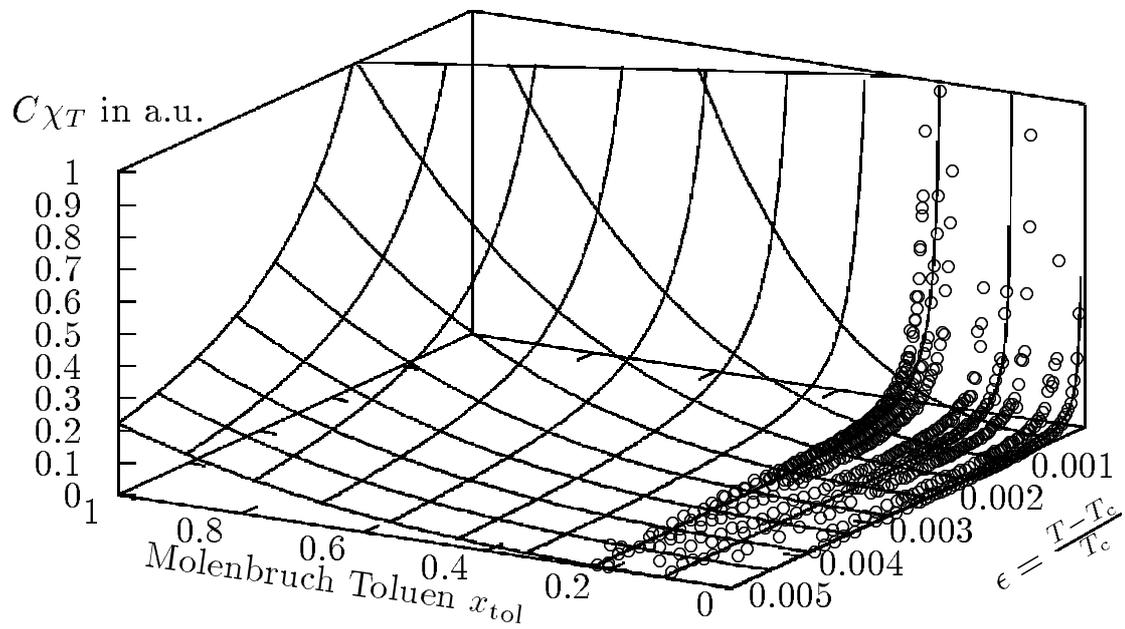


Abbildung 37: Abhängigkeit der verallgemeinerten osmotischen Suszeptibilität von der Temperatur und dem Toluengehalt im ternären System DHT nach Gl.(75) im gesamten Konzentrationsbereich. Die in dieser Arbeit ermittelten Datensätze sind als (o) dargestellt.

geglichen wird. Auf Grund dieser Kopplung an die statischen Größen, wurde für den Diffusionskoeffizienten auf eine analoge Gleichung

$$D_m(T, x_{\text{tol}}) = D_0 \epsilon^{\nu^*} \left[1 + D_1 \frac{x_{\text{tol}}^{\frac{1}{1-\alpha}}}{\epsilon^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}} \right]^{-\nu^*} \quad \text{mit} \quad \epsilon = \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \quad (77)$$

zur Beschreibung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit geschlossen. Wie schon bei den statischen Größen beschrieben wurde, ist auch hier eine Anpassung der einzelnen Datensätze nur unter Einschränkung der Freiheitsgrade in D_0 und D_1 möglich. Mit Hilfe der EINSTEIN-STOKES-Gleichung sind für die Amplituden sinnvolle Annahmen abzuleiten. Insbesondere kann bei Gültigkeit eines linearen Verlaufs der Amplituden der Korrelationslänge $\xi_0(x_{\text{tol}})$ und $\xi_1(x_{\text{tol}})$ auch auf lineare Gleichungen

$$D_0(x_{\text{tol}}) = a_0 + b_0 x_{\text{tol}} \quad \text{und} \quad D_1(x_{\text{tol}}) = a_1 + b_1 x_{\text{tol}}$$

für die Amplituden des Diffusionskoeffizienten geschlossen werden. Dabei sollte a_0 der kritischen Amplitude des Diffusionskoeffizienten aus dem einfachen Potenzgesetz Gl.(68) näherungsweise entsprechen. Aus dem Verlauf der Amplituden der Korrelationslänge ist außerdem für den Anstieg b_0 ein kleiner, positiver Wert zu erwarten.

Die Anpassung der neun kritischen Datensätze $D_m(x_{\text{tol}}, T)$ an die Modellgleichung (77) erfolgte simultan unter Anwendung der oben genannten Nebenbedingungen. Zur Berechnung der kritischen Toluenkonzentrationen x_{tol} wurde wiederum Gl.(74) eingefügt. Da die Modellgleichung die Renormierung eines Pfades bei Annäherung an den kritischen Punkt innerhalb des ISING-Modells berücksichtigt, ist der kritische Exponent des Diffusionskoeffizienten aus seinen theoretischen Wert $\nu^* = 0.67$ festzulegen.

Die Abbildungen 38-40 zeigen die Anpassung von Gl.(77) an die $D_m(T, x_{\text{tol}})$ - Datensätze bei drei verschiedenen Toluenkonzentrationen. Da die relativen Fehlergrenzen der Diffusionskoeffizienten kleiner sind als die der zuvor untersuchten statischen Größen, treten die Abweichungen vom Modell deutlicher zu Tage. Während die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei $x_{\text{tol}} = 0.036$ noch recht gut wiedergegeben wird, sind bei ca. 15% Toluol bereits systematische Fehler bei höheren Temperaturen zu beobachten. Insgesamt zeigen die Datensätze bei zunehmenden Toluengehalt in der doppelt logarithmischen Auftragung einen deutlich steileren Verlauf als die verwendete Modellgleichung.

Die aus der Anpassung von Gl.(77) ermittelten Parameter sind in Tabelle A-10 aufgeführt. Im Vergleich zu den statischen Größen sind die Ergebnisse dieser Anpassung weniger zufriedenstellend. Die Übereinstimmung der kritischen Amplitude D_0 aus dem einfachen Potenzgesetz mit dem Parameter a_0 kann unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen gerade noch festgestellt werden. Die Anstiege b_0 und b_1 sind jedoch betragsmäßig zu hoch und mit sehr großen Fehlern behaftet.

Der modellmäßige Verlauf des kritischen Anteils des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von Temperatur und Toluol-Konzentration ist in Abb.41 darge-

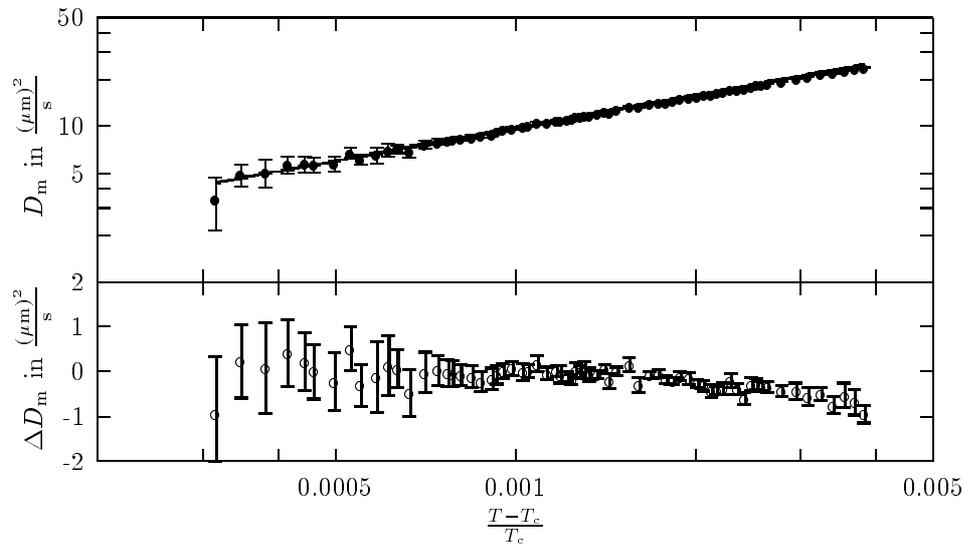


Abbildung 38: Anpassung des modifizierten Potenzgesetzes Gl.(77) an die wechselseitigen Diffusionskoeffizienten der Probe DHT28 ($x_{tol} = 0.036$) sowie die Abweichungen des Modells vom $D_m(T)$ -Datensatz.

stellt. Hier wird eine immer schwächere Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vorausgesagt. Dies ist möglicherweise auf einen mit zunehmender Toluenkonzentration immer kleiner werdenden kritischen Bereich zurückzuführen. Darauf wiesen schon die ermittelten Werte des Exponenten z_{eff} hin.

Insgesamt läßt sich schlußfolgern, daß sich die Datensätze der drei aus Streulichtmessungen gewonnenen kritischen Größen relativ gut mit dem Konzept der Pfadrenormierung beschreiben lassen. Insbesondere bei der Auswertung der Korrelationslängen kritischer Fluktuationen wurden nahezu die erwarteten Werte für die Parameter der modifizierten Potenzgesetze gefunden. Die Erweiterung der Pfadrenormierung auf Transportgrößen ist empirischer Natur. Die für den Diffusionskoeffizienten gefundenen Parameter können nicht überzeugen.

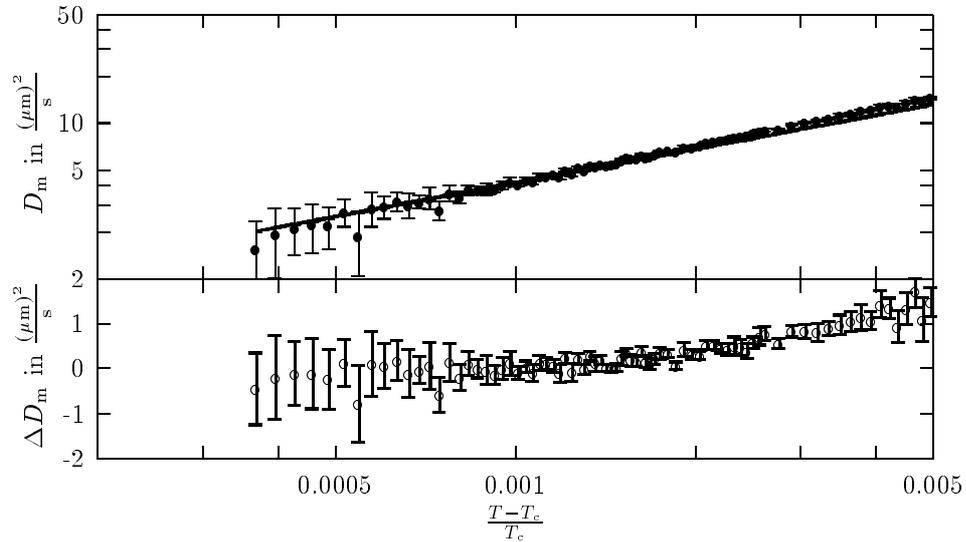


Abbildung 39: Anpassung des modifizierten Potenzgesetzes Gl.(77) an die wechselseitigen Diffusionskoeffizienten der Probe DHT12 ($x_{tol} = 0.147$) sowie die Abweichungen des Modells vom $D_m(T)$ -Datensatz.

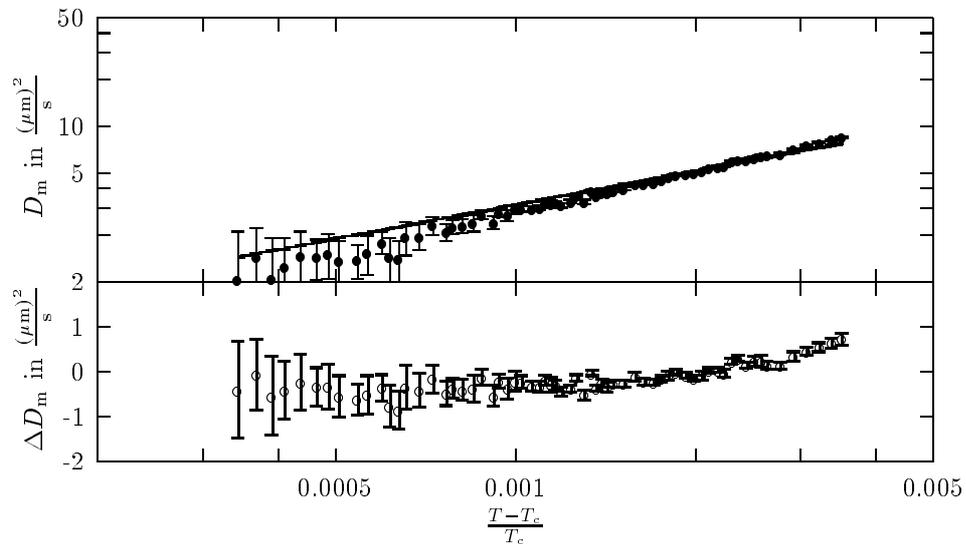


Abbildung 40: Anpassung des modifizierten Potenzgesetzes Gl.(77) an die wechselseitigen Diffusionskoeffizienten der Probe DHT33 ($x_{tol} = 0.249$) sowie die Abweichungen des Modells vom $D_m(T)$ -Datensatz.

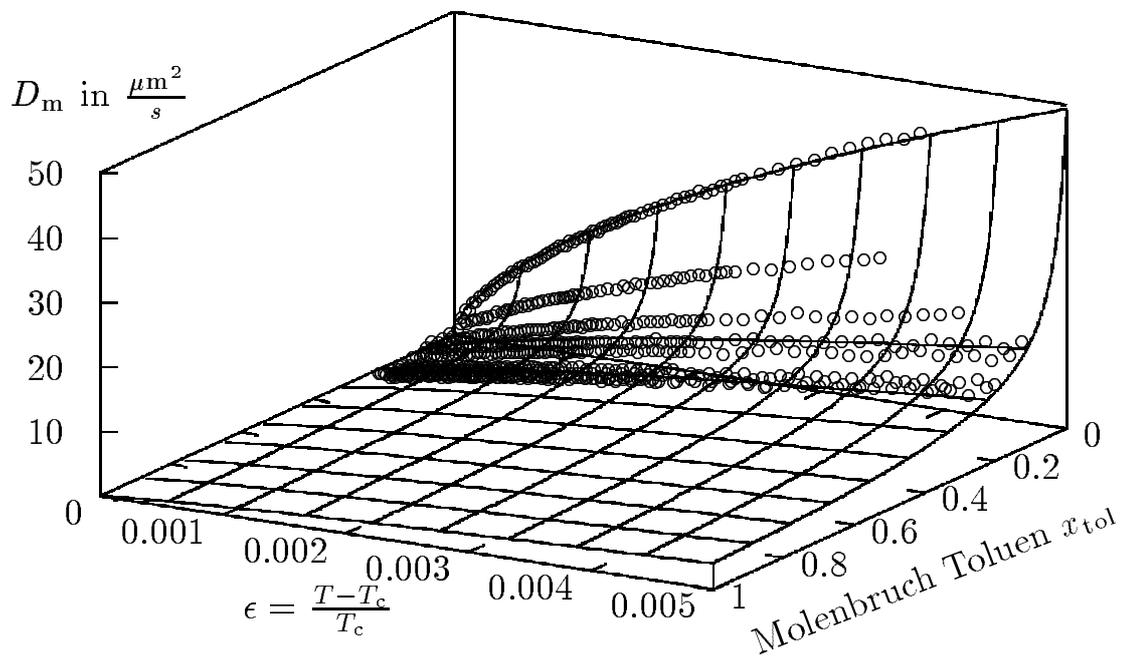


Abbildung 41: Abhängigkeit des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten D_m von der Temperatur und dem Toluengehalt im ternären System DHT nach Gl.(77) im gesamten Konzentrationsbereich. Die in dieser Arbeit ermittelten Datensätze sind als (o) dargestellt.

5.4 Nicht-kritische Mischungen

Neben den kritischen Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit auch sechs Mischungen nicht kritischer Zusammensetzungen untersucht. Diese Proben entstanden, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, durch Variation der kritischen Mischung DHT08. Die Präparation der nicht-kritischen Proben sowie die Vorbereitung der Geräte erfolgte völlig analog zu der bei kritischen Proben dargelegten Vorgehensweise.

Die Zusammensetzungen und Entmischungstemperaturen der Proben sind in Tab.A-3 zusammengefaßt. Erwartungsgemäß ist deren Entmischungstemperatur deutlich kleiner als die der kritischen Probe.

Bei der Untersuchung der sechs nicht kritischen Mischungen wurde davon ausgegangen, daß die Differenz zur kritischen Zusammensetzung mit $\Delta x_{\text{DMF}} < 10\%$ klein ist. Daher wurden die gleichen Meß- und Auswertungs-Methoden verwendet, die bei der Messung kritischer Proben zum Einsatz kamen: Aus der Winkelabhängigkeit der korrigierten Streuintensität wurden die (verallgemeinerte) osmotische Suszeptibilität und die Korrelationslänge nach Gl.(53) berechnet. Der wechselseitige Diffusionskoeffizient wurde aus den korrigierten Linienbreiten in Abhängigkeit vom Streuwinkel wie in Abschnitt 4.1.3 dargestellt, ermittelt.

Korrelationslänge: In den Abbildungen 42 und 43 sind die Korrelationslängen der nicht kritischen Proben in Abhängigkeit von der Entfernung zur Entmischungstemperatur T_p doppelt-logarithmisch aufgetragen. Im Vergleich zur kritischen Mischung DHT08 verlaufen diese bei kleinen Temperaturen deutlich flacher. Dies zeigt bereits, daß $\xi(T)$ bei Erreichen der Entmischungstemperatur endlich bleibt, während die kritische Mischung bei $T_c = T_p$ eine unendliche Korrelationslänge aufweist.

Unter der Annahme, daß der kritische Punkt einer Mischung eine Eigenschaft der Spinodalen ist, sollte die Skalenhypothese auch bei Annäherung an die Spinodalttemperatur $T \rightarrow T_{sp}$ gültig sein. In diesem Falle läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge $\xi(T)$ zumindest in einem kleinen Temperaturbereich mit einem Potenzgesetz

$$\xi(T) = \tilde{\xi}_0 \left(\frac{|T - T_{PS}|}{T_{PS}} \right)^{-\tilde{\nu}} \quad (78)$$

beschreiben, wobei die kritische Temperatur durch die *Pseudospinodalttemperatur* T_{PS} ersetzt ist. Damit stellt sich die Frage nach der Größe des kritischen Exponenten $\tilde{\nu}$ im Vergleich zu jenem des ISING-Modells und der Anpassungen an die ternären kritischen Mischungen.

Die Anpassung von Gl.(78) an die sechs nicht kritischen Mischungen erfolgte ohne Fixierung der Parameter. Als Startwerte wurden die Ergebnisse der freien Anpassung eines Potenzgesetzes an die Korrelationslängen der kritischen Probe DHT08 gesetzt (siehe Tab.A-4). Wie aus Abb.42 und 43 ersichtlich ist, werden die Datensätze durch das modifizierte Potenzgesetz zutreffend beschrieben. Die ermittelten Parameter der Anpassungen sind in Tab.A-11 wiedergegeben. Hier fällt zunächst auf, daß die Temperatur T_{ps} mit zunehmender Entfernung von der kritischen Zusammensetzung $|\Delta x_{DMF}|$ systematisch abfällt. In Abb.48 wird das besonders im Vergleich mit den Entmischungstemperaturen der jeweiligen Proben deutlich. Dies spricht für eine Interpretation der gefundenen Asymptote T_{ps} als Spinodalttemperatur.

Deutlich wird auch eine Verringerung des Exponenten $\tilde{\nu}$. Während in einer kritischen Mischung alle Konzentrationfluktuationen symmetrisch um die kritische Konzentration erfolgen, spielt in nicht kritischen Mischungen offenbar eine weitere Längenskala, die der nicht kritischen Fluktuationen eine Rolle. Diese weist bei Annäherung an T_p kein ISING-ähnliches Verhalten auf. In der Summe beider Längenskalen wird eine Verringerung des kritischen Exponenten beobachtet. Auf Grund der starken Korrelation der Parameter in dem verwendeten Potenzgesetz weisen die berechneten nicht kritischen Amplituden $\tilde{\xi}_0$ eine Trend zu größeren Werten auf, obgleich dieser nicht so ausgeprägt ist, wie es bei einer Reihe von binären Systemen beschrieben wurde [23][78].

Osmotische Suszeptibilität: Abb. 44-45 zeigen die doppelt logarithmische Auftragung der osmotischen Suszeptibilität der nicht kritischen Mischungen in Abhängigkeit vom Abstand von der Entmischungstemperatur T_p . Die Bestimmung der Suszeptibilität ist, wie

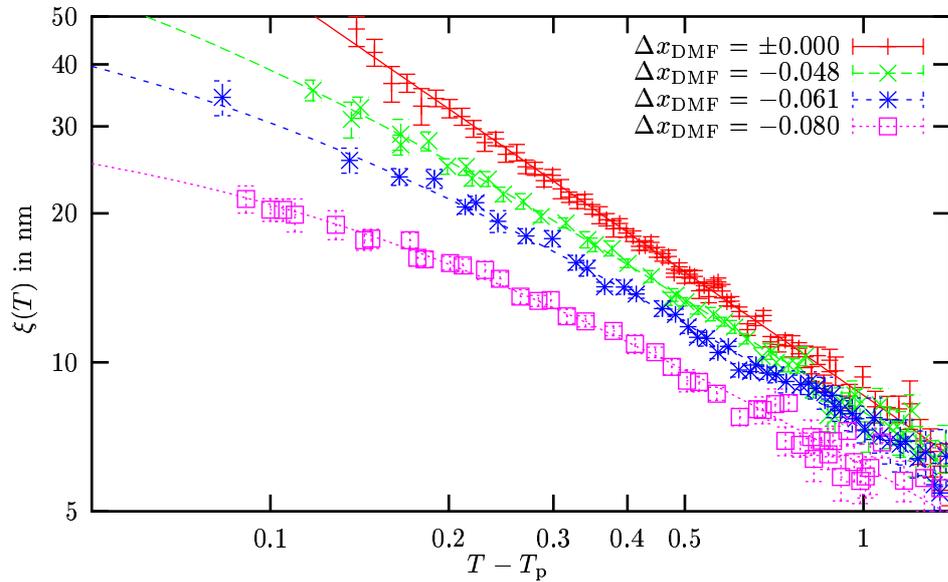


Abbildung 42: Doppelt-logarithmische Auftragung der Korrelationslänge $\xi(T)$ der kritischen Mischung DHT08 und drei nicht kritischer Mischungen (DHT35-37) verminderter DMF-Konzentration gegenüber der Entmischungstemperatur T_p . Eingezeichnet ist weiterhin der Verlauf des Potenzgesetzes Gl.(78) nach Anpassung an die Datensätze.

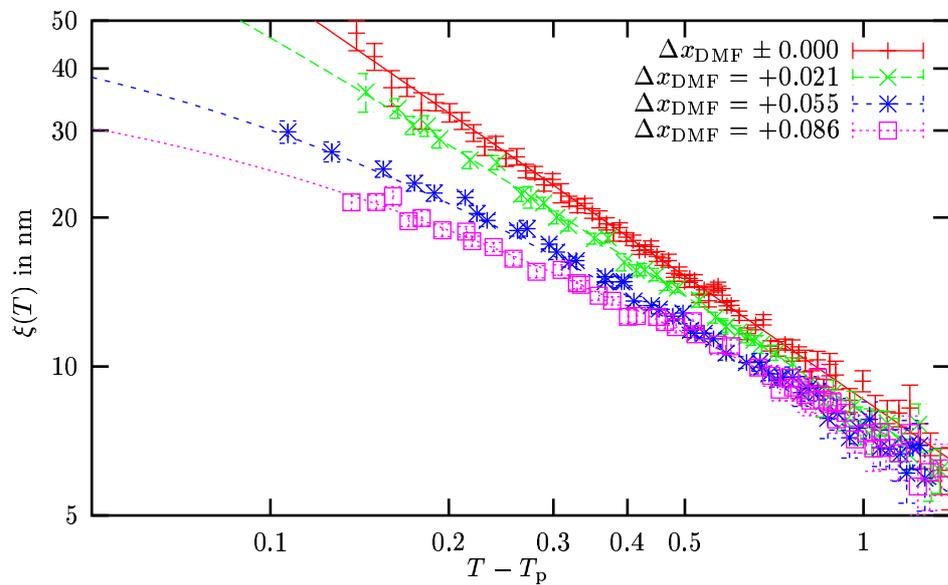


Abbildung 43: Doppelt-logarithmische Auftragung der Korrelationslänge $\xi(T)$ der kritischen Mischung DHT08 und drei nicht kritischer Mischungen (DHT23-26) erhöhter DMF-Konzentration gegenüber der Entmischungstemperatur T_p . Eingezeichnet ist weiterhin der Verlauf des Potenzgesetzes Gl.(78) nach Anpassung an die Datensätze.

in beiden Abbildungen deutlich wird, wesentlich unsicherer, als die der Korrelationslängen, was bereits bei der Untersuchung kritischer Mischungen beobachtet wurde. Die Abflachung des Verlaufs der $C_{\chi T}(T)$ -Daten ist ebenfalls weniger ausgeprägt als im Falle der Korrelationslängen. Dennoch ist auch hier die Abweichung der Datensätze vom linearen Verhalten der kritischen Mischung DHT08 festzustellen. Auch die osmotischen Suszeptibilitäten nicht kritischer Mischungen weisen also im Gegensatz zu jenen der kritischen Probe endliche Werte beim Phasenübergang auf. Die Systematik des Kurvenverlaufs bei zunehmendem Abstand von der kritischen Zusammensetzung ist jedoch besonders bei Mischungen mit erhöhter DMF-Konzentration nur undeutlich wahrzunehmen.

Analog zur Beschreibung der temperaturabhängigen Korrelationslängen wurde auch für die osmotischen Suszeptibilitäten nicht kritischer Mischung die Gültigkeit eines Pseudospinodalgesetzes

$$C_{\chi T}(T) = C_{\tilde{\chi}_0} \left(\frac{|T - T_{\text{PS}}|}{T_{\text{PS}}} \right)^{-\tilde{\gamma}} \quad (79)$$

angenommen. Trotz der erwähnten Unsicherheiten in der Bestimmung von $C_{\chi T}(T)$ gelang die freie Anpassung der Gleichung an die sechs nicht kritischen Datensätze. In Tab.A-12 sind die Ergebnisse der Anpassungen zusammengefasst. Wiederum nimmt die Pseudospinodaltemperatur mit zunehmendem Abstand von x_c deutlich ab. Obgleich dieses Verhalten bereits bei der Analyse der Korrelationslängen beobachtet wurde, sind die Werte für T_{ps} in beiden Fällen deutlich verschieden. Dies steht im Widerspruch zu der Auffassung, T_{ps} als wirkliche Spinodaltemperatur zu interpretieren. Wie schon bei den Korrelationslängen beobachtet wurde, nimmt der Pseudospinodalexponent $\tilde{\gamma}$ im Vergleich mit dem kritischen Exponenten bei zunehmendem Abstand von der kritischen Zusammensetzung systematisch ab, während die sich Amplitude vergrößert.

Diffusionskoeffizient: Abb. 46-47 zeigen die doppelt logarithmische Auftragung des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten der nicht kritischen Mischungen in Abhängigkeit vom Abstand von der Entmischungstemperatur T_p . Im Vergleich zur kritischen Mischung zeigen die nicht kritischen Proben bei kleinen Abständen zur Entmischungstemperatur einen deutlich flacheren Verlauf der Diffusionskoeffizienten $D_m(T)$. Dies weist darauf hin, daß die Diffusion in diesen Proben am Entmischungspunkt nicht zum Stillstand kommt, sondern D_m einen endlichen Wert behält.

Analog zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der statischen Variablen wurde für die wechselseitigen Diffusionskoeffizienten nicht kritischer Mischungen die Gültigkeit eines Pseudospinodalgesetzes

$$D_m(T) = \tilde{D}_{m,0} \left(\frac{|T - T_{\text{PS}}|}{T_{\text{PS}}} \right)^{\tilde{\nu}^*} \quad (80)$$

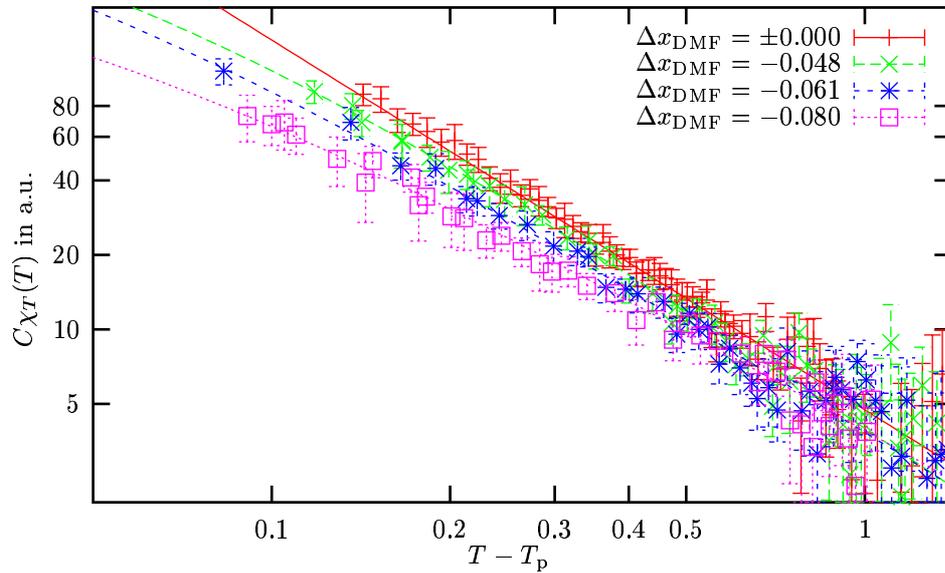


Abbildung 44: Doppelt-logarithmische Auftragung der verallgemeinerten osmotischen Suszeptibilität $C_{\chi_T}(T)$ der kritischen Mischung DHT08 und drei nicht kritischer Mischungen (DHT35-37) vermindertes DMF-Konzentration gegenüber der Entmischungstemperatur T_p . Eingezeichnet ist weiterhin der Verlauf des Potenzgesetzes Gl.(79) nach Anpassung an die Datensätze.

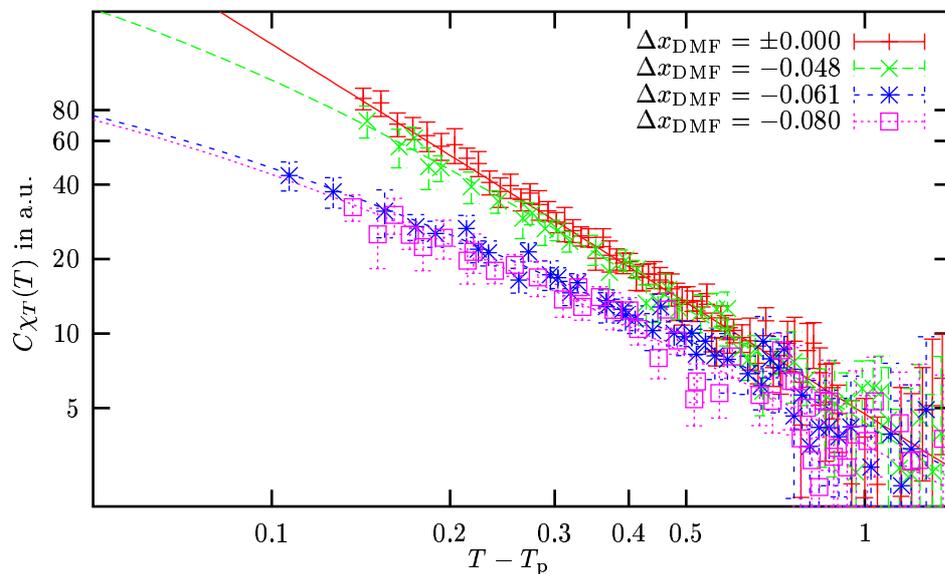


Abbildung 45: Doppelt-logarithmische Auftragung der verallgemeinerten osmotischen Suszeptibilität $C_{\chi_T}(T)$ der kritischen Mischung DHT08 und drei nicht kritischer Mischungen (DHT23-26) erhöhter DMF-Konzentration gegenüber der Entmischungstemperatur T_p . Eingezeichnet ist weiterhin der Verlauf des Potenzgesetzes Gl.(79) nach Anpassung an die Datensätze.

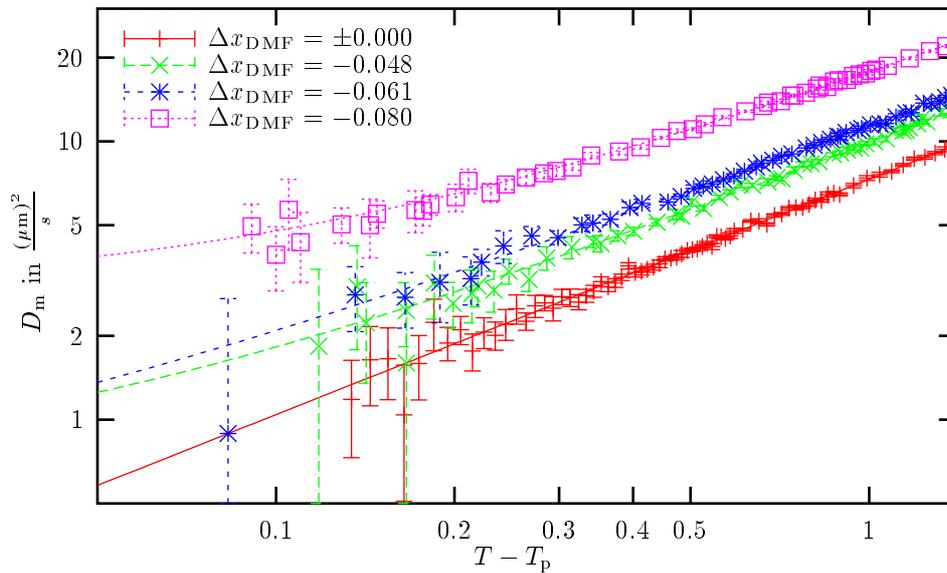


Abbildung 46: Doppelt-logarithmische Auftragung des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten $D_m(T)$ der kritischen Mischung DHT08 und drei nicht kritischer Mischungen (DHT35-37) verminderteter DMF-Konzentration gegenüber der Entmischungstemperatur T_p . Eingezeichnet ist weiterhin der Verlauf des Potenzgesetzes Gl.(80) nach Anpassung an die Datensätze.

angenommen. Um den Pseudospinodalexponenten ν^* zu bestimmen, wurde Gl.(80) ohne Fixierung der Parameter an die $D_m(T)$ -Daten angepasst. Die bei der kritischen Mischung DHT08 ermittelten Parameter, wurden wiederum als Startwerte genutzt. Wie in den Abb. 46-47 zu sehen ist, werden die gemessenen Diffusionskoeffizienten durch das Pseudospinodalgesetz zufriedenstellend wiedergegeben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei den statischen Größen ist im Rahmen der Fehlergrenzen eine Abnahme der Exponenten bei größeren Abstand von der kritischen Zusammensetzung zu beobachten. Die Ermittlung der Pseudospinodalamplituden \tilde{D}^* zeigt ein weniger einheitliches Bild. Jedoch ist auch hier ein Zuwachs gegenüber den kritischen Amplituden der kritischen Probe DHT08 zu verzeichnen. Wie schon bei der Korrelationslänge und der osmotischen Suszeptibilität beobachtet wurde, ist die Auslenkung der Zusammensetzung von der kritischen Konzentration mit einer systematischen Abnahme der Pseudospinodaltemperatur T_{ps} verbunden. Die Werte der T_{ps} stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den aus der Korrelationslänge bestimmten Temperaturen der Asymptote überein.

Für alle drei diskutierten Größen wurde festgestellt, daß die nach dem Pseudospinodal-konzept modifizierten einfachen Potenzgesetze zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit im betrachteten Konzentrationsbereich gültig sind. Die Parameter der Potenzgesetze zeigen das schon aus Messungen an binären Mischungen bekannte Verhalten: Mit zunehmender Entfernung von der kritischen Zusammensetzung sinkt die Pseudospinodaltemperatur und der Exponent, während die Amplitude wächst. Dabei kann der Wert der Pseudospinodaltemperatur je nach beobachteter Größe variieren, wenngleich ei-

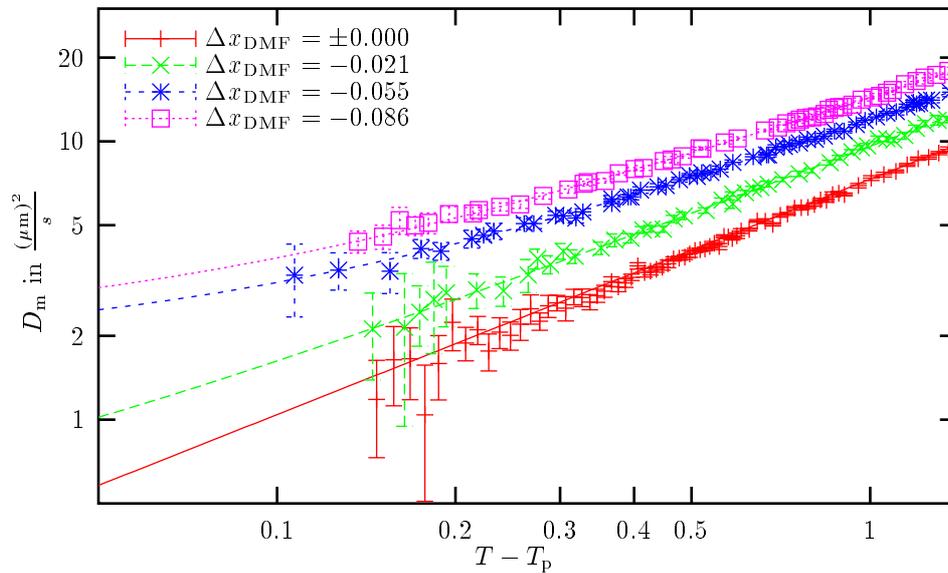


Abbildung 47: Doppelt-logarithmische Auftragung des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten $D_m(T)$ der kritischen Mischung DHT08 und drei nicht kritischer Mischungen (DHT23-26) erhöhter DMF-Konzentration gegenüber der Entmischungstemperatur T_p . Eingezeichnet ist weiterhin der Verlauf des Potenzgesetzes Gl.(80) nach Anpassung an die Datensätze.

ne Übereinstimmung bei Diffusionskoeffizient und Korrelationslänge festgestellt wurde. In ternären Mischungen ist die Verminderung des Exponenten durch die Exponenten-Renormierung überlagert. Insgesamt läßt sich feststellen, daß sich das Pseudospinodal-konzept unter Berücksichtigung vergrößerter kritischer Exponenten von binären auf ternäre Systeme übertragen läßt.

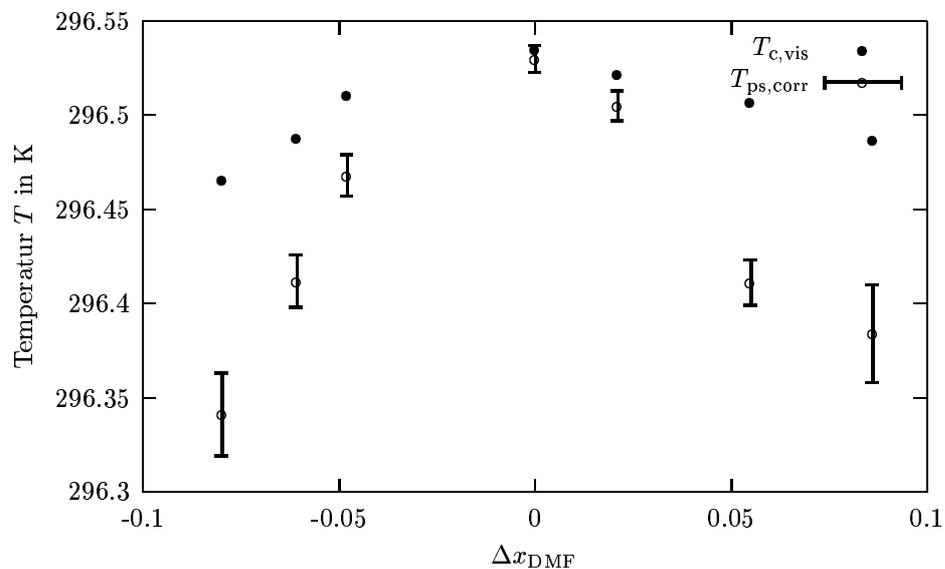


Abbildung 48: Visuell bestimmte Entmischungstemperaturen (●) und mit Gl.(78) aus den Korrelationslängen berechnete Pseudospinodaltemperaturen (○) der sechs nicht kritischen Proben in Abhängigkeit von der Differenz zur kritischen Zusammensetzung.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten einer ternären Mischung bei Annäherung an den kritischen Punkt des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts untersucht. Dazu ist das System N,N-Dimethylformamid + n-Heptan + Toluol ausgewählt worden, da es als Modellsystem der Flüssig-Flüssig-Extraktion von großer Bedeutung ist. An neun kritischen Mischungen entlang der kritischen Linie dieses Systems wurden temperaturabhängige statische und dynamische Streulicht- sowie ergänzende Viskositätsmessungen vorgenommen. Das asymptotische Verhalten der Korrelationslängen kritischer Fluktuationen, der verallgemeinerten osmotischen Suszeptibilität, des wechselseitigen Diffusionskoeffizienten und der dynamischen Viskosität bei Annäherung an einen kritischen Punkt wurde in Abhängigkeit vom Toluengehalt der kritischen Mischung ermittelt. Darüber hinaus wurden an sechs nicht-kritischen Mischungen entlang der Binodalkurve vergleichende Messungen der gleichen thermodynamischen und Transportgrößen mit Hilfe von Streulichtmethoden durchgeführt.

Damit liegen nun erstmals experimentelle Informationen über das kritische Verhalten flüssiger Mischungen beim Übergang vom binären zum ternären Zustandsgebiet vor. Diese Datenbasis ist geeignet, Aussagen über die Gültigkeit der Skalenhypothese und des Universalitätskonzeptes in ternären Mischungen zu treffen. Mit diesen Meßdaten wurde die Ausgangsbasis geschaffen, um das Konzept der Renormierung kritischer Exponenten zu testen und kritisch zu hinterfragen. Weiterhin werden an Hand der Messungen an nicht

kritischen Mischungen Aussagen zur Anwendbarkeit des Pseudospinodalkonzeptes abgeleitet.

Bei den **Messungen entlang der kritischen Linie** weisen alle ermittelten Größen ein ausgeprägtes singuläres Verhalten auf. Der Skalenhypothese folgend, wurden einfache Potenzgesetze zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit verwendet. Es zeigte sich, daß die Anpassung dieser Potenzgesetze an alle kritischen Datensätze ohne Fixierung der Parameter erfolgreich durchgeführt werden konnte. Insbesondere wurden die kritischen Temperaturen im Vergleich mit den visuell ermittelten Entmischungstemperaturen bei allen vermessenen Größen zutreffend wiedergegeben.

Die aus der Anpassung ermittelten effektiven kritischen Exponenten zeigen ein systematisches, nichtlineares Wachstum in Abhängigkeit vom Toluengehalt unter gleichzeitiger Abnahme der kritischen Amplituden. Das Ausmaß, mit dem die Exponenten der Korrelationslänge, der osmotischen Suszeptibilität und des Diffusionskoeffizienten wachsen, übersteigt die Grenzwerte der FISHER-Renormierung kritischer Exponenten bei weitem. Dem gegenüber konnte bei der Untersuchung der Viskositäten kein signifikantes Wachstum des kritischen Exponenten nachgewiesen werden. Die vergrößerten kritischen Exponenten der ternären Mischungen erfüllen offensichtlich die Skalengesetze, wenngleich beim Test der statischen Hyperskalen-Beziehung Abweichungen ab einem Toluengehalt von ca. 15% gefunden wurden. Die untersuchte dynamische Skalenbeziehung wurde praktisch im gesamten untersuchten Konzentrationbereich erfüllt. Es liegt daher nahe, daß ungeachtet der Exponenten-Vergrößerung alle untersuchten kritischen Mischungen der gleichen Universalitätsklasse, der des dreidimensionalen ISING-Modells angehören. Ein entscheidender Hinweis für die Wahl des Modells gaben die Untersuchungen von PFENNIG et al. Mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen wurde die Wahrscheinlichkeit von Konzentrationsfluktuationen im homogenen Bereich ternärer Mischungen berechnet. Diese erfolgen nach PFENNIG vorzugsweise parallel zu den Konnoden der Mischungslücke, wobei diese Richtung bei Annäherung an die kritische Konzentration besonders ausgeprägt ist. Das bedeutet, auch ternäre Systeme realisieren in der Nähe des kritischen Punktes vorzugsweise nur zwei Zustände, so daß die Behandlung ternärer kritischer Mischungen als verunreinigte binäre Systeme gerechtfertigt ist.

Eine Fixierung des kritischen Exponenten auf den vom ISING-Modell bekannten Wert ist unter Beibehaltung einfacher Potenzgesetze offenbar nicht möglich. Die Einschränkung der kritischen Amplituden der Korrelationslänge auf eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration der dritten Komponente führte zwar zu einer leichten Verringerung der kritischen Exponenten, welche aber im Vergleich zur FISHER-Renormierung noch immer zu groß berechnet wurden. Die drastische Abnahme der kritischen Amplituden insbesondere der Korrelationslänge ist auf der Basis molekularer Größen (molare Volumina) nicht zu erklären. Offensichtlich kann das asymptotische Verhalten einer ternären Mischung nicht mit einem einfachen Potenzgesetz beschrieben werden.

Mit Hilfe einer Reihenentwicklung von Potenzgesetzen wurde versucht, neben der Temperaturabhängigkeit auch die Konzentrationsabhängigkeit der untersuchten kritischen

Größen auf der Grundlage des dreidimensionalen ISING-Modells unter Beibehaltung der universellen kritischen Exponenten zu beschreiben. Wie bereits zuvor am System Anilin+Cyclohexan+p-Xylen beobachtet wurde, kann die WEGNER-Expansion als Reihenentwicklung der reduzierten Temperatur nicht zur Beschreibung des kritischen Verhaltens der ternären Mischung herangezogen werden.

Dem gegenüber basieren die von FOLK vorgeschlagenen Gleichungen auf den Arbeiten FISHERS über die Renormierung kritischer Exponenten und enthalten einen Term zur Renormierung des experimentellen Pfades auf einen Pfad mit konstantem chemischen Potential. Diese Potenzgesetze lassen sich simultan an die Datensätze aller neun Proben entlang der kritischen Linie anpassen. Signifikante Abweichungen von den modifizierten Potenzgesetzen wurden bei ternären Proben mit einem Toluengehalt von mehr als 15% festgestellt. Für diese Abweichungen werden im wesentlichen zwei Ursachen verantwortlich gemacht: Zum einen geht in die modifizierten Potenzgesetze die Asymmetrie der kritischen Linie nicht ein. Diese führt zu einer Auslenkung des Ordnungsparameters, so daß dieser eigentlich für jede kritische Mischung entlang der kritischen Linie neu definiert werden müsste. Zum anderen berücksichtigt der Korrekturterm des Modells nicht den konkreten Anstieg der Binodalen gegenüber der Toluenkonzentration, sondern führt diesen nur mit einer pauschalen Normierung für alle kritischen Mischungen ein.

Die Anpassung der Meßwerte an modifizierte Potenzgesetze führt zu Parametern, welche die Abhängigkeit der kritischen Amplituden von der Konzentration der dritten Komponente linear beschreiben. Im Falle der statischen Größen nehmen diese Amplituden für niedermolekulare Mischungen plausible Werte an. Die großen Anstiege in den Amplituden des Diffusionskoeffizienten sowie deren sehr große Fehlergrenzen sind jedoch unbefriedigend. Hinzu kommt, daß die aus den Diffusionskoeffizienten berechneten hydrodynamischen Korrelationslängen nur qualitativ mit den Korrelationslängen der statischen Streulichtmessung übereinstimmen. Dies läßt Zweifel an der Gültigkeit der STOKES-EINSTEIN-Gleichung in ternären Mischungen aufkommen. Andererseits ist auch die verwendete Beschreibung der kritischen Linienbreite möglicherweise nicht von binären auf ternäre Mischungen übertragbar. Die Klärung dieser Fragestellung ist jedoch Gegenstand künftiger Arbeiten.

Eine verbesserte Beschreibung des kritischen Verhaltens aller Größen sollte sich durch die explizite Einbeziehung der Form der kritischen Linie in die Abstandsrenormierung erzielen lassen. Erste Ansätze in diese Richtung liegen mit der von SENGER vorgeschlagenen Normierung auf eine charakteristischen Temperatur vor.

Die **Messungen an nicht-kritischen Mischungen** zeigten, daß alle ermittelten Größen bei Erreichen der Entmischungstemperaturen endliche Werte annehmen. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit dieser Variablen wurden wiederum einfache Potenzgesetze zur Anwendung gebracht. Im Sinne des Pseudospinodalkonzeptes ist die Temperatur der Asymptode mit der Pseudospinodal-Temperatur zu identifizieren. Die Anpassung der Korrelationslängen, osmotischen Suszeptibilitäten und Diffusionskoeffizienten der sechs nicht-kritischen Mischungen an Potenzgesetze konnte ohne signifikante Abweichungen

vorgenommen werden. Die daraus ermittelten Pseudospinodal-Temperaturen sind signifikant kleiner als die visuell ermittelten Entmischungstemperaturen der Proben. Die Differenz zur Entmischungstemperatur wächst mit zunehmendem Abstand vom kritischen Molenbruch. Dies stimmt mit der Vorstellung einer Spinodalfäche überein, die nur entlang einer kritischen Linie die Binodalfäche berührt. Allerdings variiert die Lage der Spinodalen bei der Untersuchung verschiedener Größen.

Bezüglich der ermittelten Exponenten und Amplituden nicht-kritischer Mischungen verhalten sich die untersuchten ternären nicht-kritischen Mischungen völlig analog zu bereits früher untersuchten binären Systemen: Dem Exponenten-Wachstum auf Grund der dritten Komponente ist eine Verringerung des kritischen Exponenten bei zunehmender Entfernung von der kritischen Konzentration überlagert.

Obgleich das Pseudospinodalkonzept in Widerspruch zur Skalenhypothese steht, sind dessen Aussagen von binären auf ternäre Systeme übertragbar. Eine Analyse der vorliegenden Daten nicht-kritischer Mischungen mit Hilfe parametrisierter Zustandsgleichungen könnte eine, mit der Skalenhypothese übereinstimmende Beschreibung liefern. Leider liegt zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen noch keine Erweiterung dieses, für binäre Mischungen bewährten Konzeptes auf ternäre Systeme vor.

Die vorliegende Arbeit zur Untersuchung ternärer kritischer Systeme kann natürlich nicht alle in diesem Zusammenhang interessierenden Fragen beantworten. Insbesondere die Beschreibung des asymptotischen Verhaltens ternärer Systeme mit Hilfe der von FOLK vorgeschlagenen Reihenentwicklungen muß in Zukunft ausgebaut werden. Möglicherweise gelingt unter Verwendung höherer Terme die Modellierung ternärer Systeme mit größeren „Verunreinigungs“-Konzentrationen. Daneben steht auch die experimentelle Überprüfung des von SENEGERS vorgeschlagenen Ansatzes zur Pfadrenormierung aus. Durch die explizite Berücksichtigung der Mischungslücke ist diese Methode zur Beschreibung der kritischen Singularität ternärer Systeme besonders aussichtsreich.

Generell sind die für das System DHT getroffenen Aussagen an Hand anderer ternärer Mischungen zu verifizieren. Dazu sollten vor allem Systeme mit stark asymmetrischer Mischungslücke herangezogen werden. Es ist zu erwarten, daß die Asymmetrie durch Auslenkung des Ordnungsparameters einen erheblichen Einfluß auf das kritische Verhalten ausübt.

Während der vorgestellten Untersuchungen kamen erhebliche Zweifel an der Gültigkeit der EINSTEIN-STOKES-Gleichung in ternären flüssigen Mischungen auf. Auch die beschriebene Methode zur Untergrundkorrektur der Rayleigh-Linienbreiten ist möglicherweise nicht auf ternäre Mischungen anwendbar. Hier bietet sich mit der Überprüfung und Erweiterung der dynamischen Renormierungsgruppentheorie bzw. der Modenkopplungstheorie auf ternäre und Mehrkomponentenmischungen ein weiteres Feld für theoretische Forschungsarbeiten.

A Anhang

A.1 Substanzen und Proben

Tabelle A-1: Eigenschaften und Spezifikationen der verwendeten Chemikalien laut Hersteller (Fa. Merck KG & Co., Darmstadt)

	N,N-Dimethyl- formamid	n-Heptan	Toluen
Summenformel	O=CH-N(CH ₃) ₂	C ₇ H ₁₆	C ₆ H ₅ -CH ₃
Molare Masse M	59.1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	100.2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	92.34 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Siedepunkt K_p	152-154 °C	98.4 °C	110.6 °C
Brechungsindex n_D^{20}	1.430	1.388 ^a	1.497
Dichte ρ_{20}	0.948 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	0.683 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	0.866 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Gehalt (GC)	99.5%	99.6%	99.9%
Verunreinigungen	Wasser: 0.15% NH ₃ : 0.005% ^b	Wasser:0.05%	Wasser:0.05%

^a Brechungsindex bei 25°C

^b Stickstoffgehalt aller Amine zusammengefasst als NH₃

Tabelle A-2: Zusammensetzung und visuell bestimmte Entmischungstemperaturen der neun kritischen Mischungen geordnet nach steigendem Toluengehalt

Probe	Molenbrüche			$T_{c,vis}$ in K
	DMF	Heptan	Toluen	
DH01	0.482	0.518	0.000	341.882
DHT28	0.462	0.501	0.036	337.802
DHT19	0.451	0.472	0.078	328.412
DHT09	0.440	0.446	0.114	320.879
DHT12	0.426	0.423	0.147	312.856
DHT17	0.410	0.383	0.207	301.351
DHT08	0.409	0.368	0.223	296.535
DHT06	0.402	0.354	0.233	290.387
DHT33	0.398	0.353	0.249	289.271

Tabelle A-3: Zusammensetzung und visuell bestimmte Entmischungstemperaturen der sechs durch Variation aus Probe DHT08 gewonnenen nicht kritischen Mischungen.

Probe	Δx_{DMF}	Molenbrüche			$T_{p,vis}$ in K
		DMF	Heptan	Toluen	
DHT37	-0.080	0.329	0.433	0.238	296.464
DHT36	-0.061	0.348	0.418	0.234	296.487
DHT35	-0.048	0.361	0.408	0.232	296.511
DHT08	± 0.000	0.409	0.368	0.223	296.535
DHT23	+0.021	0.431	0.354	0.215	296.522
DHT24	+0.055	0.464	0.332	0.202	296.507
DHT26	+0.086	0.495	0.313	0.190	296.487

A.2 Phasendiagramme

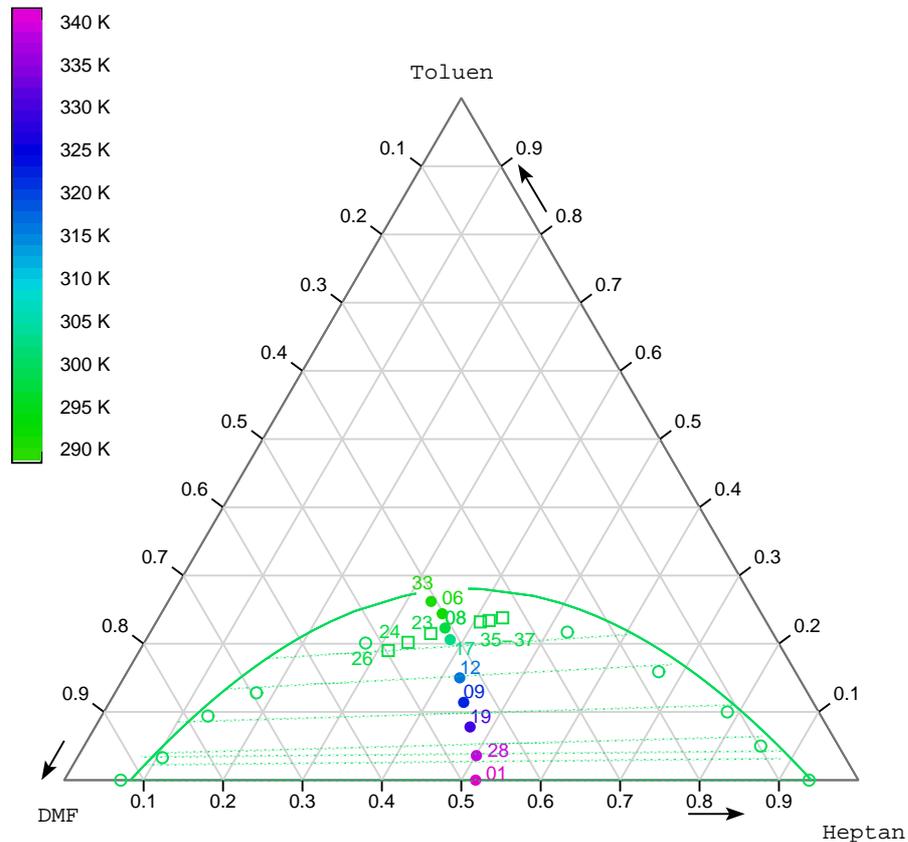


Abbildung A-1: Isotherme Projektion des Flüssig-Flüssig-Phasendiagramms von DMF+Heptan+Toluen (DHT). Dargestellt ist die Zusammensetzung der kritischen (●) und nicht kritischen (□) vermessenen Proben laut Einwaage (siehe auch Tabellen A-2 und A-3 im Anhang A). Zur Orientierung ist die Binodale (—) bei 298.15K berechnet mit der NRTL-Methode (PASCHKE [65]) angegeben. Die Linien (·····) zeigen die der Rechnung zugrunde liegenden Konnoden aus gaschromatographischen Messungen (PASCHKE ET AL [64]). Die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen der kritischen Mischungen bei 298.15K sind als (○) dargestellt.

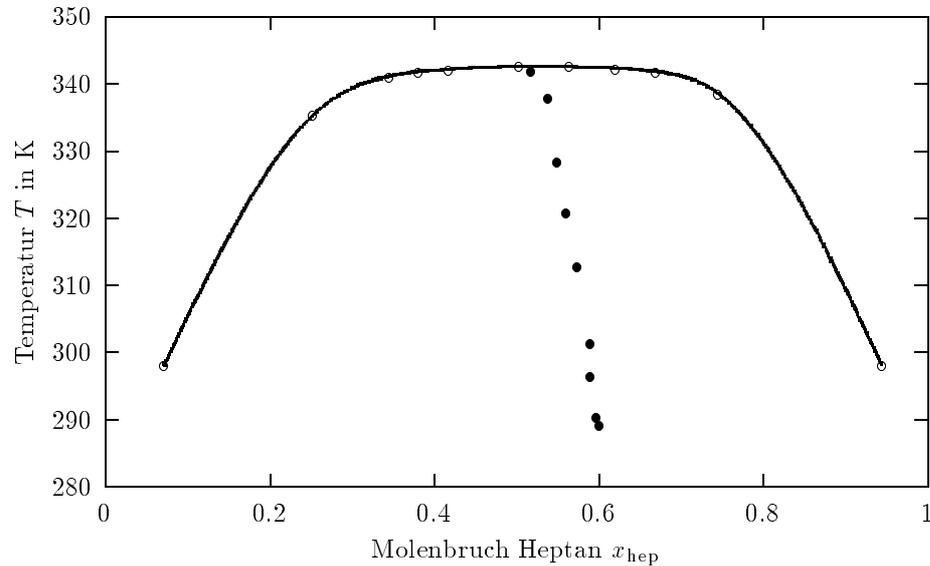


Abbildung A-2: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht des binären Grenzsystems DMF+Heptan. Experimentelle Entmischungstemperaturen (\circ) in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung nach [64]. Die durchgehende Kurve stellt eine Spline-Interpolation der Meßwerte dar und dient nur der Orientierung. Außerdem sind die Entmischungstemperaturen der vermessenen kritischen Proben eingezeichnet (\bullet).

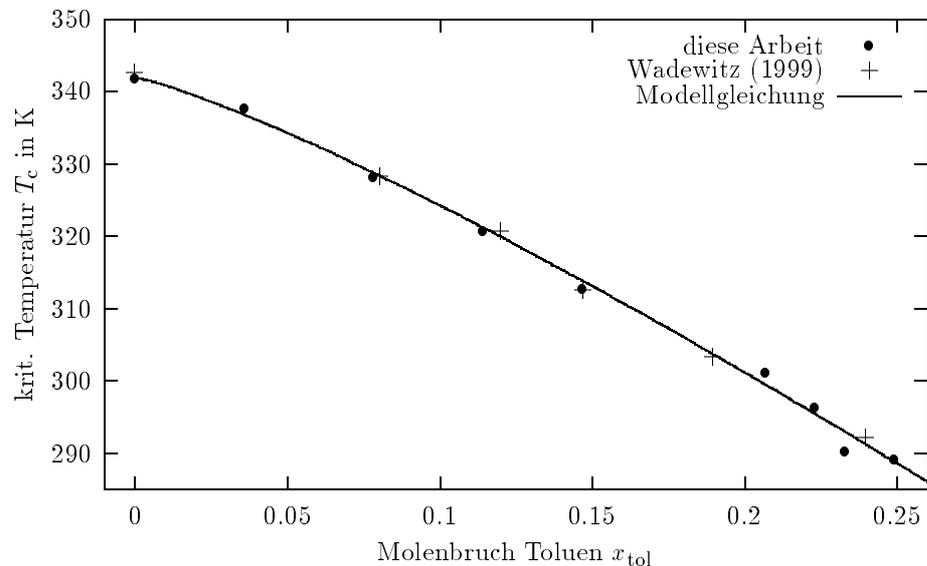


Abbildung A-3: Visuell ermittelte Entmischungstemperaturen (\bullet) der neun kritischen Proben in Abhängigkeit von deren Toluengehalt. Eingezeichnet sind außerdem aus Koexistenz-Dichtemessungen bestimmte kritische Temperaturen ($+$) nach WADEWITZ [84].

A.3 Ergebnisse der Anpassungen

Tabelle A-4: Anpassung des Potenzgesetzes Gl.(63) an die $\xi(T)$ -Datensätze kritischer Mischungen des Systems DHT bei verschiedenen Molenbrüchen an Toluol.

x_{tol}	ξ_0 in nm	T_c in K	ν	σ
0.000	0.175 ± 0.025	341.887 ± 0.015	0.622 ± 0.016	1.976
0.036	0.151 ± 0.028	337.806 ± 0.009	0.654 ± 0.022	1.931
0.078	0.111 ± 0.015	328.401 ± 0.004	0.728 ± 0.011	1.939
0.114	0.096 ± 0.028	320.871 ± 0.006	0.761 ± 0.015	1.994
0.147	0.085 ± 0.010	312.851 ± 0.008	0.789 ± 0.010	2.115
0.207	0.082 ± 0.011	301.357 ± 0.006	0.804 ± 0.012	2.217
0.223	0.077 ± 0.007	296.530 ± 0.007	0.828 ± 0.009	2.073
0.233	0.074 ± 0.015	290.394 ± 0.010	0.842 ± 0.015	1.838
0.249	0.077 ± 0.017	289.267 ± 0.014	0.841 ± 0.018	1.985

Tabelle A-5: Anpassung des modifizierten Potenzgesetzes Gl.(65) an die $\xi(T)$ -Datensätze kritischer Mischungen des Systems DHT bei verschiedenen Molenbrüchen an Toluol. .

x_{tol}	ξ_0 in nm	T_c in K	ν	σ
0.000	0.175 ± 0.025	341.887 ± 0.015	0.622 ± 0.018	1.976
0.036	0.178 ± 0.021	337.808 ± 0.008	0.654 ± 0.021	1.931
0.078	0.170 ± 0.019	328.398 ± 0.011	0.672 ± 0.008	1.939
0.114	0.168 ± 0.022	320.869 ± 0.008	0.691 ± 0.017	1.994
0.147	0.189 ± 0.016	312.854 ± 0.010	0.716 ± 0.011	2.115
0.207	0.181 ± 0.015	301.352 ± 0.006	0.768 ± 0.015	2.217
0.223	0.186 ± 0.012	296.531 ± 0.006	0.769 ± 0.011	2.073
0.233	0.212 ± 0.018	290.392 ± 0.010	0.762 ± 0.012	1.838
0.249	0.207 ± 0.013	289.269 ± 0.013	0.818 ± 0.017	1.985

Tabelle A-6: Anpassung des Potenzgesetzes Gl.(66) an die $C_{\chi_T}(T)$ -Datensätze kritischer Mischungen des Systems DHT bei verschiedenen Molenbrüchen an Toluol.

x_{tol}	$C_{\chi_{T,0}}$ in a.u.	T_c in K	γ	σ
0.000	1.813 ± 0.205	341.888 ± 0.016	1.261 ± 0.063	3.864
0.036	1.672 ± 0.302	337.811 ± 0.012	1.327 ± 0.052	3.182
0.078	1.052 ± 0.071	328.403 ± 0.011	1.431 ± 0.042	4.213
0.114	1.022 ± 0.113	320.869 ± 0.007	1.449 ± 0.021	4.143
0.147	0.978 ± 0.104	312.851 ± 0.008	1.478 ± 0.036	4.052
0.207	0.974 ± 0.091	301.355 ± 0.011	1.484 ± 0.014	3.998
0.223	0.953 ± 0.084	296.532 ± 0.008	1.495 ± 0.022	3.994
0.233	0.885 ± 0.067	290.391 ± 0.011	1.518 ± 0.012	3.757
0.249	0.883 ± 0.071	289.266 ± 0.009	1.509 ± 0.017	3.674

Tabelle A-7: Anpassung des Potenzgesetzes Gl.(68) an die $D_m(T)$ -Datensätze kritischer Mischungen des Systems DHT bei verschiedenen Molenbrüchen an Toluol.

x_{tol}	$D_{m,0}$ in $\frac{(\mu\text{m})^2}{\text{s}}$	T_c in K	ν^*	σ
0.000	1774.2 ± 79.6	341.869 ± 0.003	0.656 ± 0.021	0.845
0.036	1168.7 ± 90.8	337.792 ± 0.006	0.697 ± 0.013	0.656
0.078	1005.3 ± 76.3	328.409 ± 0.007	0.745 ± 0.013	0.605
0.114	1005.3 ± 85.0	320.863 ± 0.006	0.792 ± 0.015	0.651
0.147	984.3 ± 79.3	312.853 ± 0.006	0.802 ± 0.014	0.618
0.207	915.4 ± 88.9	301.364 ± 0.008	0.835 ± 0.017	0.630
0.223	853.3 ± 80.8	296.537 ± 0.007	0.836 ± 0.017	0.550
0.233	1042.9 ± 107.3	290.388 ± 0.008	0.873 ± 0.018	0.731
0.249	1134.2 ± 220.5	289.266 ± 0.009	0.888 ± 0.034	0.697

Tabelle A-8: Parameter der VOGEL-Gleichung (59) zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität im hydrodynamischen Bereich.

Probe	A in mPa s	B in K	C in K
DH01	0.108 ± 0.201	193.8 ± 617.3	184.7 ± 264.9
DHT28	0.106 ± 0.198	202.5 ± 622.2	180.7 ± 255.3
DHT19	0.104 ± 0.137	213.4 ± 431.2	174.4 ± 164.9
DHT09	0.102 ± 0.053	220.7 ± 175.9	171.5 ± 67.0
DHT12	0.113 ± 0.040	186.0 ± 104.7	185.8 ± 41.0
DHT17	0.074 ± 0.037	320.6 ± 181.5	142.1 ± 50.4
DHT08	0.097 ± 0.035	227.2 ± 105.5	171.7 ± 33.3
DHT06	0.079 ± 0.033	288.1 ± 130.5	154.7 ± 34.9
DHT33	0.079 ± 0.033	288.1 ± 129.2	154.7 ± 34.3

Tabelle A-9: Anpassung des Potenzgesetzes Gl.(69) an die $\eta_c(T)$ -Datensätze kritischer Mischungen des Systems DHT bei verschiedenen Molenbrüchen an Toluol.

x_{tol}	Q_0 in $\frac{1}{\text{nm}}$		T_c in K		z_η		σ
0.000	14.002	± 2.33	341.882	± 0.013	0.053	± 0.008	4.183
0.036	17.999	± 1.45	337.816	± 0.004	0.051	± 0.011	3.171
0.078	17.959	± 1.83	328.412	± 0.012	0.073	± 0.009	3.651
0.114	11.777	± 1.30	320.829	± 0.010	0.054	± 0.012	1.675
0.147	15.829	± 1.91	312.822	± 0.011	0.071	± 0.007	2.149
0.207	10.617	± 1.66	301.213	± 0.034	0.073	± 0.011	2.961
0.223	14.001	± 1.20	296.543	± 0.006	0.075	± 0.013	2.668
0.233	19.339	± 2.82	290.422	± 0.013	0.061	± 0.009	1.982
0.249	15.369	± 5.15	289.314	± 0.117	0.074	± 0.008	8.281

Tabelle A-10: Anpassungen der modifizierten Potenzgesetze gemäß Abstandsnormierung an die Korrelationslängen, osmotischen Suszeptibilitäten und Diffusionskoeffizienten der kritischen Mischungen.

	$\xi(T, x_{\text{tol}})$		$C_{\chi T}(T, x_{\text{tol}})$		$D_m(T, x_{\text{tol}})$	
a_0	0.148	± 0.003	2.237	± 0.037	1575.69	± 26.45
b_0	-0.149	± 0.032	-4.898	± 2.587	2255.31	± 3260
a_1	3.073	± 0.168	4.949	± 0.278	35.35	± 2.021
b_1	6.830	± 3.434	-1.958	± 5.658	56.1916	± 112.2

Tabelle A-11: Anpassung des Potenzgesetzes Gl.(78) an die $\xi(T)$ -Datensätze der nicht kritischen Mischungen des Systems DHT. Die Anpassungen erfolgten ohne weitere Bedingungen oder Fixierung einzelner Parameter.

Δx_{DMF}	ξ_0 in nm	T_{PS} in K	ν	σ
-0.080	0.091 ± 0.011	296.341 ± 0.007	0.754 ± 0.017	1.640
-0.061	0.088 ± 0.008	296.412 ± 0.008	0.800 ± 0.015	1.616
-0.048	0.086 ± 0.006	296.468 ± 0.002	0.863 ± 0.011	1.527
0.021	0.082 ± 0.008	296.505 ± 0.004	0.808 ± 0.016	1.618
0.055	0.068 ± 0.008	296.411 ± 0.006	0.832 ± 0.019	1.637
0.086	0.161 ± 0.013	296.386 ± 0.003	0.690 ± 0.019	1.655

Tabelle A-12: Anpassung des Potenzgesetzes Gl.(79) an die $C_{\chi_T}(T)$ -Datensätze der nicht kritischen Mischungen des Systems DHT. Die Anpassungen erfolgten ohne weitere Bedingungen oder Fixierung einzelner Parameter.

Δx_{DMF}	$\chi_{T,0}$ in a.u.	T_{PS} in K	γ	σ
-0.080	1.498 ± 0.314	296.431 ± 0.030	1.391 ± 0.031	4.498
-0.061	0.737 ± 0.189	296.462 ± 0.013	1.510 ± 0.037	4.086
-0.048	0.341 ± 0.082	296.472 ± 0.008	1.656 ± 0.034	4.692
0.021	1.333 ± 0.414	296.471 ± 0.012	1.641 ± 0.039	3.618
0.055	1.256 ± 0.039	296.451 ± 0.021	1.257 ± 0.034	3.981
0.086	2.166 ± 0.785	296.432 ± 0.023	1.313 ± 0.069	4.505

Tabelle A-13: Anpassung des Potenzgesetzes Gl.(80) an die $D_m(T)$ -Datensätze der nicht kritischen Mischungen des Systems DHT. Die Anpassungen erfolgten ohne weitere Bedingungen oder Fixierung einzelner Parameter.

Δx_{DMF}	$D_{m,0}$ in $\frac{(\mu\text{m})^2}{\text{s}}$	T_{PS} in K	ν^*	σ
-0.080	1578.4 ± 140.5	296.350 ± 0.016	0.803 ± 0.017	0.823
-0.061	988.0 ± 79.7	296.469 ± 0.013	0.787 ± 0.016	0.656
-0.048	1154.9 ± 138.6	296.472 ± 0.019	0.841 ± 0.024	0.737
0.021	982.1 ± 134.0	296.507 ± 0.018	0.815 ± 0.027	0.800
0.055	1007.8 ± 89.6	296.407 ± 0.013	0.792 ± 0.017	0.681
0.086	865.8 ± 48.4	296.413 ± 0.009	0.729 ± 0.011	0.684

Literatur

- [1] ANGLESCU, E. und S. ZINCA. Bull. Sect. Sci. Roum., 24:106, 1942.
- [2] ANISIMOV, M.A.: *Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals*. Gordon and Breach, Philadelphia, 1991.
- [3] ANISIMOV, M.A., E.E. GORODETSKII, V.D. KULIKOV und J.V. SENGERS. Phys. Rev. E, 51:1199, 1995.
- [4] ASCHAUER, R. und D. BEYSENS. Phys. Rev. E, 47:1850, 1993.
- [5] AUTORENKOLLEKTIV: *Thermodynamik der Mischphasen*, Band 2. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1976.
- [6] BAK, C. S. und W. I. GOLDBURG. Phys. Rev. Lett., 2:1218, 1969.
- [7] BALESCU, R.: *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Krieger Publishing Company, Malabar (Florida), 1991.
- [8] BERNE, B. J. und R. PECORA: *Dynamic Light Scattering*. Plenum Press, New York and London, 1985.
- [9] BEUTEKAMP, S.: *Untersuchungen von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten der Systeme n-Heptan-Toluen-N,N-Dimethylformamid und n-Heptan-Toluen-N-Methylpyrrolidon*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1996.
- [10] BHATTACHARJEE, J., J. V. SENGERS, R.S BASU und R. A. FERRELL. Phys. Rev. A, 24:1469, 1981.
- [11] BRONSTEIN, I.N. und K.A. SEMENDJAEV: *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag H. Deutsch, Thun/Frankfurt, 1993.
- [12] BURFIELD, L. und R.S. SMITHERS. J. Org. Chem., 43:3966, 1978.
- [13] BURSTYN, H. C. und J. V. SENGERS. Phys. Rev. A, 25:448, 1982.
- [14] BURSTYN, H. C., J. V., J. K. BHATTACHARJEE und R. A. FERRELL. Phys. Rev. A, 28:1567–1578, 1983.
- [15] CASTILLO, R.C., H.C. DOMINQUEZ und M. COSTAS. J. Phys. Chem, 94:8731–34, 1990.
- [16] CHANDLER, D.: *Introduction in Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, New York, 1987.
- [17] CHENG, H. Y., M.A. ANISIMOV und J.V. SENGERS. Fluid Phase Equil., 128:67, 1995.
- [18] CHU, B.: *Laser Light Scattering*. Academic Press, London, 1982.
- [19] CHU, B. und F. L. LIN. J. Chem. Phys., 61(12):5132–46, 1974.
- [20] CHU, B., F. L. LIN und D. THIEL. Phys. Rev. Lett., 47A:479, 1974.
- [21] CHU, B., F.J. SCHOENES und M.E. FISHER. Phys. Rev. B, 185:219, 1969.
- [22] DAS, B.K. und R.B. GRIFFITHS. J. Chem. Phys., 70(12):5555–66, 1978.
- [23] DOBBERTIN, A.: *Statische und dynamische Streulichtmessungen an Anilin/Cyclohexan-Mischungen kritischer und nicht-kritischer Zusammensetzung*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1996.
- [24] DROZD-RZOSKA, A. Phys. Rev. E, 62(6), 2000.
- [25] EINSTEIN, A. Ann. Phys., 33:1275, 1910.

- [26] EYRING, H., R.E. POWELL und W.E. ROSEVAERE. *I.E. & C.*, 33:430, 1941.
- [27] FERRELL, R. A. *Phys. Rev. Lett.*, 24:1169, 1970.
- [28] FISHER, M. E. *Rep. Prog. Phys.*, 1(30):615, 1967.
- [29] FISHER, M. E. *Phys. Rev.*, 176(1):257–2, 1968.
- [30] FISHER, M. E. *J. Math. Phys.*, (5):944, 1968.
- [31] FISHER, M.E.: *Critical Phenomena*. In: *Lecture Notes in Physics*, New York, 1983. Springer-Verlag.
- [32] FISHER, M. E. und P. E. SCESNEY. *Phys. Rev. A*, 2(3):825–35, 1970.
- [33] FIXMAN, M. J. *Chem. Phys.*, 47:2808, 1967.
- [34] FOLK, R. Private Mitteilungen, Dez. 1999.
- [35] FOLK, R. und G. MOSER. *Phys. Rev. E*, 57(1):683–704, 1996.
- [36] FOLK, R. und G. MOSER. *Phys. Rev. E*, 57(1):704–19, 1996.
- [37] FUSENIG, S.: *Statische und dynamische Streulichtmessungen an System 2-Butoxyethanol/Wasser*. Doktorarbeit, Universität zu Köln, 1992.
- [38] GABLER, T. Diplomarbeit, TH Carl Schorlemmer Leuna-Merseburg, 1992.
- [39] GILLOU, J. C. und J. ZINN-JUSTIN. *Phys. Rev. Lett.*, 39:95, 1977.
- [40] GREER, S.C. und M.R. MOLDOVER. *Ann. Rev. of Phys. Chem.*, 32:233–265, 1981.
- [41] GRIFFITHS, R. B. und J. C. WHEELER. *Phys. Rev. A*, 2:1047–64, 1970.
- [42] GÜTTINGER, H. und D.S. CANNELL. *Phys. Rev. A*, 24:3188–1832, 1981.
- [43] HALPERIN, B. I. und P.C. HOHENBERG. *Reviews of Modern Physics*, 49(3):435–79, 1977.
- [44] HOVE, L. VAN. *Physica*, 23:441, 1957.
- [45] ISING, E. *Z. Phys.*, 31:253, 1925.
- [46] JACOB, J., A. KUMAR, M.A. ANISIMOV, A.A. POVODYREV und J.V. SENEGERS. *Phys. Rev. E*, 58:2188–200, 1998.
- [47] JAKEMAN, E. *J. Phys.*, 74:827, 1971.
- [48] JOSEPHSON, B.D. *J. Phys. C (Solid State Phys.)*, 2:1113, 1969.
- [49] JULLIARD, K. *Pure and Appl. Chem.*, 49:885, 1977.
- [50] KADANOFF, L. P. *Physics*, 2:263, 1966.
- [51] KAO, W. P. und B. CHU. *J. Chem. Phys.*, 50:3896, 1969.
- [52] KAWASAKI, K. *Phys. Lett. A*, 30:325, 1969.
- [53] LANDAU, L. und G. PLACZEK. *Phys. Z. Sowjetunion*, 5:172, 1934.
- [54] MÜLLER, O.: *Statische Streulichtmessungen an flüssigen Mischungen nahe kritischer Zusammensetzung*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1995.
- [55] MÜLLER, O. und J. WINKELMANN. *Phys. Rev. E*, 59(2):2026–38, 1999.
- [56] MÜLLER, O. und J. WINKELMANN. *Phys. Rev. E*, 60(4):4453–59, 1999.
- [57] MOUNTAIN, R. D. und J. M. DEUTCH. *J. Chem. Phys.*, 50(3):1103, 1969.
- [58] NOWOTNA, A., A. PASCHKE und J. WINKELMANN. *Chem. Technik*, 45(3):167–73, 1993.

- [59] ONSAGER, L. *Phys. Rev.*, 65:117, 1944.
- [60] ONUKI, A., K. YAMAZAKI und K. KAWASAKI. *Ann. Phys.*, 131:217, 1981.
- [61] ORNSTEIN, L. S. und F. ZERNIKE. *Proc. Acad. Sci.*, 17:793, 1914.
- [62] OXTOBY, D.W. und W.M. GELBART. *J. Chem. Phys.*, 61:2957, 1974.
- [63] PABLO, J.J. DE und J.M. PRAUSNITZ. *AIChE Journal*, 34(10):1595–606, 1988.
- [64] PASCHKE, A. und H. J. BITTRICH. *Wiss. Zeitschr. THLM*, 31(6):693, 1989.
- [65] PASCHKE, A. und H. J. BITTRICH. *Chem. Technik*, 45(1):19–24, 1993.
- [66] PELT, A. VAN, G.X. JIN und J.V. SENGERS. *J. Thermophys.*, 15(4), 1994.
- [67] PERRIN, D.D. und W.L.F. ARMAREGO: *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press, Oxford, 1988.
- [68] PETERS, W.: *ALV SLS/DLS 5000 User Manual*, 1994.
- [69] PFENNIG, A.: *Modellierung von Gleichgewicht und Stofftransport an fluiden Phasengrenzen gestützt auf molekulare Simulationen*. In: *Zwischenbericht zu Projekt PF 292/9-1 im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1105: Nichtgleichgewichtsprozesse in Flüssig-Flüssig-Systemen*, Aachen, 2000. RWTH.
- [70] PRIVMAN, V., P. C. HOHENBERG und A. AHARONY: *Universal Critical-Point Amplitude Relations*. Academic Press Ltd., New York, 1991.
- [71] PROVENCHER, S. W. *J. Chem. Phys.*, 64:2772, 1976.
- [72] PUSEY, P. N. und J. M. VAUGHAN: *Dielectric and Related Molecular Processes*. In: *A Specialist Periodical Report*, Band 2, Seite 48, London, 1975. The Chemical Society.
- [73] RAINWATER, J.C. und D.G. FRIEND. *Phys. Lett. A*, (191):431–7, 1991.
- [74] REID, R. und M. MODELL: *Thermodynamics and its Applications*. Prentice Hall, Eaglewood Cliffs, N.J., 1974.
- [75] ROUCH, J., A. SAFOUANE, P. TARTAGLIA und S.H. CHEN. *Phys. Rev. A*, 12:4995–97, 1988.
- [76] ROUCH, J., P. TARTAGLIA und S. H. CHEN. *Phys. Rev. A*, 25:448–465, 1982.
- [77] ROWLINSON, J. S.: *Liquids and Liquid Mixtures*. Butterworth and Co. Ltd., Gatheshead (Tyne), 1982.
- [78] SCHMITZ, J.: *Statische und dynamische Streulichtmessungen an wässrigen Butoxyethanol-Mischungen*. Doktorarbeit, Universität zu Köln, 1993.
- [79] SCHMITZ, J., L. BELKOURA und D. WOERMANN. *Ann. Phys.*, 3(1):1–12, 1994.
- [80] SCHOFIELD, P. *Phys. Rev. Lett.*, 22:606, 1969.
- [81] SENGERS, J.V., R.F. KAYER, C.J. PETERS und H.J. WHITE JR. (Herausgeber): *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, Band 5 der Reihe *IUPAC Thermophysics series*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000.
- [82] SIGGIA, E., B.I. HALPERIN und P.C. HOHENBERG. *Phys. Rev. B*, 13(5):2110–23, 1976.
- [83] VANDERHOFF, J. W. und H. J. VAN DEN HUL. *J. Macromol. Science-Chemistry*, 7:677–707, 1973.
- [84] WADEWITZ, T.: *Flüssige Grenzphasensysteme: Struktur, optische and Grenzflächeneigenschaften*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1999.
- [85] WEGNER, F.J. *Phys. Rev. B*, 5:4529, 1972.

- [86] WEGNER, F.J. Physikalische Blätter, 42:185, 1986.
- [87] WEI, I.C. und R.L. ROWLEY. Chem. Eng. Sci., 40:401, 1985.
- [88] WIDOM, B. J. Chem. Phys., 43:3898, 1965.
- [89] WILSON, K.G. Reviews of Modern Physics, 55:583–600, 1983.
- [90] WILSON, K.G. Spektrum der Wissenschaft, 9:128–44, 1989.
- [91] ZIELESNY, A.: *Statische Streulichtintensität und Viskosität binärer Mischungen kritischer Zusammensetzung*. Doktorarbeit, Universität zu Köln, 1993.

Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel habe ich nicht benutzt. Anderen Arbeiten entnommene Angaben sind als solche kenntlich gemacht worden. Ich erkläre, daß ich mich an keiner anderen Universität um den akademischen Grad Dr. rer. nat. beworben habe.

Weißenfels, den 23. Mai 2002

Olaf Müller

Tabellarischer Lebenslauf

Name	Olaf Müller
Geburtsdatum	03. Februar 1970
Geburtsort	Weißenfels
Familienstand	ledig

Schulbildung

09/1976 - 08/1986	Besuch einer Polytechnischen Oberschule in Weißenfels Abschluß: mittlere Reife
09/1986 - 08/1988	Erweiterten Polytechnischen Oberschule Weißenfels Abschluß: Abitur
09/1988 - 08/1990	Wehrdienst (ehem. NVA)

Hochschulstudium

09/1990	Immatrikulation an der TH "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg; (seit 1993 Martin-Luther-Universität (MLU) Halle-Wittenberg); Fachrichtung: Chemie
11/1994	Diplomhauptprüfung Chemie an der MLU Schwerpunktfach: Physikalische Chemie;
12/1994-12/1995	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie; Thema: "Statische Streulichtmessungen an flüssigen Mischung nahe-kritischer Zusammensetzung"
12/1995-07/1996	wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie (DFG-Projekt: "Flüssig-Flüssig Phasengrenzen")
seit 08/1996	DFG-Projekt: "Lichtstreuung in ternären flüssigen Systemen"; Dissertation zum Thema: "Streulichtuntersuchungen zum kritischen Verhalten ternärer flüssiger Systeme"

Weißenfels, den 23. Mai 2002

Olaf Müller

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Winkelmann für die Überlassung dieses außerordentlich interessanten Themas sowie die wissenschaftliche und organisatorische Unterstützung des Projektes.

Darüber hinaus möchte ich Herrn Prof. Dr. Folk für die kritischen Hinterfragung der Auswertung und die Unterstützung bei theoretischen Fragen danken.

Von Dr. Andreas Dobbertin lernte ich das Handwerk der Lichtstreuung sowie (fast) alles über die Probenpräparation, wofür ich ihm an dieser Stelle danke.

Für die oft stundenlangen Diskussionen theoretischer und experimenteller Belange danke ich Dr. Tino Wadewitz, dessen Hilfsbereitschaft manches Experiment erst ermöglichte.

Schließlich habe ich allen Mitarbeitern des physikalisch-chemischen Institutes in Merseburg für das gute Arbeitsklima zu danken, insbesondere Frau Dr. I. Hammerl, durch deren Initiative ich dieses Institut als Student kennenlernte.