

**Kritisches Verhalten im ternären System
3-Methylpyridin/Wasser/NaBr**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

dem Fachbereich 2 (Chemie/Biologie) der Universität Bremen
vorgelegt von

Olimpiu Nicolae Stanga

Bremen

Februar 2004

1 Gutachter: Prof. Dr. Wolfram Schröer PhD

2 Gutachter: Prof. Dr. Wolf-Dieter Stohrer

Tag des Promotionskolloquiums: 08. April, 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Phaseübergänge ionischer Systeme.....	1
1.1.1	Kritisches Verhalten binärer und ternärer Systeme die Ionen enthalten.....	2
1.1.2	Trikritischer Punkt.....	3
1.2	Motivation und Ziel der Arbeit.....	5
2	Phasendiagramme	7
2.1	Phasendiagramme von Dreikomponentensystemen.....	7
2.2	Probenherstellung und Methode.....	7
2.3	Experimentelle Ergebnisse, Auswertung und Diskussion.....	8
3	Viskosität	10
3.1	Theoretischer Hintergrund.....	10
3.2	Viskositätsmessungen.....	12
3.3	Experimentelle Ergebnisse und Auswertung.....	12
3.4	Diskussion.....	22
4	Brechungsindex	23
4.1	Theoretischer Hintergrund.....	23
4.1.1	Die Bestimmung der Ordnungsparameter.....	23
4.1.2	Beschreibung des kritischen Verhaltens durch Potenzgesetze.....	25
4.2	Probenherstellung und Methode.....	26
4.3	Experimentelle Ergebnisse und Auswertung.....	29
4.3.1	Ursprüngliche Brechungsindexdaten.....	29
4.3.2	Analyse der Lorenz-Lorentz Funktion.....	32
4.3.3	Abschätzung der Volumen-, Massen- und Molenbrüche.....	35
4.3.4	Analyse der Volumen-, Massen- und Molenbrüche.....	40
4.4	Diskussion.....	42

4.5	Appendix I.....	43
4.6	Appendix II.....	44
5	Lichtstreuung	46
5.1	Statische Lichtstreuung.....	46
5.1.1	Theoretischer Hintergrund.....	46
5.1.1.1	Intensität des einfach gestreuten Lichtes.....	46
5.1.1.2	Mehrfachstreuung.....	49
5.1.2	Probenzubereitung, experimenteller Aufbau und Messmethode.....	52
5.1.2.1	Herstellung der kritischen Proben für die Lichtstremessungen.....	52
5.1.2.2	Beschreibung der Apparaturen und der Temperaturregelung.....	52
5.1.2.2.1	Die Kreuzkorrelationsapparatur.....	53
5.1.2.2.2	Die Einstrahlapparatur.....	55
5.1.2.3	Beschreibung des Messprinzips.....	56
5.1.3	Experimentelle Ergebnisse und Auswertung.....	58
5.1.3.1	Inhomogenitätsbeiträge.....	58
5.1.3.2	Die Lichtstreuexperimente.....	60
5.1.4	Diskussion der Ergebnisse der statischen Lichtstreuung.....	69
5.2	Dynamische Lichtstreuung bei der kritischen Probe mit 16.5 Massen% NaBr.....	72
5.2.1	Theoretischer Hintergrund.....	72
5.2.1.1	Dynamik der kritischen Fluktuationen in Falle der Einfachstreuung.....	72
5.2.1.2	Einflüsse der Mehrfachstreuung auf die Dynamik.....	74
5.2.2	Experimentelle Ergebnisse und Auswertung.....	75
5.2.2.1	Auswertung der Dynamik der kritischen Fluktuationen im Falle der Einfachstreuung.....	77
5.2.2.2	Analyse der effektiven Diffusionskonstante der Gesamtstreuung.....	80
5.2.2.3	Die Bestimmung der Abfallkonstante Γ_m und der Diffusionskonstante D_m der Mehrfachstreuung.....	84
5.2.3	Diskussion der Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung.....	87

6	Zusammenfassung	89
7	Literaturverzeichnis	91
	Lebenslauf	97
	Wissenschaftliche Veröffentlichungen	98
	Beiträge zur Tagungen und Konferenzen	99
	Danksagung	100

1 Einleitung

1.1 Phasenübergänge ionischer Systeme

Die Flüssig-Flüssig bzw. Flüssig-Gas Entmischungen nicht-ionischer Systeme werden im Allgemeinen von zwischenmolekularen Wechselwirkungen kurzer Reichweite bestimmt. Dagegen erfolgt in Gegenwart eines Salzes die Entmischung auch auf Grund der weitreichenden Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen, was zu einer Änderung der Phasendiagramme und der Entmischungstemperaturen führt.^{1,2}

Der Einfluss der weitreichenden Coulomb-Kräfte auf die Phasenübergänge ist heutzutage sowohl für die Technik als auch für die Wissenschaft von besonderem Interesse und wird im Forschungsgebiet der kritischen Phänomene intensiv untersucht.³⁻⁹ Es stellt sich die Frage, ob das kritische Verhalten ionischer Systeme der Ising Universalitätsklasse angehört oder eher mit Hilfe der Mean-Field-Theorie beschrieben werden kann.

Das Ising-Modell ermöglicht eine sehr gute Beschreibung des kritischen Verhaltens der experimentellen Ergebnisse nicht-ionischer Systeme. Diese Theorie ermöglicht die exakte Beschreibung eines Systems, indem nur die Wechselwirkungen zwischen den unmittelbar benachbarten Teilchen berücksichtigt werden. Die Mean-Field-Theorie dagegen nimmt auch weitreichende Wechselwirkungen in Betracht, und die Kräfte zwischen den Teilchen werden durch ein mittleres Potential beschrieben.

Bei ionischen Systemen könnten die kritischen Fluktuationen auf Grund der weitreichenden Wechselwirkungskräfte unterdrückt werden. Daher wäre zu erwarten, dass Mean-Field kritisches Verhalten möglich wird. Die Coulomb-Kräfte, die im System herrschen, sind aber wegen der Debye-Abschirmung der Ionen von kurzer Reichweite, so dass auch Ising kritisches Verhalten oder ein Crossover zwischen Ising und Mean-Field in Frage kommen könnte.

Die experimentelle Identifizierung des Ising- bzw. Mean-Field-Modells erfolgt durch die Werte der kritischen Exponenten, die sich aus den verschiedenen Eigenschaften eines Systems ergeben (siehe Tabelle 1.1).

Die Isomorphismus Hypothese der Phasenübergänge¹⁰ sagt voraus, dass die Flüssig-Flüssig und Flüssig-Gas Entmischungen ionischer Systeme derselben Universalitätsklasse angehören. Der Einfluss der Ionen auf das kritische Verhalten ist durch experimentelle Methoden bei Flüssig-Gas Entmischungen (z.B. $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ ¹¹⁻¹³) schwer bestimmbar, da keine

Temperaturgenauigkeit im mK-Bereich erreicht werden kann. Daher müssten Flüssig-Flüssig Entmischungen betrachtet werden, bei denen durch eine sehr genaue Temperierung die Bestimmung der Kritikalität möglich ist.

Tabelle 1.1 Werte der kritischen Exponenten für den Mean-Field- bzw. Ising-Modell und für ein trikritisches Verhalten

Eigenschaft	Gleichung	Werte der kritischen Exponenten		
		van der Waals Mean-Field Modell	Ising Modell	trikritisch
Viskosität	$\eta = \eta_b \cdot C \varepsilon^{-z_\eta \nu}$	0	0.065	0
Phasendiagramm	$\Delta X = B \cdot \varepsilon^\beta$	0.5	0.326	0.25; 1
Suszeptibilität	$\chi = \chi_0 \cdot \varepsilon^{-\gamma}$	1	1.239	1
Korrelationslänge	$\xi = \xi_0 \cdot \varepsilon^{-\nu}$	0.5	0.63	0.5

1.1.1 Kritisches Verhalten binärer und ternärer Systeme die Ionen enthalten

Durch die Analyse des kritischen Verhaltens von ionischen Zwei- bzw. Dreikomponentensystemen kann der Einfluss der Ionen auf die Entmischung untersucht werden. Bei binären, ionischen Systemen können die Unterschiede analysiert werden, die im Vergleich zu den nicht-ionischen Systemen auftreten. Sie können als Modell für den Flüssig-Gas Phasenübergang von Salzen gelten. Bei ternären Mischungen dagegen, wo einer Lösung von zwei nicht-ionischen Flüssigkeiten Salz zugegeben wird, kann die Änderung der kritischen Eigenschaften mit der Salzkonzentration verfolgt werden. Sie können als Modelle für den Einfluss von Salzen auf die Flüssig-Gas Phasenübergänge nichtionischer Fluide dienen.

Bei den bisher analysierten binären Systemen¹⁴⁻²³ konnte durch Viskositäts-, Brechungsindex-, Turbiditäts- und Lichtstreuuntersuchungen fast immer Ising kritisches Verhalten nachgewiesen werden. Es gab auch einige Fälle, bei denen zwischen den Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen Kontroversen existierten. Das war z.B. beim binären System Triethyl-hexyl-ammonium-triethyl-hexyl-borat/Biphenylether der Fall. Durch Analysen der Koexistenzkurve und der Turbidität ergab sich zunächst Mean-Field kritisches Verhalten.^{24,25} Spätere Viskositäts-, Brechungsindex-, Turbiditäts- und Lichtstremessungen haben aber klar Ising-Verhalten nachgewiesen.²⁶⁻²⁸

Über das kritische Verhalten ternärer Systeme gibt es in der Literatur nur wenige Berichte. Bei den Systemen H₂O/Dioxan/KCl^{29,30} und H₂O/Dioxan/CuSO₄^{30,31} wurde durch die Analyse der Koexistenzkurven eine starke Abhängigkeit des kritischen Exponenten β von der

Temperatur gefunden. Das führte zu dem Schluss, dass bei diesen Systemen ein scharfer Übergang vom Ising kritischem Verhalten in der Nähe der kritischen Temperatur zu Mean-Field-Verhalten bei größeren reduzierten Temperaturen existiert.

Andere ternäre Systeme, über die in der Literatur berichtet wurde, sind die Mischungen von 3-Methylpyridin (3MP) mit H₂O bzw. D₂O und einem Salz. Das 3MP ist mit Wasser bei normalem Druck in jedem Konzentrationsverhältnis mischbar. Eine Entmischung tritt nur unter Extrembedingungen (130 MPa)³² oder durch Zugabe einer kleinen Menge von Salz auf.³³ Das System 3MP/D₂O dagegen hat sogar unter normalen Druckbedingungen eine Mischungslücke. Bei dem System 3MP/D₂O/NaCl wurden kritische Lösungen mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen untersucht. Während die Messungen des Konzentrationsgradienten³⁴ (bei der Probe mit 0.3 Massen% Salz) Mean-Field kritisches Verhalten ergaben, konnte auf Grund der Viskositätsmessungen³⁵ (bei der Probe mit 1.4 Massen% Salz) Ising Verhalten nachgewiesen werden. Dadurch konnte man schlussfolgern, dass durch die Änderung der Salzkonzentration das kritische Verhalten der Probe verändert werden kann.

Ein überraschendes und als „sensationell“ geltendes Ergebnis wurde von Anisimov *et al.* beim System 3MP/H₂O/NaBr erhalten. Durch Lichtstreuuntersuchungen kritischer Proben mit einem Salzgehalt von 8 bis 17 Massen% wurde ein Übergang von Ising zu Mean-Field kritischem Verhalten beobachtet. Das Mean-Field kritische Verhalten der Proben bei höheren Salzkonzentrationen wurde durch einen möglichen trikritischen Punkt erklärt, da durch eine Röntgenstrukturanalyse bei kleinen Winkeln Mikroheterogenitäten nachgewiesen werden konnten. Außerdem zeigte die kritische Linie eine Ausbeulung („dip“) im Bereich 16.5 - 17 Massen% Salz. Dieser „dip“ wurde als Zeichen der Kopplung eines Flüssig-Flüssig Phasenübergangs mit einem Übergang zweiten Grades zwischen einer homogenen und einer mikroheterogenen Phase interpretiert.³⁶⁻³⁸

1.1.2 Trikritischer Punkt

Das bekannteste Beispiel eines trikritischen Punktes ist der vom System ³He/⁴He.¹⁰ Die Flüssig-Superfluid Phasengrenzlinie zweiten Grades schneidet am kritischen Punkt die Koexistenzkurve des ³He/⁴He Flüssig-Flüssig Phasenüberganges. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 1.1 zu finden.

Es gibt verschiedene mögliche Szenarien, die zu einem trikritischen Punkt führen können.¹⁰ In einem ternären System wird ein trikritischer Punkt dann erwartet, wenn drei flüssige Phasen

vorhanden sind und die kritischen Punkte der pseudo-binären Phasenübergänge in einem Punkt zusammenfallen, also ein Übergang zwischen einem Drei- und Einphasenbereich erscheint.³⁹ Außerdem kann ein trikritischer Punkt auch durch die Stelle definiert werden, bei der sich ein Übergang zweiter Ordnung in einen Übergang erster Ordnung umwandelt (z.B. in flüssigen Kristallen).

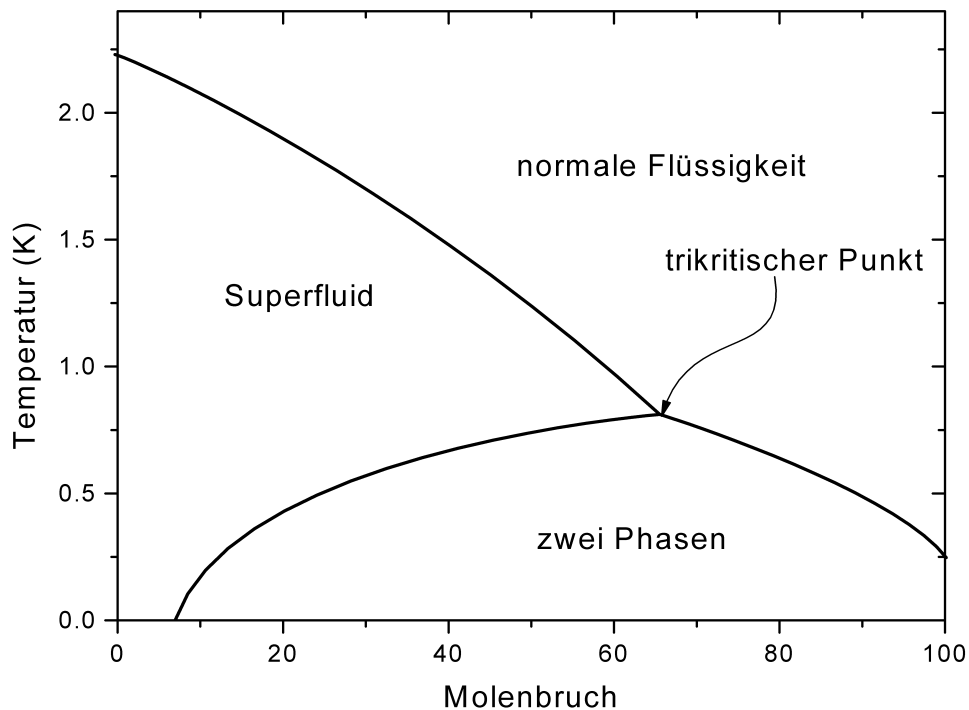


Abb. 1.1 Schematische Darstellung des trikritischen Punktes beim System $^3\text{He}/^4\text{He}$.

Nach der Crossover-Theorie⁴⁰⁻⁴² aber ergibt sich ein trikritischer Punkt auch aus der Kopplung von zwei fluktuierenden Eigenschaften und zwar dann, wenn die Korrelationslänge der zwei Fluktuationen gleich groß wird. Diese Hypothese ist in Polymerlösungen möglich, da sowohl der Rotationsradius als auch die Konzentration fluktuierende Größen sind. Wenn die Kettenlänge des Polymers unendlich groß wird, geht der kritische Punkt der Lösung in einen trikritischen Punkt über. In Polymerlösungen wurde ein solcher Übergang von Ising zu trikritischem Verhalten anhand der Werte der kritischen Exponenten β , γ und ν experimentell nachgewiesen.^{10,12,13,39} Die für einen trikritischen Punkt typischen Werte der Exponenten verschiedener Eigenschaften sind in Tabelle 1.1 zu finden.

1.2 Motivation und Ziel der Arbeit

Das System 3-Methylpyridin (3MP)/H₂O/NaBr erregte in den letzten Jahren besondere Aufmerksamkeit, da von Anisimov *et al.*³⁸ die Existenz eines trikritischen Punktes bei großen Salzkonzentrationen (16.5 - 17 Massen% Salz) berichtet wurde. Dies gab den Anlass für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit. Anisimov *et al.* berichteten über Lichtstremessungen bei dem Streuwinkel von 90° in einem Temperaturbereich, der die Temperaturen nahe des kritischen Punktes ausschloss. Ziel dieser Arbeit war eine umfangreichere Lichtstreuuntersuchung und die Messung weiterer kritischer Eigenschaften.

Da in der kritischen Linie von Anisimov *et al.* ein „dip“ gefunden wurde, war das erste Ziel dieser Arbeit, eine genauere Untersuchung der kritischen Linie durchzuführen. Für die Bestimmung der kritischen Punkte sollten die Phasendiagramme verschiedener Salzkonzentrationen (10 - 19 Massen% Salz) erstellt werden. Anschließend sollte die Abhängigkeit des kritischen Punktes von der Salzkonzentration ermittelt werden, um so die Existenz des Anisimov-„dips“ verifizieren zu können.

Es zeigte sich,^{17,27} dass die Viskosität ein guter Indikator für die Natur des Phasenüberganges eines Systems ist. Daher war das zweite Ziel dieser Arbeit, die Bestimmung der Kritikalität anhand von Viskositätsmessungen. Bei mehreren Salzkonzentrationen sollte sowohl die kritische Viskosität als auch eine Reihe nichtkritischer Viskositäten bestimmt werden.

Ein weiteres Ziel war die Bestimmung der Koexistenzkurven durch Brechungsindexmessungen und deren Analyse. Außerdem sollte, wenn möglich, die Konzentration der drei Komponenten nach der Entmischung in den zwei koexistierenden Phasen abgeschätzt werden.

Anisimov *et al.* hatten das kritische Verhalten des Systems ausschließlich durch statische Lichtstremessungen bei 90° bestimmt. Daher war das Hauptziel dieser Arbeit Lichtstreuuntersuchungen mit Hilfe der in der Arbeitsgruppe vorhandenen Apparaturen durchzuführen. Da sowohl die Einstrahl- als auch die 3D-Kreuzkorrelationsapparatur Messungen mit einer Temperaturgenauigkeit von 1 mK erlauben, sollte auch der Bereich in der Nähe der kritischen Temperatur, der in den Messungen von Anisimov *et al.* ausgeschlossen wurde, genauer untersucht werden. Wegen der starken Streuung der kritischen Proben in der Nähe von T_c , sollten Turbiditäts- und Mehrfachstreuungskorrekturen bei der Analyse der Daten berücksichtigt werden. Die Korrekturen für die Mehrfachstreuung konnten mit zwei Methoden durchgeführt werden, nämlich durch Monte-Carlo Simulationen und mit Hilfe der 3D-Kreuzkorrelationsapparatur, die eine experimentelle Separation der

Einfachstreuung von der Mehrfachstreuung ermöglicht. Durch die Auswertung der dynamische Lichtstreudaten der 3D-Kreuzkorrelationsapparatur sollte unabhängig das kritische Verhalten erneut bestimmt werden.

2 Phasendiagramme

2.1 Phasendiagramme von Dreikomponentensystemen

Bei einem binären System mit einem unteren Entmischungspunkt gibt es zwei Bedingungen, damit eine Probe als kritisch angesehen wird: (1) die zwei flüssigen Phasen, die sich bei der Entmischungstemperatur bilden, müssen die gleichen Volumina haben („equal volume criterion“) und (2) die Entmischungstemperatur der Probe muss am Minimum des Phasendiagramms liegen (siehe Abb. 2.1). Bei einem ternären System dagegen muss die zweite Bedingung in einer zweidimensionalen Auftragung nicht mehr erfüllt sein. Der kritische Punkt liegt aber am Minimum einer Koexistenzkurve, die sich als Schnitt mit dem dreidimensionalen Phasendiagramm ergibt. Dieser Schnitt entsteht natürlich beim Aufheizen einer Probe kritischer Konzentration oder durch geometrische Konstruktionen am 3D-Phasendiagramm.

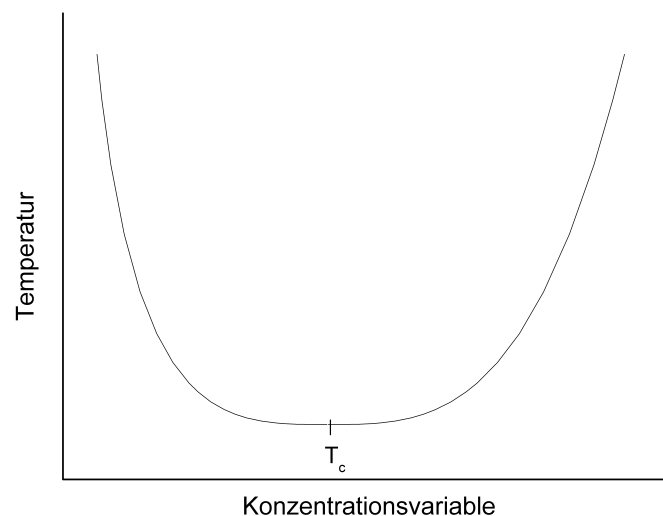


Abb. 2.1 Phasendiagramm einer binären flüssigen Mischung mit einem unteren Entmischungspunkt.

2.2 Probenherstellung und Methode

Die Konzentrationsreihe, die untersucht wurde, ist ähnlich der von Jacob *et al.*³⁶⁻³⁸ Es wurden je eine Serie von Proben zu den festen Salzkonzentrationen von 10, 12, 14, 16, 16.5, 17 und 19 Massen% NaBr hergestellt, und es wurden die Verhältnisse von 3MP/H₂O variiert. Die 16.5 Massen% NaBr Konzentration wurde gewählt, da in dem Bereich 16-17 Massen% ein

trikritisches Verhalten berichtet wurde. Die Lösungen wurden aus 3-Methylpyridin (Acros Organics, Reinheit von 99 %), doppelt destilliertem Wasser (in einer Quarz Destillationsvorrichtung) und NaBr (Acros Organics, p.a.) hergestellt. Das 3MP wurde ohne weitere Reinigungsmaßnahmen verwendet, da im Standard $^1\text{H-NMR}$ Spektrum keine Verunreinigungen sichtbar waren. Das Salz wurde 72 h lang bei 120 °C getrocknet. Die Herstellung der Proben erfolgte durch Einwaage der Komponenten mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg in zylindrische Glasküvetten. Diese wurden nach dem Befüllen durch eine „pump and freeze“ Prozedur im flüssigen Stickstoff entgast und dann abgeschmolzen. Die Thermostatierung der Proben erfolgte mit Hilfe eines 30 dm³ Wasserbades mit Glasfenstern. Die Proben wurden bei Raumtemperatur gut homogenisiert und dann langsam erwärmt bis sich die Phasen getrennt hatten. Die kritische Zusammensetzung war diejenige, bei der am kritischen Punkt die Volumina der beiden Phasen gleich waren („equal volume criterion“). Bei allen so erhaltenen kritischen Proben wurde in der Nähe der kritischen Temperatur eine starke kritische Opaleszenz beobachtet.

2.3 Experimentelle Ergebnisse, Auswertung und Diskussion

Abb. 2.2 zeigt die unteren Entmischungspunkte der Phasendiagramme für die acht untersuchten NaBr Konzentrationen. Für jede einzelne NaBr Konzentration wurden fünf nichtkritische Proben mit 10, 20, 30, 40 und 50 Massen% 3MP untersucht.

Man kann beobachten, dass alle Kurven, die feste Salzkonzentrationen besitzen, ein Minimum durchlaufen, das sich zwischen 40 und 50 Massen% 3MP befindet. Die kritischen Punkte befinden sich bei kleineren 3MP Konzentrationen in einem Bereich, in dem die Krümmung der Phasenübergangskurven eher klein ist. Dieser lineare Bereich wird mit steigender Salzkonzentration immer breiter. Die kritische Konzentration des 3-Methylpyridins verschiebt sich zu immer kleineren Werte, wenn die Salzkonzentration zunimmt. Zwischen der kritischen Temperatur und der NaBr Konzentration findet man eine lineare Abhängigkeit, die in Abb. 2.3 zusammen mit den Daten aus Lit. 36-38 zu sehen ist. Die Daten stimmen mit denen aus vorherigen Arbeiten³⁶⁻³⁸ gut überein. Jacob *et al.* meinten in ihren Daten eine Ausbeulung („dip“) bei 17 Massen% NaBr zu sehen. Diese Beule wurde als Indikator der Kopplung eines Flüssig-Flüssig Phasenüberganges mit einem Übergang zweiten Grades zwischen einer homogenen und einer mikroheterogenen Phase gedeutet.³⁶⁻³⁸ Unsere Messungen zeigen dieses nicht.

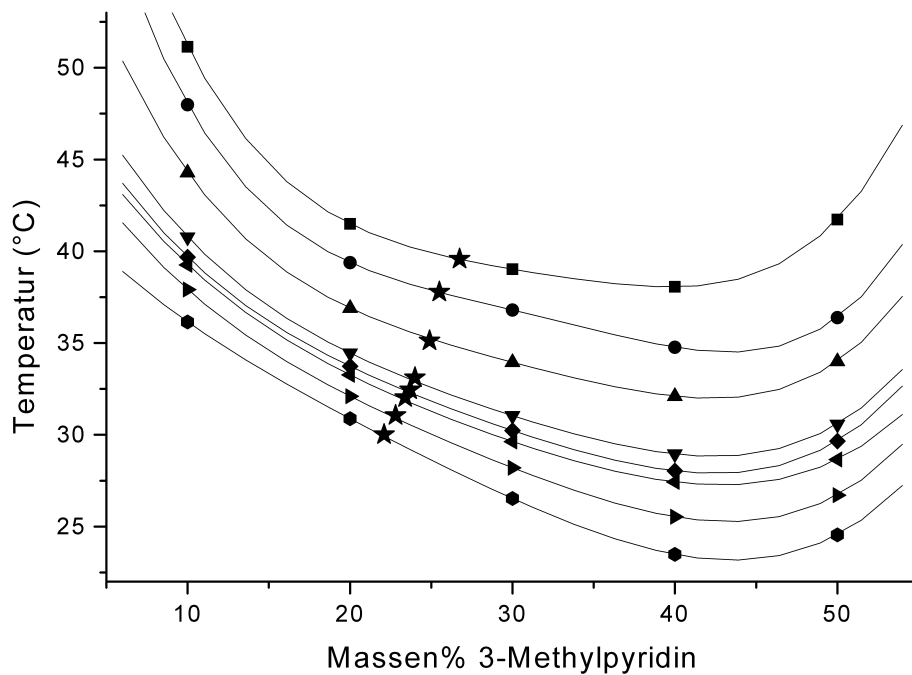


Abb. 2.2 Phasendiagramm des Systems 3-Methylpyridin(3MP)/Wasser/NaBr. Die Entmischungstemperaturen sind als Funktion der Massenbrüche des 3MPs bei festen Massenbrüchen des Salzes [(■) 10; (●) 12; (▲) 14; (▼) 16; (◆) 16.5; (◄) 17; (►) 18; (⬢) 19 Massen% NaBr; (★) kritische Punkte], dargestellt. Die durchgezogenen Linien wurden mit einem Polynom vierten Grades erhalten.

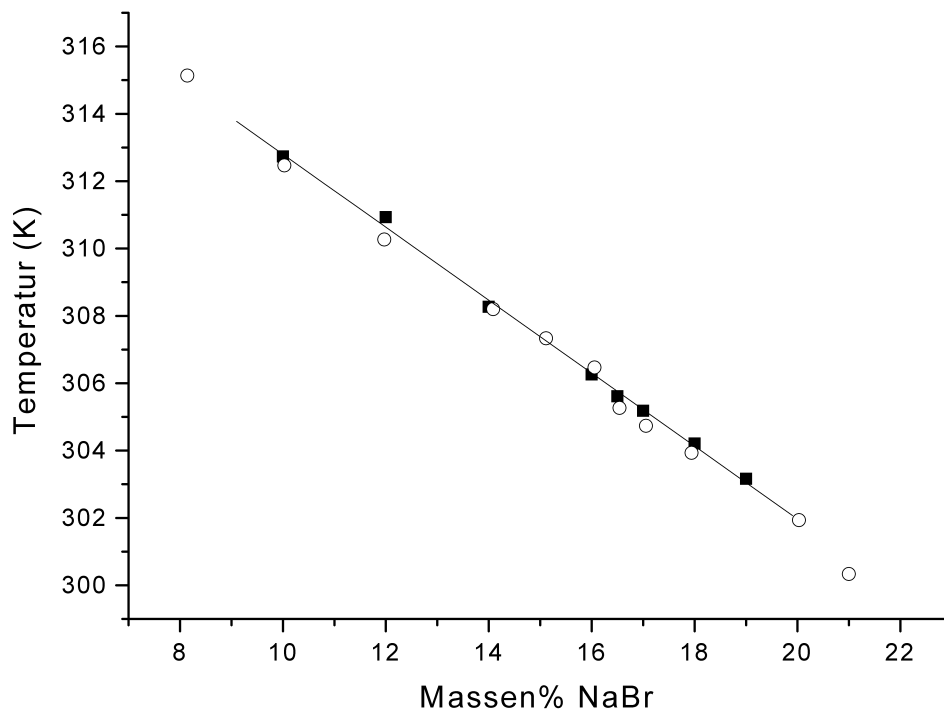


Abb. 2.3 Die kritischen Temperaturen als Funktion der Massenbrüche von NaBr. Durch die (■) und (○) werden die Daten dieser Arbeit bzw. die von Jacob *et al.* (Lit. 36-38) dargestellt.

3 Viskosität

3.1 Theoretischer Hintergrund

Um experimentelle Ergebnisse über einen weiten Temperaturbereich auswerten zu können ist es notwendig, eine sogenannte Crossover-Funktion zu verwenden, mit Hilfe deren sowohl der asymptotische Bereich in der Nähe der kritischen Temperatur als auch der nichtkritische Bereich beschrieben werden kann.⁴⁰ Von Bhattacharjee *et al.*⁴³ wurde mit Hilfe der Modenkopplungstheorie solch eine Funktion der Form $H(\xi, q_D, q_c)$ entwickelt. Dessen komplette Form ist in deren Arbeit⁴³ zu finden. Die Variable dieser Funktion ist die Korrelationslänge

$$\xi = \xi_0 \cdot \varepsilon^{-\nu}, \quad (3.1)$$

wobei ε die reduzierte Temperatur ($\varepsilon = (T_c - T)/T_c$) ist.

Der kritische Exponent hat für Ising-Systeme einen Wert von $\nu = 0.63$. Im Falle von Mean-Field-Verhalten oder in der Nähe eines trikritischen Punktes wird $\nu = 0.5$ angenommen. Die Parameter der Funktion sind q_D (die obere Abbruchwellenzahl des Modenkopplungsintegrals der Viskositätserhöhung) und q_c (eine temperaturabhängige Wellenzahl, die den Beitrag des nichtkritischen und kritischen Anteils der thermischen Leitfähigkeit an der Relaxation der Konzentrationsfluktuationen darstellt).

Dadurch kann man die dynamische Viskosität η in folgender Weise ausdrücken:

$$\eta = \eta_b \exp\left[z_\eta \cdot H(\xi, q_D, q_c)\right], \quad (3.2)$$

wobei $\eta_b(T)$ die Background-Viskosität ist und z_η einen kritischen Exponenten darstellt. Für große ε strebt $H \rightarrow 0$, so dass $\eta \rightarrow \eta_b$.

Im asymptotischen Grenzfall reduziert sich Gl. (3.2) zu einer exponentiellen Funktion der Form:

$$\eta = \eta_b \cdot (Q_0 \cdot \xi)^{z_\eta}, \quad (3.3)$$

wobei

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{e^{4/3}}{2} \left(\frac{1}{q_D} + \frac{1}{q_c} \right). \quad (3.4)$$

Daraus ergibt sich für den kritischen Exponenten:

$$y = z_\eta \cdot \nu. \quad (3.5)$$

Es ist zu erwarten, dass Systeme zur gleichen Universalitätsklasse der dynamischen Eigenschaften gehören, wenn sie zur selben Universalitätsklasse der statischen Eigenschaften gehören und in Anzahl und Typ der hydrodynamischen Eigenschaften übereinstimmen. Daraus folgt, dass reine Flüssigkeiten am kritischen Punkt des Flüssig-Gas Phasenüberganges und binäre Mischungen am Flüssig-Flüssig Mischungspunkt zur selben Universalitätsklasse der dynamischen Eigenschaften gehören.

Die ε -Entwicklung der Renormierungsgruppentheorie sagt voraus, dass der Exponent z_η von der Dimensionalität des Systems abhängt.⁴⁴

$$z_\eta = \frac{1}{19} \varepsilon + 0.018 \cdot \varepsilon^2, \quad (3.6)$$

wobei $\varepsilon = d_c - d$. Die kritische Dimension d_c definiert die Grenze zum „klassischen“ Verhalten und hat im Falle eines Ising-Systems den Wert $d_c = 4$. Daraus folgt aus Gl. (3.6), dass für ein 3d-Ising-System in erster Ordnung $z_\eta = 1/19$ ist. Wenn man auch Korrekturen zweiten Grades berücksichtigt, ergibt sich $z_\eta \approx 0.065$. Mit $\nu = 0.63$ sagt die Modenkopplungstheorie $y = 0.041$ voraus. Diese Voraussage stimmt mit den besten experimentellen Daten für nicht-ionische Flüssigkeiten,⁴⁵ Mischungen zweier Flüssigkeiten,⁴⁶ Lösungen schwacher Elektrolyte in Wasser (z.B. Isobuttersäure⁴⁷) und ionische Flüssigkeiten^{17,27,48} überein.

Für einen trikritischen Punkt reduziert sich die kritische Dimension zu $d_c = 3$ (Lit. 49), so dass $\varepsilon = 0$. Als Folge davon ist $z_\eta = 0$. Damit sollte keine Divergenz der Viskosität zu beobachten sein.

Diese einfache Überlegung ist bei Systemen, in denen weitreichende Potentiale der Form $r^{-d-\sigma}$ ($0 < \sigma < 2$) existieren, nicht ausreichend. In diesen Fällen sagt die Theorie verschiedene kritische Exponenten voraus. Die kritische Dimension d_c wird von σ abhängig und ist für verschiedene thermodynamische und dynamische Eigenschaften unterschiedlich.⁵⁰ In ionischen Flüssigkeiten ist die Reichweite des Coulomb-Potentials durch Debye-Abschirmung begrenzt, so dass im Falle eines Flüssig-Gas Phasenüberganges die Ginzburg-Temperatur sogar größer als die bei van der Waals Fluiden vorhergesagt wird.^{51,52} Nach aktuellen Simulationen⁵³ scheint das Ising kritische Verhalten auch für das RPM Modell (restricted primitive model) - geladene harte Kugeln gleicher Größe gültig zu sein. Damit scheint es eher unwahrscheinlich, dass weitreichende Coulomb-Kräfte das kritische Verhalten ternärer Systeme verändern.

3.2 Viskositätsmessungen

Alle Messungen wurden mit Hilfe eines Ubbelohde Typ Kapillarviskosimeters durchgeführt. Die verwendete Kapillaren (Schott 52 519/I, 52 513/Ic und 52 520/II) hatten Durchmesser von 0.58, 0.78 und 1.03 mm. Das offene Ende der Kapillare wurde mit einem Gefäß, in dem sich CaCl_2 befand, verbunden. Dies war notwendig um das Eindringen von Feuchtigkeit in das Experiment zu verhindern. Der durchlaufende Meniskus der Flüssigkeit wurde mit Hilfe eines optischen Sensors (Schott AVS/N), der mit einer elektronischer Uhr verbunden war, detektiert. Die Thermostatierung erfolgte mit dem in Kapitel 2.2 beschriebenen Thermostatbad. Nach jeder neu eingestellten Temperatur wurde 20 Min. lang gewartet, damit sich die Temperatur in der Flüssigkeit perfekt homogenisiert. Die Dichten, die für die Berechnung der dynamischen Viskosität notwendig waren, wurden mit Hilfe eines 10 cm^3 Pyknometers gemessen.

3.3 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung

In dem untersuchten Bereich kann man alle gemessenen Massendichten ρ_m sehr gut durch eine lineare Temperaturabhängigkeit beschreiben:

$$\rho_m = \rho_0 + \rho_1 \cdot T \quad (3.7)$$

Die Parameter ρ_0 und ρ_1 sind in Tabelle 3.1 angegeben. Obwohl ein geringes Exzessvolumen beobachtbar ist, stimmen die experimentell ermittelten Dichten mit denen, die mit Hilfe der Addition der Molvolumen berechnet wurden, sehr gut überein. Der Unterschied liegt unter 1 %. Für die kritische Konzentrationen findet man, dass die Exzessvolumen linear mit dem Massenbruch des Salzes zunehmen. Die Molvolumen (in cm^3) der Reinstoffe wurden durch das Anfitten der Daten aus der Literatur erhalten. $V_{\text{Wasser}} = 32.8135 - 0.132175 \cdot T + 0.371264 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.318361 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$ (Lit. 54), $V_{3\text{MP}} = 69.224 + 0.0958867 \cdot T$ (Lit. 55), $V_{\text{NaBr}} = 21.0981 + 0.00244505 \cdot T$ (Lit. 55), wobei V_{NaBr} den Raum darstellt, den die Ionen im Kristall besetzen.

Tabelle 3.1 Parameter des linearen Fits der Dichten.

Massen% NaBr	Massen% 3MP	$\rho_{298}/\text{g cm}^{-3}$	$\rho_1/\text{g cm}^{-3} \text{K}^{-1}$
10	5	1.211	-4.55E-4
	10	1.2424	-5.6E-4
	26.75 (kritisch)	1.2656	-6.51E-4
	40	1.2933	-7.56E-4
	45	1.3067	-8.04E-4
12	5	1.2811	-6.3E-4
	10	1.3071	-7.2E-4
	25.5 (kritisch)	1.2884	-6.7E-4
	40	1.3197	-7.87E-4
	45	1.3275	-8.18E-4
14	5	1.2562	-4.86E-4
	10	1.28	-5.69E-4
	24.9 (kritisch)	1.3121	-6.88E-4
	40	1.3536	-8.48E-4
	45	1.3519	-8.43E-4
16	5	1.2867	-5.27E-4
	10	1.3013	-5.78E-4
	24 (kritisch)	1.3177	-6.49E-4
	40	1.3633	-8.18E-4
	45	1.3752	-8.63E-4
16.5	5	1.2905	-5.22E-4
	10	1.2912	-5.31E-4
	23.7 (kritisch)	1.325	-6.56E-4
	40	1.3611	-7.95E-4
	45	1.3679	-8.26E-4
17	5	1.2931	-5.09E-4
	10	1.3088	-5.71E-4
	23.4 (kritisch)	1.3347	-6.74E-4
	40	1.3774	-8.32E-4
	45	1.3592	-7.8E-4
18	5	1.3072	-5.33E-4
	10	1.3114	-5.52E-4
	22.8 (kritisch)	1.3514	-6.95E-4
	40	1.3684	-7.74E-4
	45	1.3760	-8.05E-4
19	5	1.3268	-5.68E-4
	10	1.3254	-5.62E-4
	22.1 (kritisch)	1.351	-6.62E-4
	50	1.4135	-9.09E-4
	55	1.3968	-8.59E-4

Der Mittelwert des Fehlers für ρ_{298} und ρ_1 ist $\pm 0.0039 \text{ g cm}^{-3}$ (0.29 %) bzw. $\pm 1.32 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-3} \text{K}^{-1}$ (1.91 %).

In Abb. 3.1 ist die dynamische kritische Viskosität der kritischen Konzentrationen (für die jeweils festgelegten Salzkonzentrationen) zu sehen. Die Temperaturabhängigkeit ist ähnlich für alle acht Fälle.

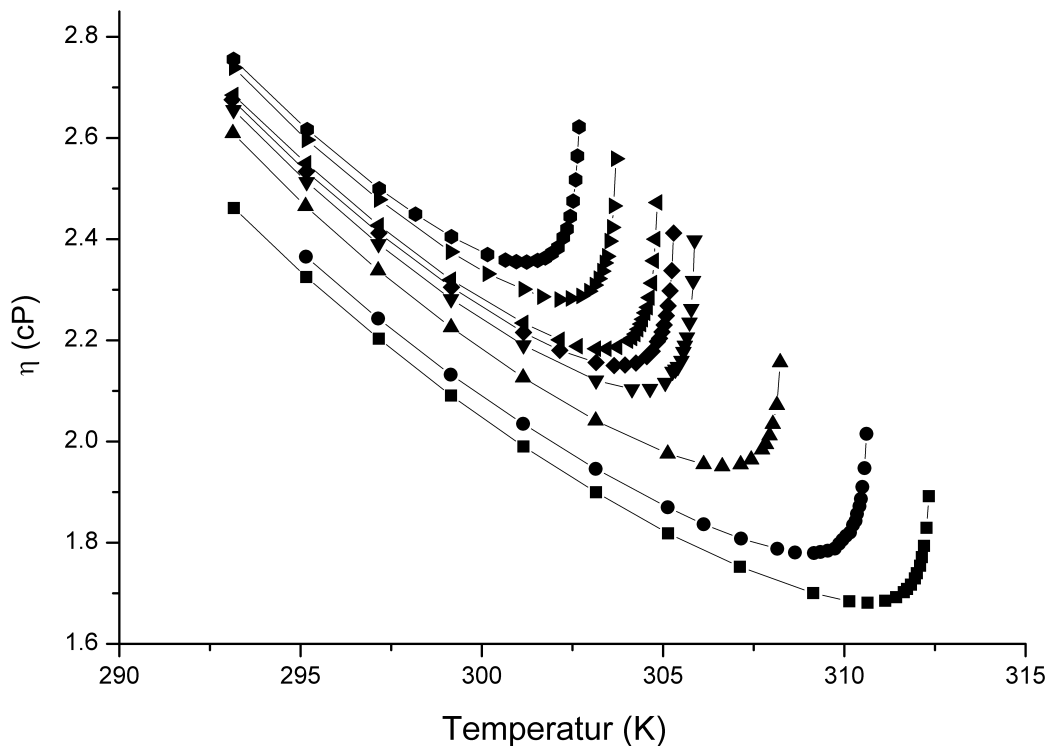


Abb. 3.1 Temperaturabhängigkeit der Viskosität für die kritische Konzentrationen der acht untersuchten Salzkonzentrationen. Die Bedeutung der Symbole ist in Abb. 2.2 zu finden.

Man kann beobachten, dass bei großer Entfernung von der kritischen Temperatur die Viskositäten mit der Temperaturzunahme immer kleiner werden, was dem Arrhenius-Verhalten entspricht. In der Nähe der kritischen Temperatur verursachen die kritischen Fluktuationen eine Zunahme der Viskosität. Diese kritische Divergenz kann man bei allen untersuchten Salzkonzentrationen beobachten. Das Salz verursacht eine Zunahme der Viskosität und gleichzeitig eine Verschiebung der Divergenz und des Minimums der Viskosität zu kleineren Temperaturen. In Abb. 3.2 ist die Viskosität für die kritische Konzentration der 16 Massen% Reihe dargestellt, wobei die dazugehörigen Daten in Tabelle 3.2 zusammen mit den Background-Viskositäten η_b und dem Verhältnis η/η_b zu finden sind. Die durchgezogene Linie in Abb. 3.2 zeigt die ermittelte nichtkritische Background-Viskosität. Die Methode durch die sie gefunden wurde, wird im weiteren beschrieben.

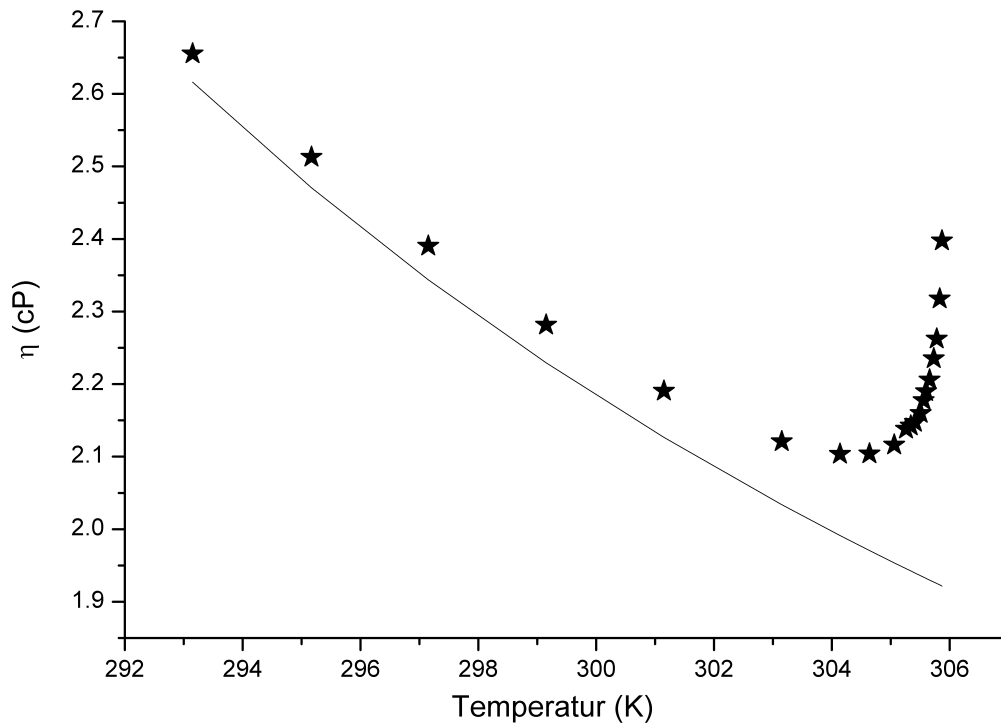


Abb. 3.2 Temperaturabhängigkeit der Viskosität für die kritische Probe der 16 Massen% NaBr Serie. Die durchgezogene Linie zeigt den interpolierter Background.

Tabelle 3.2 Dynamische Viskositäten für die kritische Probe der 16 Massen% NaBr Serie. η ist die experimentell ermittelte dynamische Viskosität und η_b die interpolierte Background-Viskosität. $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ stellt die reduzierte Temperatur dar.

T/K	η/cP	η_b/cP	ε^a	η/η_b
293.15	2.6554	2.6163	0.041618	1.0150
295.17	2.5128	2.4707	0.035014	1.0171
297.15	2.3904	2.3438	0.028540	1.0199
299.15	2.2815	2.2293	0.022002	1.0235
301.15	2.1904	2.1265	0.015464	1.0300
303.15	2.1209	2.0339	0.0089251	1.0428
304.14	2.1034	1.9913	0.0056885	1.0563
304.64	2.1040	1.9706	0.0040539	1.0677
305.06	2.1161	1.9536	0.0026808	1.0832
305.26	2.1379	1.9456	0.0020269	1.0989
305.34	2.1423	1.9424	0.0017654	1.1029
305.41	2.1475	1.9396	0.0015366	1.1072
305.51	2.1596	1.9357	0.0012096	1.1156
305.56	2.1774	1.9337	0.0010462	1.1260
305.60	2.1898	1.9322	9.1539E-4	1.1333
305.66	2.2059	1.9298	7.1924E-4	1.1430
305.73	2.2352	1.9271	4.9039E-4	1.1598
305.78	2.2622	1.9252	3.2693E-4	1.1751
305.83	2.3175	1.9232	1.6346E-4	1.2050
305.87	2.3976	1.9217	3.2693E-5	1.2477

^a Die reduzierte Temperatur wurde mit $T_c = 305.88$ K berechnet.

Voraussetzung für die Analyse des kritischen Beitrages der Viskosität ist die Abschätzung des nichtkritischen Background-Anteils. Diese Abschätzung erfolgt durch die Interpolation aus den Viskositäten nichtkritischer Proben.

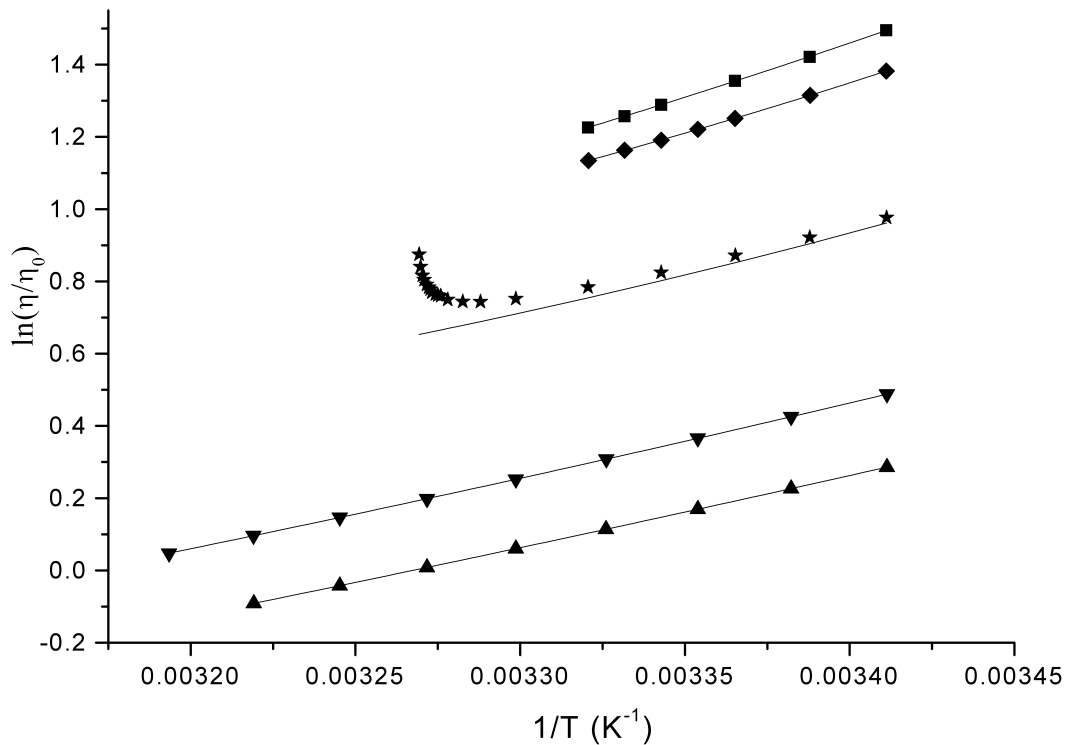


Abb. 3.3 Arrhenius Auftragung der Viskositäten η/η_0 ($\eta_0 = 1$ cP) für die nichtkritische Lösungen [(\blacktriangle) 5; (\blacktriangledown) 10; (\blacklozenge) 40 und (\blacksquare) 45 Massen% 3MP] und die kritische Probe (24 Massen% 3MP) der 16 Massen% NaBr Serie. Im Falle der nichtkritischen Konzentrationen geben die Linien den besten Fit, der mit Gl. (3.9) erhalten wurde, an. Für die kritische Konzentration werden die experimentellen Daten (\star) mit dem interpolierten Background verglichen.

Abb. 3.3 zeigt die Viskositäten der homogenen Lösungen für die 16 Massen% Serie in einer Arrhenius-Typ Auftragung. Die letzten Werte der Kurven, bei kleinem $1/T$, stellen den Phasentrennungspunkt dar. Für die nichtkritischen Konzentrationen findet man fast gerade Linien, die sehr gut durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden können:

$$\eta_b = A \cdot \exp[B/T]. \quad (3.8)$$

Trotzdem sind kleine Abweichungen bemerkbar. In einer genaueren Analyse der Daten kann man eine leichte Krümmung der Arrhenius Auftrugungen beobachten. Als Folge dessen, würde Gl. (3.8) eine unzureichende Abschätzung der Background-Viskosität liefern. Man verwendet deshalb die Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) Gleichung:

$$\eta_b = A \cdot \exp[B/(T - C)]. \quad (3.9)$$

Mit den drei freien Parametern A , B und C lässt sich Gl. (3.9) sehr gut auf Flüssigkeiten hoher und mittlerer Viskosität anwenden. Historisch gesehen wurde die VTF-Gleichung eingeführt,

um die Divergenz der Viskosität beim Flüssig-Glas Übergang beschreiben zu können. Der Parameter C stellt dabei die Glastemperatur dar. In diesem Fall wird die VTF-Gleichung nur zum Zwecke der verbesserten Beschreibung der Daten verwendet. Die VTF-Parameter sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Man muss dabei erwähnen, dass die Parameter nicht unabhängig voneinander sind, weshalb man sie für eine direkte Interpolation nicht verwenden kann. Mit ihrer Hilfe ist es aber für festgelegte Temperaturen möglich die Viskositäten für bekannte Konzentrationen zu berechnen. In Abb. 3.4 sind die berechneten Viskositäten für die 16 Massen% NaBr Serie in Abhängigkeit von der 3-Methylpyridinkonzentration dargestellt. Mit Hilfe eines Polynoms dritten Grades ist es nun möglich, die Background-Viskosität bei der kritischen Konzentration zu ermitteln. Als Letztes kann man nun mit Hilfe der VTF-Gleichung die Background-Viskositäten der kritischen Probe fitten. Die Fitparameter, die sich dadurch ergeben, kann man ebenfalls in Tabelle 3.3 finden. In den Abb. 3.2 und 3.3 kann man auch die Background-Viskosität, die für die kritische Konzentration berechnet wurde, sehen.

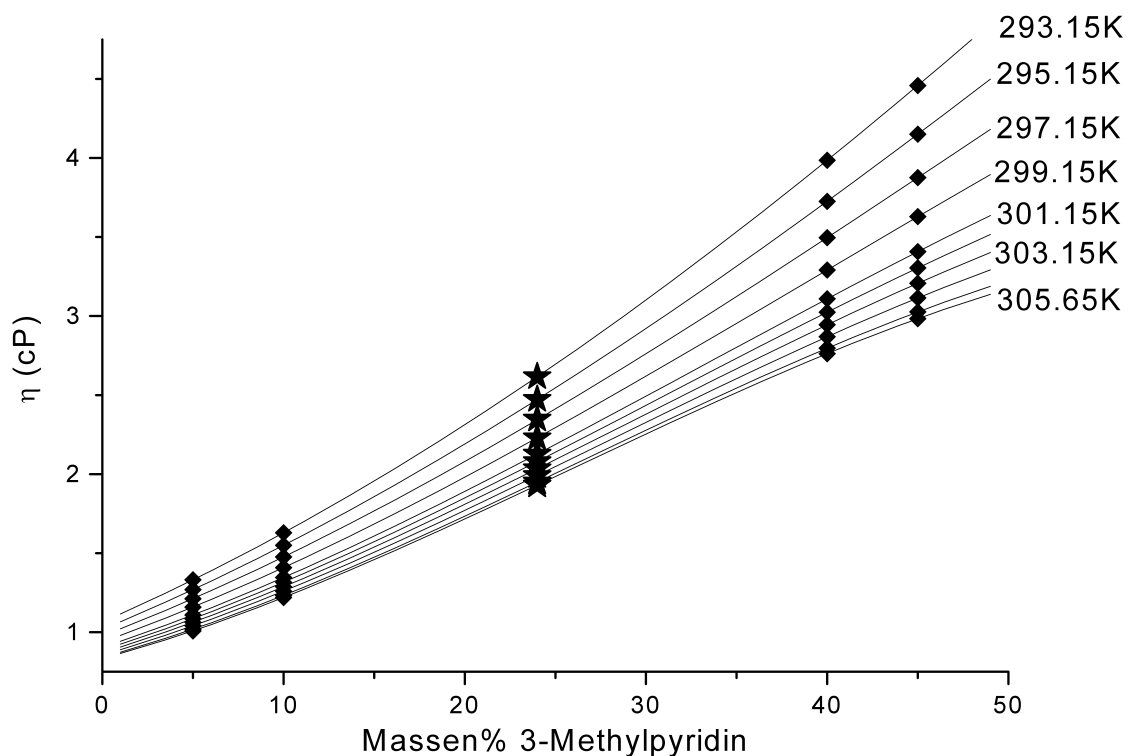


Abb. 3.4 Isothermen der Viskosität als Funktion der 3MP-Konzentration (in Massen%) für 16 Massen% NaBr. Für die kritische Zusammensetzung wurden die Datenpunkte des Beitrages der nichtkritischen Background-Viskosität durch Interpolation mit Hilfe eines Polynoms erhalten.

Tabelle 3.3 Parameter der Vogel-Tamann-Fulcher Gleichung, mit deren Hilfe die dynamische Viskosität der nicht-kritischen Zusammensetzung und der nichtkritischen Beitrag der Viskosität beschrieben werden können.

Massen% NaBr	Massen% 3MP	A/cP	B/K^{-1}	C/K
10	5	0.049	416	164.3
	10	0.039	509	153.3
	26.75 (kritisch)	0.67	45.8	258.3
	40	0.52	90.5	244.1
	45	0.17	268	205.9
12	5	0.022	659	129.5
	10	0.058	403	169.9
	25.5 (kritisch)	0.34	126	229.2
	40	0.29	179	220.7
	45	0.19	250	209.5
14	5	0.077	320	179.9
	10	0.012	969	92.72
	24.9 (kritisch)	0.43	104	234.8
	40	0.41	138	230.8
	45	0.14	323	198.1
16	5	0.033	569	139.1
	10	0.055	455	159
	24 (kritisch)	0.43	110	231.8
	40	0.37	163	224.5
	45	0.17	291	204.0
16.5	5	0.032	593	134.8
	10	0.085	348	175.5
	23.7 (kritisch)	0.60	71.9	244.4
	40	0.35	171	223.3
	45	0.11	385	190.5
17	5	0.059	408	163.7
	10	0.087	348	175.2
	23.4 (kritisch)	0.011	1170	78.19
	40	0.38	166	224.4
	45	0.57	110	240.7
18	5	0.036	568	137.3
	10	0.17	201	204.4
	22.8 (kritisch)	0.41	121	227.8
	40	0.14	342	193.8
	45	0.034	665	159.6
19	5	0.045	497	148.4
	10	0.13	256	193.4
	22.1 (kritisch)	0.26	175	218.5
	50	0.20	283	210.2
	55	1.45	50.8	260.2

Der mittlere Fehler beträgt für $\ln A \pm 0.294$ (19.34 %), für $B \pm 67.8 K^{-1}$ (20.64 %) und für $C \pm 10.16 K$ (6.15 %).

Abb. 3.5 stellt den logarithmischen Plot von η/η_b als Funktion der reduzierten Temperatur ($\varepsilon = (T_c - T)/T_c$) dar. Die Skala der ε -Achse ist dabei logarithmisch. Gl. (3.2), die auch die Crossover-Funktion $H(\xi, q_D, q_c)$ beinhaltet, ist für das Anfitten der Daten nicht praktikabel, so dass zunächst mit Hilfe von Gl. (3.3) nur die Daten aus dem Bereich $10^{-4} < (T_c - T)/T_c < 10^{-3}$ gefittet wurden. Daten außerhalb dieser Region werden bei dieser Analyse nicht in Betracht gezogen, da in der Nähe der kritischen Temperatur durch Scherungseffekte die Viskosität erniedrigt wird,^{56,57} während bei größerer Entfernung von T_c die Crossover-Effekte das Verhalten bestimmen. Durch diese Methode wurde der Exponent $y = \nu z_\eta$ und die

entsprechende Amplitude $(\xi_0 Q_0)^{z_\eta}$ bestimmt. Eine weitere Separation ist ohne Messung der Korrelationslänge ξ durch Lichtstreuuntersuchungen nicht möglich. Unter der Annahme, dass $\nu = 0.63$ ist, kann man aus der Korrelationslänge z_η bestimmen und dadurch die Amplitude $\xi_0 Q_0$ berechnen. Die für alle acht untersuchten Salzkonzentration resultierenden Werte für y und $\xi_0 Q_0$ sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Für den kritischen Exponenten z_η findet man Werte, die in allen untersuchten Fällen nahe bei dem Ising-Wert von 0.065 liegen. Daher kann man sagen, dass Ising-Verhalten den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich bestimmt. Die Amplituden $\xi_0 Q_0$ bilden ein Minimum bei 16-17 Massen% NaBr. Auf Grund von Lichtstreuuntersuchungen³⁶⁻³⁸ wurde von Anisimov *et al.* in diesem Bereich Mean-Field trikritisches Verhalten berichtet.

Tabelle 3.4 Parameter, die für alle untersuchten Salzkonzentrationen den kritischen Beitrag der dynamischen Viskosität beschreiben. Der Exponent y und die Amplitude $\xi_0 Q_0$ resultieren aus der Analyse mit Gl. (3.3). Die Parameter $\xi_0 q_D$, $\xi_0 q_c$ und z_η wurden durch das Anfitzen der Daten mit der Crossover-Funktion von Bhattacharjee *et al.* (Lit. 43) erhalten.

Massen% NaBr	$\xi_0 Q_0$	y	$z_\eta = 0.065$		$z_\eta = \text{freier Parameter}$		
			$\xi_0 q_D$	$\xi_0 q_c$	$\xi_0 q_D$	$\xi_0 q_c$	z_η
10	0.1367	0.04064	0.3137	1.50	0.3209	1.35	0.06368
12	0.0893	0.04109	0.1849	2.02	0.1894	1.61	0.06341
14	0.08732	0.03729	0.1993	0.980	0.2066	0.835	0.06217
16	0.08193	0.03990	0.1672	2.21	0.1731	1.52	0.06274
16.5	0.07838	0.03895	0.1656	1.46	0.1691	1.23	0.06361
17	0.07918	0.04049	0.1539	6.26	0.1560	4.02	0.06412
18	0.10501	0.04051	0.2399	1.17	0.2547	0.914	0.06232
19	0.1806	0.03817	0.3603	6.97	0.3673	5.10	0.06448

Der mittlere Fehler beträgt für $(\xi_0 Q_0)^{z_\eta} \pm 0.00416$ (2.89 %), für $y \pm 0.00062$ (1.56 %), für $z_\eta \pm 0.00034$ (0.54 %), für $\xi_0 q_D \pm 0.00334$ (1.48 %) und für $\xi_0 q_c \pm 0.3525$ (11.55 %).

Um den Crossover-Bereich beschreiben zu können, muss bei der Analyse auch die Crossover-Funktion $H(\xi, q_D, q_c)$ einbezogen werden. Da sich diese Funktion wegen des großen Umfangs als schwierig zu benutzen erweist, ist es sinnvoll, als erstes nur die Grenzfälle $q_D/q_c \rightarrow 0$ und $q_D/q_c \rightarrow \infty$ zu betrachten. In diesen Fällen ergibt sich $Q_0 = 2 \cdot q_D \cdot e^{-4/3}$ bzw. $Q_0 = 2 \cdot q_c \cdot e^{-4/3}$. Die Funktion reduziert sich dadurch zu einfacheren, kompakteren Formen.^{17,43,47} Durch die Benutzung der Parameter, die aus der Analyse des asymptotischen Bereichs resultieren, kann die Funktion berechnet werden, so dass ein Anfitzen der Daten mit dieser Funktion nicht mehr erforderlich ist. Im kritischen Bereich werden die experimentellen Punkte durch den Grenzfall $q_D/q_c \rightarrow 0$ sehr gut beschrieben, nicht dagegen für $q_D/q_c \rightarrow \infty$. Weit weg von der kritischen Temperatur liegen die experimentellen Punkte zwischen den zwei Extremfällen. Das ist der Grund, weshalb für das Fitten die ganze Funktion verwendet werden muss. Wenn ν , z_η , q_D

und q_c als freie Parameter behandelt werden, ist ein Anfitten der Daten nicht möglich. Dabei muss man aber erwähnen, dass nicht nur Gl. (3.3), sondern auch die Crossover-Funktion $H(\xi, q_D, q_c)$, durch die Produkte $\xi_0 q_D$ und $\xi_0 q_c$, bestimmt wird. Ein erfolgreiches Anfitten war auch dann nicht zu erreichen, als ν auf dem Ising-Wert festgehalten wurde und z_η , $\xi_0 q_D$ und $\xi_0 q_c$ die einzigen freien Parameter des Fits waren. Ein zweiparametrischer Fit mit $z_\eta = 0.065$, welches die Bestimmung von $\xi_0 q_c$ erlaubt hätte, schlug ebenfalls fehl. Deshalb wurde $\xi_0 q_c$ als Funktion von $\xi_0 q_D$ und $\xi_0 Q_0$ ausgedrückt, wobei $\xi_0 Q_0$ schon aus der Analyse des asymptotischen Bereichs bekannt war. Durch diese Methode blieb dann als freier Parameter nur noch $\xi_0 q_D$. Die durch den Fit resultierenden Werte für $\xi_0 q_D$ und die berechneten Werte für $\xi_0 q_c$ sind in Tabelle 3.4 zu finden. Der letzte erhaltene Fit beschreibt die weit von der kritischen Temperatur entfernten experimentellen Punkte sehr gut. Dies gilt auch dann, wenn $\xi_0 q_D$ als Funktion von $\xi_0 q_c$ und $\xi_0 Q_0$ ausgedrückt wird, und $\xi_0 q_c$ der einzige Fitparameter ist. Vergleichbare Ergebnisse erhält man auch dann, wenn als zweiter Fitparameter z_η eingeführt wird. Dadurch resultieren für z_η erneut Werte, die dem aus der Theorie ($z_\eta = 0.065$) sehr nahe kommen. Man kann beobachten, dass der Parameter $\xi_0 q_D$ um etwa eine 10-er Potenz kleiner ist als $\xi_0 q_c$. Nun ist es deutlich, dass auf Grund von Gl. (3.4) $\xi_0 Q_0$ aus $\xi_0 q_D$ bestimmt wird und dass $\xi_0 q_c$ einen eher geringen Einfluss hat. Das Minimum von $\xi_0 Q_0$ bei 16-17 Massen% NaBr ist eine Folge des Minimums von $\xi_0 q_D$, wobei Änderungen, die bei $\xi_0 q_c$ auftreten, eine sehr geringe Rolle für die Amplitude spielen. Die Tatsache, dass bei $\xi_0 q_c$ kein Minimum zu beobachten ist, weist darauf hin, dass das Minimum der Amplitude $\xi_0 Q_0$ durch ein Minimum von q_D und nicht von ξ_0 verursacht wird. Da aber $\xi_0 q_c$ bei der Amplitude $\xi_0 Q_0$ nur eine geringe Rolle spielt, gilt diese Schlussfolgerung nur unter Vorbehalt.

Aus den Lichtstreuungsmessungen erhält man für ξ_0 für den Bereich von 16-17 Massen% Salz einen Wert von etwa 0.3 nm. Dadurch findet man für Q_0 im erwähnten Konzentrationsbereich einen Wert von 0.2661 nm^{-1} . Dieser Wert stimmt mit anderen überein, die für ionische und nicht-ionische Systeme berichtet wurden.^{17,27,45-48}

Im Gegensatz zu den Untersuchungen an nichtionischen Systemen⁴⁷ erhält man bei diesem System mit Hilfe des Extremfalls $q_D/q_c \rightarrow 0$ keinen sinnvollen Fit für den ganzen untersuchten NaBr Konzentrationsbereich.

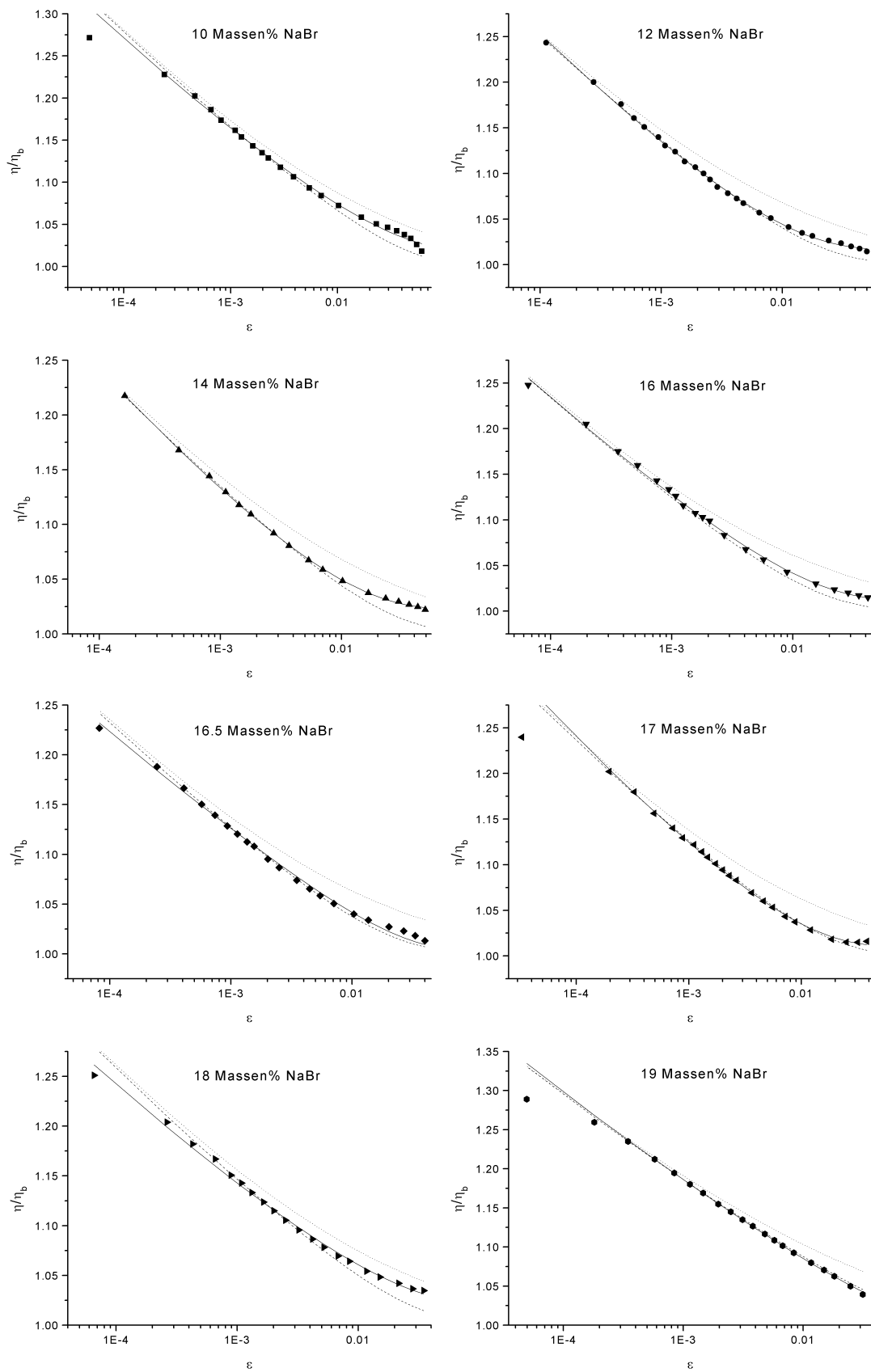


Abb. 3.5 Kritische Beiträge der Viskosität als Funktion der reduzierten Temperatur ε für die acht untersuchten NaBr-Konzentrationen. Die durchgezogene Linie stellt den Fit mit der Crossover-Funktion $H = H(q_D, q_c, \xi)$ (Lit. 43) dar. Die Extremfälle $q_D/q_c \rightarrow 0$ und $q_D/q_c \rightarrow \infty$ sind durch gepunktete bzw. gestrichelte Linien dargestellt.

3.4 Diskussion

Auf Grund der durchgeführten Viskositätsmessungen und deren Analyse wurde für den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich Ising-Verhalten nachgewiesen. Entsprechend dem regulären Verhalten des kritischen Punktes wurde bei allen Salzkonzentrationen eine Divergenz der kritischen Viskosität beobachtet. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen wurde vor den Messungen erwartet, dass wegen des berichteten Übergangs zum trikritischen Verhalten in der Region von 16-17 Massen% NaBr die kritische Divergenz verschwinden würde.³⁶⁻³⁸ Die Werte der Exponenten $y = \nu z_\eta = 0.0398 \pm 0.0007$ mit $z_\eta = 0.0632$ liegen in der Nähe der Werte, die man für einen Ising-Wert erwartet [0.041 (0.065)]. Eine systematische Veränderung in Abhängigkeit von der Salzkonzentration ist nicht zu beobachten. Der Mittelwert der Amplituden $(\xi_0 Q_0)^{z_\eta} = 0.865 \pm 0.016$ ist denen ähnlich, die in binären nichtionischen^{46,47} und ionischen^{17,27} Systemen und im ternären System 3MP/D₂O/NaCl³⁵ gefunden wurden. Es konnte jedoch eine gewisse systematische Änderung der Werte der Amplituden in Abhängigkeit von der Salzkonzentration beobachtet werden. Bei großen und kleinen Salzkonzentrationen nimmt die Amplitude größere Werte an, wobei der kleinste Wert bei 16.5 Massen% Salz gefunden wurde, in dem Bereich, in dem von Anisimov *et al.*³⁷ ein trikritischer Punkt vermutet wurde.

4 Brechungsindex

4.1 Theoretischer Hintergrund

4.1.1 Die Bestimmung der Ordnungsparameter

Die Konzentration der Komponenten in den beiden Phasen wird mit Hilfe des Brechungsindex bestimmt. Die Brechungsindizes werden nach der Methode des „minimalen Ablenkungswinkels“ erhalten.^{19,28,58} Grundlage der Auswertung ist die Lorenz-Lorentz Funktion K , die eine lineare Funktion der Teilchendichten $\rho_i = N_i/V$ der Komponenten ist. Für ein Drei-Komponenten-System erhält man:

$$K = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = \frac{4\pi}{3} (\langle \alpha_1 \rangle \cdot \rho_1 + \langle \alpha_2 \rangle \cdot \rho_2 + \langle \alpha_3 \rangle \cdot \rho_3). \quad (4.1)$$

Dabei sind die Koeffizienten die gemittelten Polarisierbarkeiten $\langle \alpha_i \rangle$. Gl. (4.1) setzt eine analytische Temperaturabhängigkeit von n voraus. Zwar wird theoretisch in der Nähe des kritischen Punktes ein nichtanalytischer Beitrag des Brechungsindex vorhergesagt,⁵⁹ der experimentelle Nachweis solcher Beiträge ist bisher allerdings nicht zuverlässig gelungen,⁶⁰ so dass man mit Sicherheit annehmen kann, dass solche Beiträge zu klein sind, um die Analysen beeinflussen zu können.

Mit den partiellen Molvolumina v_i und den in Gl. (4.2) definierten Koeffizienten K_i :

$$K_i = \frac{4\pi}{3} \frac{\langle \alpha_i \rangle}{v_i}, \quad (4.2)$$

kann Gl. (4.1), in Abhängigkeit der Volumenbrüche $\Phi_i = \rho_i v_i$ umgeformt werden:

$$K = K_1 \cdot \Phi_1 + K_2 \cdot \Phi_2 + K_3 \cdot \Phi_3. \quad (4.3)$$

Da die Summe aller Volumenbrüche 1 ist, können nur zwei davon als unabhängig betrachtet werden. Für die Auswertung sind bei der umgeformten Lorenz-Lorentz Funktion [Gl. (4.3)] weitere Näherungen erforderlich. Wenn man das Exzessvolumen und die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit von $\langle \alpha_i \rangle$ vernachlässigt, kann K_i aus Gl. (4.2) durch K_i^0 (die Werte der Lorenz-Lorentz Funktion für die Reinstoffe) ersetzt werden. Dementsprechend sind die Volumenbrüche aus Gl. (4.3) durch die idealen Volumenbrüche Φ_i^0 zu ersetzen. Diese können wie folgt durch die Molenbrüche x_i und die Molekularvolumen v_i^0 der Reinstoffe ausgedrückt werden:

$$\Phi_i^o = \frac{x_i \cdot v_i^o}{\sum_j x_j \cdot v_j^o}. \quad (4.4)$$

Wegen der Temperaturabhängigkeit von v_i^o sind die Volumenbrüche Φ_i^o temperaturabhängig, während die Molenbrüche x_i nicht von der Temperatur abhängig sind.

Die approximierte Lorenz-Lorentz Funktion K^0 :

$$K^o = K_1^o \cdot \Phi_1^o + K_2^o \cdot \Phi_2^o + K_3^o \cdot \Phi_3^o \quad (4.5)$$

ist eine nichtlineare Funktion von x_i . Im Prinzip können die genäherte Lorenz-Lorentz Funktion K^0 und die experimentelle Lorenz-Lorentz Funktion K verschieden voneinander sein. Meist ist aber die Differenz zwischen den beiden so klein, dass man die experimentelle Lorenz-Lorentz Funktion K für die Bestimmung des Volumenbruches Φ_i^o benutzen kann. Da das Verhältnis des Exzessvolumens zum Gesamtvolumen einer Mischung sehr klein ist und da $\langle \alpha_i \rangle$ von der Zusammensetzung fast unabhängig ist, erwartet man, dass die Fehler, die durch diese Prozedur verursacht werden, sehr klein sind.⁶¹ Durch den Vergleich der Abschätzungen von K^0 mit den gemessenen K Werten im Einphasenbereich, wo die Zusammensetzung bekannt ist, kann die Qualität der Abschätzung geprüft werden.

Da im Falle einer binäre Mischung nur ein einziger Volumenbruch unabhängig ist, erlaubt Gl. (4.5) eine direkte Bestimmung der Volumenbrüche. Die Molenbrüche können mit Hilfe der Volumenbrüche und der molaren Dichten bestimmt werden. Andere Konzentrationsvariablen, wie z.B. die Massenbrüche, können dann aus den Molenbrüchen und anderen Massenfaktoren hergeleitet werden. Für den Massenbruch ergibt sich $w_i = M_i x_i / \sum M_j x_j$, wobei M_j die Molmasse ist.

Bei Dreikomponentensystemen ist die Lage komplizierter, da in diesem Fall zwei Konzentrationsvariablen unabhängig voneinander bestimmt werden müssen. Wenn keine unabhängigen zusätzlichen Messungen vorhanden sind, ist eine zusätzliche Nebenbedingung nötig. Hier wird der Nernst'sche Verteilungssatz angewandt. Für das untersuchte System (3MP/Wasser/NaBr) wird angenommen, dass im Zweiphasenbereich eine Proportionalität zwischen dem Wasser- und Salzgehalt besteht. Den Verteilungskoeffizienten kann man aus den Phasenübergangstemperaturen⁶² bestimmen. Dabei wird die Bedingung berücksichtigt, dass bei den kritischen Temperaturen die Tangente der Koexistenzkurve horizontal sein muss. Mit diesen Annahmen kann die Lorenz-Lorentz Funktion mit Hilfe einer einzigen Konzentrationsvariablen bestimmt werden. Die Benutzung der Lorenz-Lorentz Funktion als Ordnungsparameter setzt die Gültigkeit des Nernst'schen Verteilungsprinzipes der Volumenbrüche voraus.

4.1.2 Beschreibung des kritischen Verhaltens durch Potenzgesetze

Die Universalitätshypothese sagt für die verschiedenen Eigenschaften bei Phasenübergängen Exponentialgesetze mit universellen Exponenten voraus, die dem Ising-Model entsprechen. Diese Gesetze gelten aber nur asymptotisch in einem generellen Szenarium für einen Crossover von asymptotischem Ising-Verhalten zu normalem Mean-Field-Verhalten. Eine Potenzreihe, die sogenannte Wegner-Entwicklung, ist bei nicht zu großer Entfernung von der kritischen Temperatur für die Korrektur der Grenzgesetze ausreichend. Im Falle der Koexistenzkurve ändert sich die Differenz der Zusammensetzung der zwei koexistierenden Phasen bei Annäherung an die kritische Temperatur T_c wie folgt:

$$|X_o - X_u| = B \cdot \varepsilon^\beta \left(1 + B_1 \cdot \varepsilon^\Delta + B_2 \cdot \varepsilon^{2\Delta} + \dots\right), \quad (4.6)$$

wobei $\varepsilon = |T - T_c|/T_c$. X_o und X_u stellen die Zusammensetzung in der oberen bzw. unteren Phase dar. Die Exponenten $\beta = 0.325$ und $\Delta = 0.5$ sind für einen kritischen Punkt, der dem Ising-Verhalten zugeordnet werden kann, universell gültig. Die Amplitude B der Koexistenzkurve und die Koeffizienten B_1 und B_2 , die ersten zwei Wegner-Korrekturen, sind dagegen systemabhängig. Die Wegner-Korrekturen sind jedoch nur in einem Temperaturbereich in der Nähe der kritischen Temperatur bei reduzierten Temperaturen von $\varepsilon < 10^{-2}$ sinnvoll. Außerhalb dieses Bereichs beginnen reguläre Beiträge eine Rolle zu spielen, so dass eine Crossover-Theorie angewendet werden muss. Dieses ist im Rahmen dieser Arbeit nicht erforderlich, da im untersuchten Temperaturbereich die Daten in der doppelt logarithmischen Auftragung auf einer Geraden liegen. Daher sind für die Beschreibug der Daten zwei Parameter ausreichend, wobei β einer von denen ist. Der so bestimmte effektive Wert von β ist nicht der asymptotisch korrekte, stellt aber in einem Crossover-Szenario einen Durchschnittswert dar.

Im Falle eines Ising kritischen Punktes ist der Durchmesser $X_m = (X_o + X_u)/2$ auch eine nicht-lineare Funktion von ε und kann durch folgende Serie⁶³ beschrieben werden:

$$X_m = X_c + D \cdot \varepsilon^{1-\alpha} \left(1 + D_1 \cdot \varepsilon^\Delta + D_2 \cdot \varepsilon^{2\Delta}\right) + A \cdot \varepsilon + C \cdot \varepsilon^{2\beta}. \quad (4.7)$$

Diese Serie beinhaltet den kritischen Exponenten der spezifischen Wärme $\alpha = 0.11$, Korrekturen mit Δ zum Skalengesetz und einen Term mit dem Exponenten 2β . Letzterer tritt immer dann auf, wenn eine falsche Konzentrationsvariable⁶⁴ für die Datenanalyse verwendet wurde. Neure Arbeiten von Fisher und Orkoulas *et al.* (Lit. 65) sehen den 2β -Term aber als regulär an.

Bei einem Mean-Field-System mit $\alpha = 0$ und $\beta = \frac{1}{2}$ ist der Durchmesser beim asymptotischen Limit eine lineare Funktion von ε , wie es die klassische Thermodynamik besagt. Die Temperaturabhängigkeit des Durchmessers war daher Gegenstand langwieriger Kontroversen.^{66,67} Die Abweichungen von dem geradlinigem Durchmesser sind in vielen Fällen sehr klein und schwer beobachtbar. Es ist außerdem in einer numerischen Analyse sehr schwierig, die vielen Koeffizienten in Gl. (4.7) eindeutig zu bestimmen.

Es gibt keine eindeutige Vorschrift für die Zuordnung der Konzentrationsvariablen zum Ordnungsparameter des Ising-Modells. Mögliche Variablen sind z.B.: der Molenbruch x , der Massenbruch w oder der Volumenbruch ϕ . Üblicher Weise gilt als gute Wahl die Variable, bei der das Phasendiagramm möglichst symmetrisch wird und der 2β - Terms verschwindet. Deshalb ist es notwendig, mehrere Konzentrationsvariablen zu testen und die Phasendiagramme für die verschiedenen Variablen zu erstellen. Aus der Probenherstellung sind die Molenbrüche x und die Massenbrüche w bekannt, und sie würden eine erste Wahl für die Darstellung der Zusammensetzung sein; für die Auswertung der Brechungsindexdaten sind aber die Volumenbrüche die bessere Wahl. Als Grundlage für die Auswahl der Variablen haben Japas und Levelt Sengers vier Kriterien aufgestellt⁶⁸: die einfachen Skalengesetze sollte im weitesten Bereich gültig sein; β sollte dem Wert aus der Theorie entsprechen; die kritische Konzentration müsste in der Nähe von 0.5 liegen und der Durchmesser sollte durch die $1-\alpha$ Anomalie beschrieben werden.

Bei ternären Systemen gelten die Gleichungen (4.6) und (4.7) nur dann, wenn das System durch einen einzigen Ordnungsparameter beschrieben werden kann. Das ist auf jeden Fall möglich, wenn das chemische Potential einer Komponente festgehalten wird, z.B. bei dem Fest-Flüssigen Gleichgewicht einer Komponente.^{41,69} Im vorliegenden Fall wird eine Kopplung zwischen der Konzentration des Salzes und eines der Lösungsmittel aus den zwei Phasen vorausgesetzt. Dadurch verschwindet bei der Analyse der Koexistenzkurven eine der Zusammensetzungsvariablen.

4.2 Probenherstellung und Methode

Es wurde eine Serie kritischer Proben mit festen Salzkonzentrationen von 10, 14, 16, 16.5 und 17 Massen% NaBr hergestellt. Über die verwendeten Chemikalien und deren Eigenschaften wurde schon im Kapitel 2.2 berichtet. Die verwendeten viereckigen Küvetten stammten von der Firma Hellma (PY 221) und hatten eine Seitenlänge von 10 mm. Die kritischen Lösungen

wurden tropfenweise, mit Hilfe einer Spritze, in die Küvette gefüllt. Die Küvette war dabei mit einem Septum versehen und befand sich im flüssigen Stickstoff. Diese Vorgehensweise war notwendig um zu verhindern, dass Feuchtigkeit die Experimente verfälscht. Die eingefrorenen Proben wurden dann in einer „pump and freeze“ Prozedur abgeschmolzen. Nach der Methode des gleichen Volumens wurde die Kritikalität der Proben geprüft.

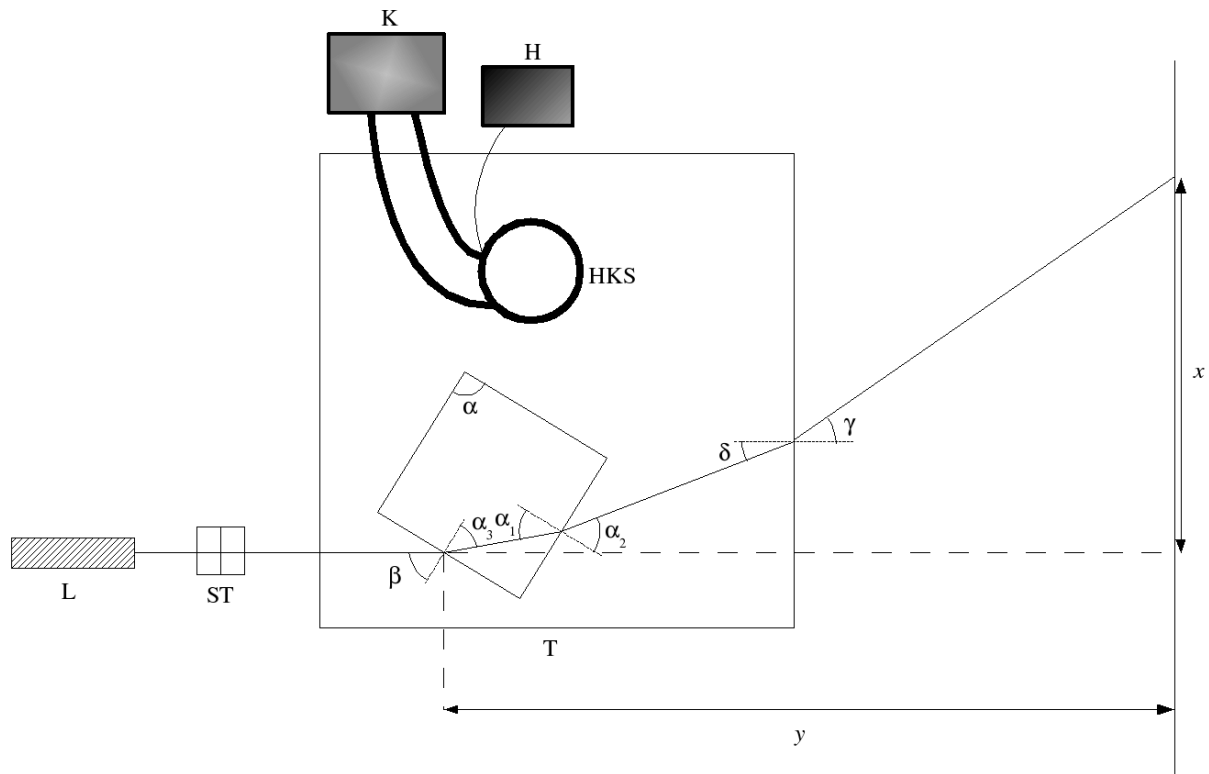


Abb. 4.1 Optische Aufbau der Brechungsindexapparatur. L: Laser; ST: Strahlteilerprisma; K: Kühlthermostat; H: Heizvorrichtung; HKS: Heiz- und Kühlspirale; T: Durchsichtsthermostat.

Die Koexistenzkurven der Systeme wurden durch die Messung der Brechungsindizes in der oberen und unteren Phase des Zweiphasenbereiches bestimmt. Die angewandte Methode war die des „minimalen Ablenkungswinkels“.⁵⁸ Der optische Aufbau ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Die abgeschmolzenen kritischen Proben wurden mit Hilfe einer Küvettenhalterung in einen mit 60 dm³ entsalztem Wasser gefülltem, Durchsichtsthermostatbad (T) getaucht. Um die Temperatur im Inneren des Bades konstant zu halten, wurde das Bad mit Styropor isoliert. Die Thermostatisierung erfolgte mit Hilfe eines Kühlthermostaten (Haake F3) (K) und einer Heizvorrichtung (Tronac PTC-41) (H), die mit einer gekoppelten Heiz- und Kühlspirale aus Kupfer (HKS) verbunden waren. Der Tronac war außerdem mit einem PT 100 Temperaturfühler verbunden.

Als Lichtquelle diente ein He-Ne-Laser ($\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$) (L), dessen Strahl von einem Strahlteilerprisma (ST) in zwei zueinander parallele Strahlen geteilt wurde. Dadurch konnte die obere bzw. untere Phase der kritischen Proben gleichzeitig beleuchtet werden.

Die Ablenkung der Strahlen x wurde auf einem Lineal abgelesen, das sich in der Entfernung y von der Küvette befand.

Bei der ersten eingestellten Temperatur wurde der minimale Ablenkungswinkel γ^* der Probe bestimmt. Die Küvettenhalterung samt Küvette wurde solange gedreht, bis die kleinstmögliche Ablenkung des Laserstrahls auf der Ablesewand erreicht wurde. Da die Probe während der gesamten Messung nicht bewegt wurde und die Temperaturänderung nur einen sehr geringen, vernachlässigbaren Einfluss auf den minimalen Ablenkungswinkel hat, musste γ^* bei den anderen Messtemperaturen nicht mehr erneut eingestellt werden.

Der Brechungsindex der Probe n_{Probe} kann an der Grenzfläche Wasser-Probe mit Hilfe des Snellius-Gesetzes ausgedrückt werden:

$$\frac{n_{Probe}}{n_{Wasser}} = \frac{\sin \beta^*}{\sin \alpha_3} = \frac{\sin \alpha_2}{\sin \alpha_1}. \quad (4.8)$$

Bei einer minimalen Ablenkung ist der Gang des Laserstrahls durch die Küvette parallel zur Diagonalen der Küvette. α_1 und α_3 sind dann gleichgroße Winkeln mit $\pi/4$ (45°) und $\alpha_2 = \delta^*/2 + \pi/4$. Für n_{Probe} erhält man dadurch:

$$n_{Probe} = \sqrt{2} \cdot n_{Wasser} \cdot \sin \left(\frac{\delta^*}{2} + \frac{\pi}{4} \right). \quad (4.9)$$

An der Grenzfläche Wasser-Luft ergibt sich anhand des Snellius-Gesetzes:

$$\frac{n_{Wasser}}{n_{Luft}} \simeq n_{Wasser} = \frac{\sin \gamma^*}{\sin \delta^*}. \quad (4.10)$$

Aus Gl. (4.10) kann δ^* berechnet werden:

$$\delta^* = \arcsin \left(\frac{\sin \gamma^*}{n_{Wasser}} \right). \quad (4.11)$$

Der Weg, den der Laserstrahl in der Probe und im Wasserbad nach dem Verlassen der Küvette zurücklegt, ist im Verhältnis zur Gesamtweglänge vernachlässigbar klein. Daher gilt:

$$\tan \gamma^* \simeq \frac{x}{y}. \quad (4.12)$$

Durch Einsetzen von γ^* in Gl. (4.11) ergibt sich für δ^* :

$$\delta^* = \arcsin \left(\frac{\sin \left(\arctan \frac{x}{y} \right)}{n_{\text{Wasser}}} \right). \quad (4.13)$$

Da δ^* bekannt ist, kann nun der Brechungsindex der Probe n_{Probe} [siehe Gl. (4.9)] berechnet werden:

$$n_{\text{Probe}} = \sqrt{2} \cdot n_{\text{Wasser}} \cdot \sin \left(\frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{\sin \left(\arctan \frac{x}{y} \right)}{n_{\text{Wasser}}} \right) + \frac{\pi}{4} \right). \quad (4.14)$$

Für die Ermittlung des Brechungsindex des Wassers bei jeder Messtemperatur wurde ein extrapolierter, im Temperaturbereich von 14 - 100 °C, gültiger Ausdruck verwendet: $n_{\text{Wasser}}(\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}) = 1.331904 - 9.083295 \cdot 10^{-5} \cdot (T - T_0) \cdot [1 + 1.49864 \cdot 10^{-2} \cdot (T - T_0) - 2.479132 \cdot 10^{-5} \cdot (T - T_0)^2]$ (Lit. 58).

Im Zweiphasenbereich wurden die Temperaturschritte mit steigender Temperatur immer größer gewählt, um die Bildung von metastabilen Zuständen zu vermeiden. Für die Phasentrennung waren jeweils 8 Stunden notwendig. Erst nach dieser Wartezeit bildeten sich zwei klare, homogene Phasen und der Laserstrahl auf der Messwand erreichte eine stabile Position. Es wurde keine Verschiebung der kritischen Temperatur während der Messung beobachtet.

4.3 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung

4.3.1 Ursprüngliche Brechungsindexdaten

Die Brechungsindexmessungen wurden für die kritischen Konzentrationen mit 10, 14, 16, 16.5, 17 Massen% Salz durchgeführt. Dies entspricht den von Jacob *et al.*³⁸ durch Lichtstreuung untersuchten Konzentrationen.

Tabelle 4.1 enthält die Brechungsindexdaten aus den Ein- und Zweiphasenbereichen, die für die fünf gemessenen Proben erhalten wurden. Die wasserreiche Phase ist die mit der größeren Dichte und dem kleineren Brechungsindex.

Für weitere Analysen wurde die Lorenz-Lorentz Funktion K verwendet. Diese hat sich als ein guter Ordnungsparameter für die Analyse von Koexistenzkurven auf der Basis von Brechungsindexmessungen erwiesen. Der Gebrauch von K als Ordnungsparameter an Stelle

des Brechungsindex erscheint sinnvoll, da K auf einfache Weise mit dem Volumenbruch verknüpft ist.

Tabelle 4.1 Brechungsindexdaten der kritischen Lösungen unterschiedlicher Salzkonzentration für das System 3MP/Wasser/NaBr. n entspricht dem Brechungsindex der homogenen Lösung. n_o und n_u sind die Brechungsindizes der oberen (3MP reichen) bzw. unteren (salzreichen) Phase.

10 Massen% NaBr			14 Massen% NaBr			16 Massen% NaBr			16.5 Massen% NaBr		17 Massen% NaBr			
T/K	n		T/K	n		T/K	n		T/K	n	T/K	n		
302.80	1.39390		296.82	1.39876		298.33	1.39977		298.09	1.40065	296.93	1.40098		
306.17	1.39326		299.82	1.39790		298.99	1.39970		299.77	1.40014	299.88	1.40013		
308.53	1.39263		302.09	1.39742		300.67	1.39908		301.85	1.39958	300.63	1.39983		
309.84	1.39223		303.98	1.39665		302.76	1.39862		303.19	1.39931	303.19	1.39931		
310.82	1.39199		305.74	1.39621		303.54	1.39852		303.50	1.39927	303.43	1.39928		
311.27	1.39192		306.09	1.39617		305.20	1.39799		303.89	1.39912	303.63	1.39926		
311.64	1.39187		307.10	1.39593		305.57	1.39784		304.41	1.39905	303.95	1.39922		
311.89	1.39173		307.49	1.39588		305.70	1.39782		304.75	1.39901	304.21	1.39918		
312.13	1.39169		307.58	1.39576		305.83	1.39781		304.88	1.39899	304.41	1.39905		
312.17	1.39169		307.79	1.39573		306.07	1.39777		305.01	1.39887	304.69	1.39902		
312.21	1.39168		308.14	1.39568		306.09	1.39777		305.14	1.39885	304.75	1.39901		
312.26	1.39167		308.16	1.39557		306.11	1.39766		305.16	1.39885	304.82	1.39900		
312.28	1.39156		T/K	n_o	n_u	306.13	1.39766		305.20	1.39885	304.88	1.39899		
312.30	1.39156		308.18	1.39867	1.39246	306.15	1.39766		305.27	1.39884	304.90	1.39899		
T/K	n_o	n_u	308.20	1.40079	1.39041	306.17	1.39765		305.31	1.39883	304.95	1.39898		
312.32	1.39691	1.38583	308.22	1.40174	1.38965	306.22	1.39765		305.33	1.39883	T/K	n_o	n_u	
312.34	1.39830	1.38474	308.24	1.40280	1.38857	T/K	n_o	n_u	305.36	1.39883	304.97	1.40238	1.39556	
312.36	1.39957	1.38365	308.29	1.40406	1.38737	306.24	1.40201	1.39336	305.38	1.39882	304.99	1.40428	1.39374	
312.40	1.40094	1.38277	308.40	1.40542	1.38616	306.25	1.40296	1.39304	T/K	n_o	n_u	305.01	1.40523	1.39288
312.43	1.40158	1.38189	308.53	1.40750	1.38430	306.26	1.40412	1.39164	305.40	1.40201	1.39551	305.03	1.40596	1.39212
312.49	1.40252	1.38112	308.59	1.40823	1.38374	306.28	1.40486	1.39066	305.42	1.40402	1.39347	305.05	1.40670	1.39125
312.60	1.40356	1.38012	308.68	1.40916	1.38297	306.30	1.40559	1.39001	305.44	1.40517	1.39239	305.10	1.40743	1.39082
312.68	1.40429	1.37945	308.83	1.41029	1.38207	306.36	1.40632	1.38947	305.47	1.40622	1.39142	305.14	1.40805	1.39016
312.77	1.40522	1.37856	308.93	1.41132	1.38119	306.41	1.40757	1.38827	305.51	1.40685	1.39109	305.18	1.40889	1.38929
312.92	1.40625	1.37766	309.06	1.41203	1.38051	306.44	1.40820	1.38772	305.54	1.40748	1.39033	305.25	1.40961	1.38874
313.09	1.40738	1.37676	309.30	1.41324	1.37949	306.50	1.40903	1.38739	305.57	1.40842	1.38957	305.31	1.41023	1.38820
313.34	1.40881	1.37573	309.60	1.41486	1.37825	306.52	1.40913	1.38728	305.59	1.40904	1.38892	305.36	1.41075	1.38776
313.45	1.40911	1.37517	309.77	1.41535	1.37822	306.56	1.40923	1.38673	305.64	1.40966	1.38837	305.42	1.41105	1.38721
313.95	1.41122	1.37355	310.33	1.41723	1.37639	306.61	1.41027	1.38597	305.69	1.41039	1.38782	305.46	1.41167	1.38666
314.45	1.41302	1.37204	311.29	1.41997	1.37449	306.65	1.41079	1.38553	305.74	1.41070	1.38738	305.55	1.41249	1.38610
314.92	1.41419	1.37108	311.53	1.42055	1.37390	306.69	1.41099	1.38530	305.79	1.41142	1.38672	305.66	1.41310	1.38565
315.20	1.41508	1.37026	312.58	1.42285	1.37253	306.71	1.41151	1.38476	305.83	1.41194	1.38639	305.73	1.41372	1.38532
315.58	1.41595	1.36976	313.37	1.42406	1.37164	306.78	1.41171	1.38453	305.92	1.41245	1.38584	305.85	1.41453	1.38454
316.09	1.41690	1.36880	315.45	1.42668	1.36978	306.86	1.41263	1.38387	305.98	1.41296	1.38540	305.98	1.41503	1.38398
316.56	1.41755	1.36828	318.02	1.42970	1.36772	306.91	1.41284	1.38364	306.05	1.41336	1.38506	306.20	1.41635	1.38319
317.71	1.41962	1.36665	319.55	1.43105	1.36692	306.97	1.41335	1.38331	306.11	1.41388	1.38473	306.61	1.41805	1.38193
318.32	1.42055	1.36611				307.02	1.41344	1.38319	306.23	1.41459	1.38395	307.04	1.41953	1.38078
319.08	1.42144	1.36532				307.08	1.41375	1.38296	306.41	1.41570	1.38316	307.25	1.42033	1.38021
320.71	1.42301	1.36383				307.15	1.41426	1.38252	306.69	1.41690	1.38236	308.40	1.42334	1.37830
						307.21	1.41456	1.38240	307.10	1.41850	1.38121	308.70	1.42401	1.37793
						307.30	1.41507	1.38173	307.46	1.41968	1.38029	308.93	1.42449	1.37757
						307.38	1.41537	1.38161	308.18	1.42184	1.37877	309.62	1.42571	1.37670
						307.53	1.41607	1.38105	308.57	1.42281	1.37817	310.50	1.42731	1.37581
						307.66	1.41657	1.38070	308.93	1.42357	1.37757	310.80	1.42787	1.37544
						307.75	1.41697	1.38047	309.39	1.42453	1.37718	311.38	1.42880	1.37514
						307.84	1.41747	1.38013	311.64	1.42836	1.37466	312.79	1.43030	1.37405
						308.09	1.41826	1.37944	312.85	1.42999	1.37371			
						308.31	1.41916	1.37897						
						308.85	1.42062	1.37780						
						310.42	1.42428	1.37538						
						311.98	1.42710	1.37340						
						317.64	1.43126	1.36966						

Abb. 4.2 zeigt einen Überblick der fünf Proben unterschiedlicher Konzentration. Es wird die reduzierte Temperatur $-\varepsilon$ als Funktion von $K - K_c$ dargestellt. Man muss hier erwähnen, dass in der Abbildung die Temperaturskala negativ gewählt wurde, da das System einen unteren Entmischungspunkt hat. Im Einphasenbereich findet man mit zunehmender Temperatur eine durch die Abnahme der Dichte verursachte, lineare Abnahme von K bei der Annäherung an die kritischen Temperatur. Die Kurven der Koexistenzkurven sind sehr ähnlich. Der Zweig

mit dem höheren Brechungsindex stellt die 3MP reiche Phase dar. Er ist für alle Konzentrationen fast gleich und wird breiter als der der wasserreichen Phase. Für den letzteren sind Abweichungen zwischen den Datensätzen der verschiedenen Salzkonzentrationen zu beobachten. Die Kurven werden mit steigender Salzkonzentration immer schmaler, was eine Folge der Zunahme des Brechungsindex mit steigender NaBr Konzentration ist. Der Durchmesser hat eine klare, nichtlineare Temperaturabhängigkeit, die durch den nichtanalytischen Beitrag aus Gl. (4.7) zu erklären ist. Die Steigung des Durchmessers hat das entgegengesetzte Vorzeichen der Steigung im Einphasenbereichs. Die Unterschiede des Durchmessers für die verschiedenen Salzkonzentrationen resultieren aus dem unterschiedlichen K -Werten der wasserreichen Phase. Die Abb. 4.2 zeigt für die Probe mit 10 Massen% NaBr den Fit der Koexistenzkurve bei Verwendung eines einzigen Wegner-Korrekturparameters [siehe Gl. (4.6)].

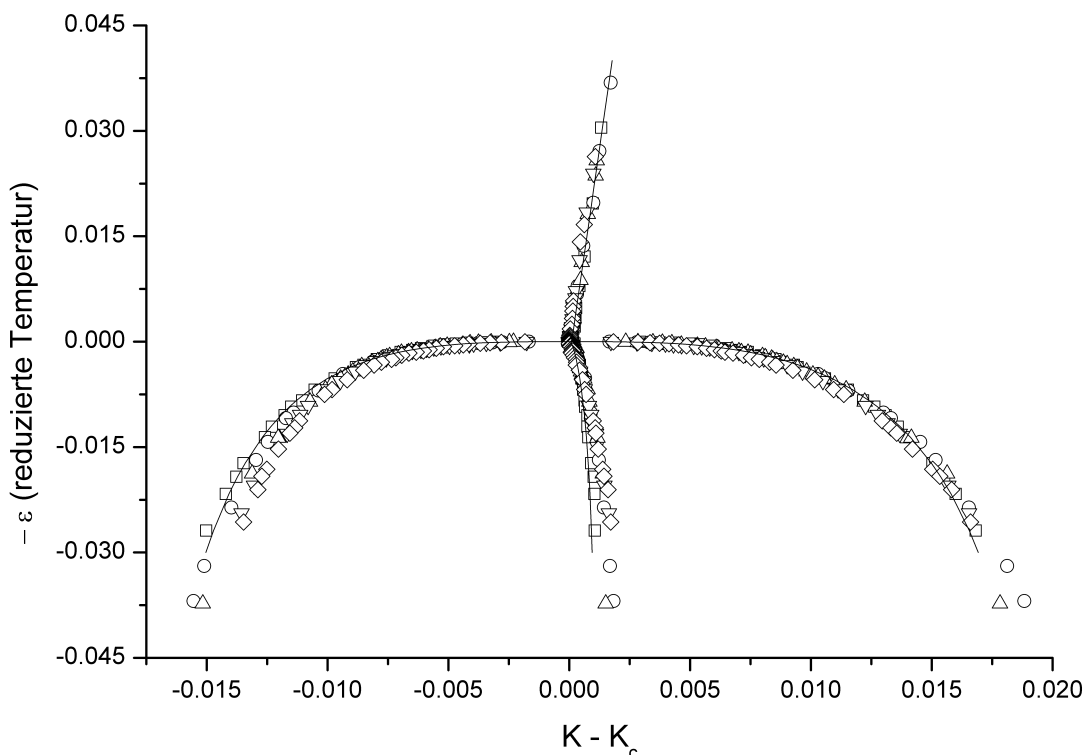


Abb. 4.2 Koexistenzkurven des Systems 3MP/Wasser/NaBr. Die reduzierte kritische Temperatur ist für die fünf gemessene Proben [(□) 10; (○) 14; (△) 16; (▽) 16.5 und (◇) 17 Massen% NaBr] als Funktion von $K - K_c$ dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt den besten Fit für die Probe mit 10 Massen% NaBr.

Das kritische System mit 17 Massen% NaBr wurde kürzlich von Gutkowski *et al.*⁷⁰ untersucht. Abb. 4.3 zeigt einen Vergleich der Daten aus dieser Arbeit mit den Werten der

Lorenz-Lorentz Funktion, die aus deren Brechungsindexdaten berechnet wurden. Bis auf kleine Abweichungen findet man eine gute Übereinstimmung.

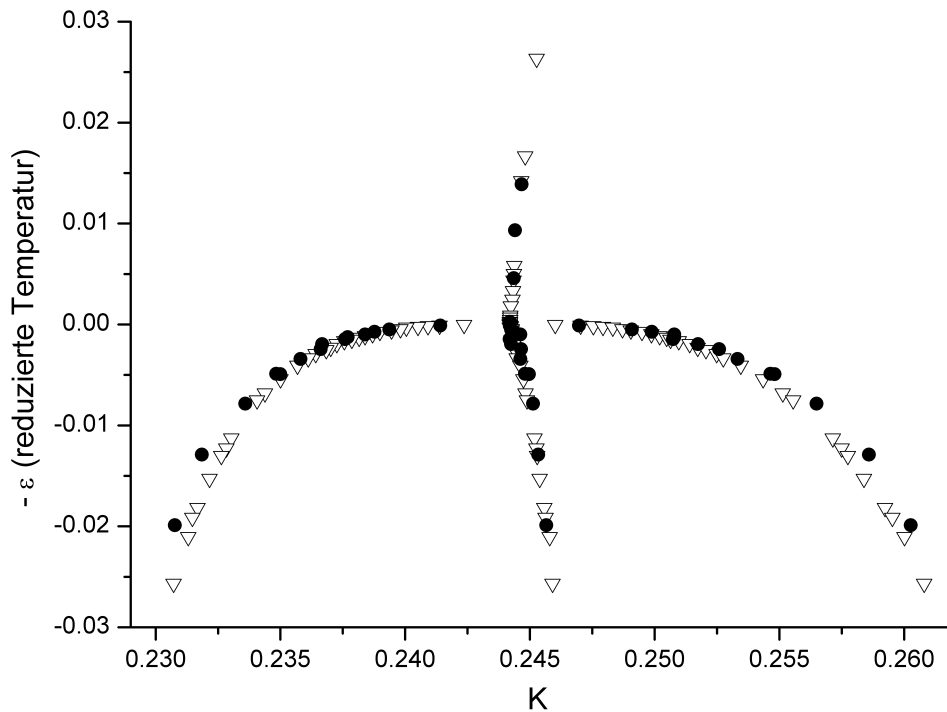


Abb. 4.3 Vergleich der Lorenz-Lorentz Funktionen (für 17 Massen% NaBr), die aus den Daten dieser Arbeit (leere Dreiecke) bzw. aus den Brechungsindexdaten von Gutkowski *et al.* (gefüllte Kreise) erhalten wurden.

4.3.2 Analyse der Lorenz-Lorentz Funktion

Abb. 4.4a zeigt die log-log Auftragung von $\Delta K = K_o - K_u$ in Abhängigkeit von $|T - T_c|/T_c$ für die fünf gemessenen Proben. Zur besseren Übersicht wurden die Datensätze in der Vertikalen verschoben. Bei jeder Konzentration scheinen die Punkte einer Geraden zu folgen. Man kann keine Änderung in der Richtung feststellen, wobei die Daten einen Temperaturbereich von 0.01 bis zu 20 K entfernt von der kritischen Temperatur abdecken. Die Linien sind die besten Fits, die mit Gl. (4.6) mit einer Wegner-Korrektur erhalten wurden.

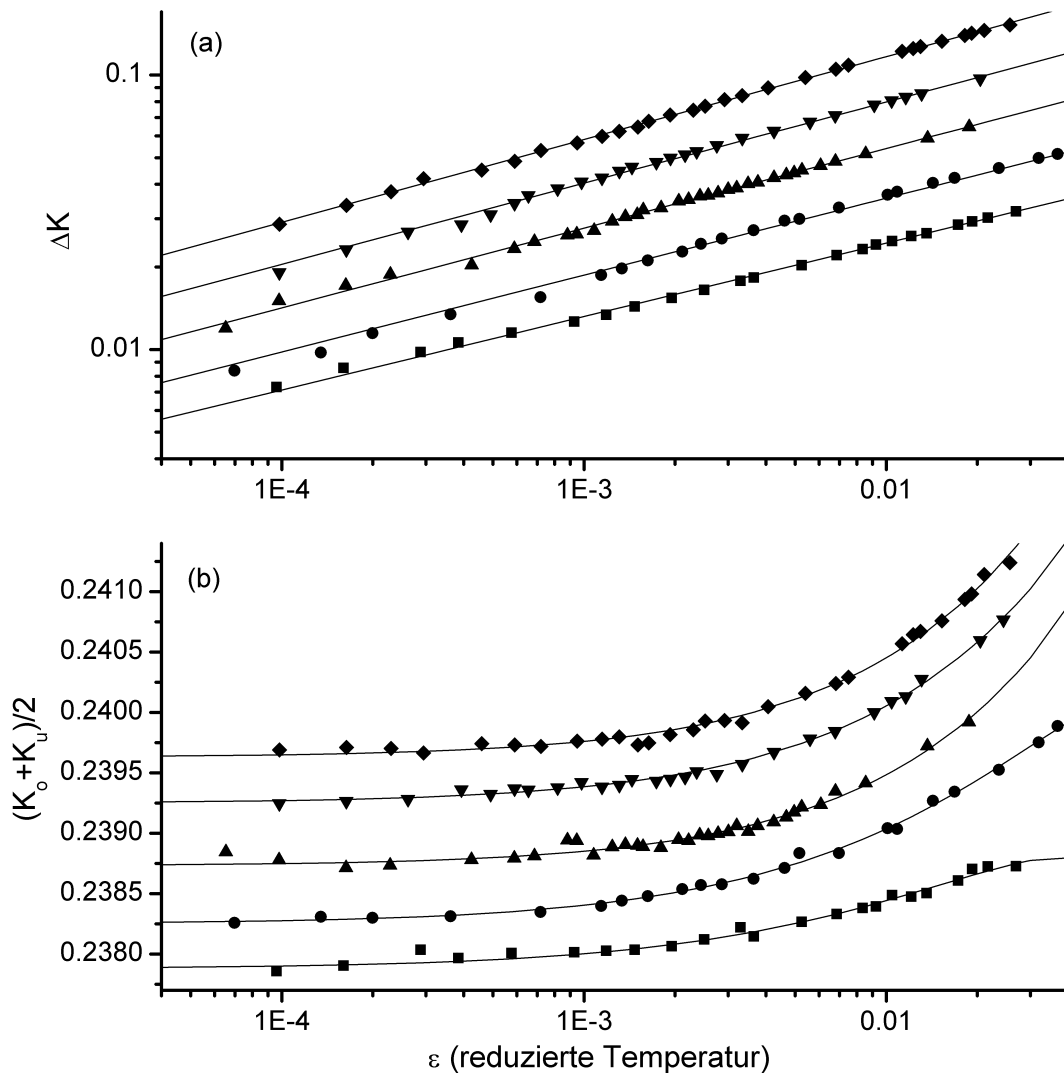


Abb. 4.4 (a) Doppeltlogarithmische Auftragung des Ordnungsparameters ΔK und (b) des Durchmessers der Koexistenzkurven als Funktion der reduzierten Temperatur [(■) 10; (●) 14; (▲) 16; (▼) 16.5 und (◆) 17 Massen% NaBr]. Die durchgezogene Linie repräsentiert: (a) die Fits mit Gl. (4.6), wenn man β auf den Ising-Wert von 0.325 festhält und nur eine Wegner-Korrektur verwendet; (b) die Fits mit Gl. (4.7), wenn nur das lineare und das $(1 - \alpha)$ Glied verwendet werden. Zur besseren Ansicht wurden die Datensätze bei der Auftragung in der Vertikalen verschoben.

In Tabelle 4.2 sind die Parameter zu finden, die durch das Fitten der Daten mit verschiedenen Approximationen von Gl. (4.6) erhalten wurden. Zunächst wird eine einfache Exponentialfunktion verwendet, wobei der Exponent ein freier Parameter ist. In der späteren Analyse wird die Entwicklung mit einem oder zwei Korrekturfaktoren benötigt. Dabei erhalten die Exponenten β und Δ die Ising-Werte und die Fitparameter sind die Amplituden. Für den effektiven Exponenten findet man Werte unter dem Ising-Wert. Sie werden mit Abnahme der Salzkonzentration immer kleiner. Die erste Wegner-Korrektur ist immer negativ und nimmt mit steigender Salzkonzentration ab. Weitere Schlüsse aus den Wegner-

Korrekturen sind nicht möglich, da sich der Wert der ersten Korrektur stark ändert, wenn die zweite Korrektur hinzugezogen wird. Es ist noch zu beobachten, dass in diesem Fall die statistischen Fehler für die Parameter stark zunehmen. Offensichtlich ist die Anpassung mit zwei Wegner-Korrekturen überbestimmt.

Tabelle 4.2 Fitparameter der Koexistenzkurven aus Gl. (4.6). Der Ordnungsparameter ist die Differenz der Lorenz-Lorentz Funktion ΔK aus den zwei Phasen.

NaBr (Massen%)	β	B	B_1	B_2	$\chi^2 10^{-7}$
10	0.26774 ± 0.00284	0.0838 ± 0.0012			1.04
	0.325	0.1258 ± 0.0022	-1.19 ± 0.14		4.94
	0.325	0.1370 ± 0.0033	-3.11 ± 0.45	10.24 ± 2.38	2.97
14	0.28026 ± 0.00527	0.0863 ± 0.0015			1.55
	0.325	0.1177 ± 0.0009	-0.77 ± 0.05		1.07
	0.325	0.1180 ± 0.0019	-0.81 ± 0.29	0.17 ± 1.28	1.12
16	0.29035 ± 0.00233	0.0915 ± 0.0012			0.52
	0.325	0.1189 ± 0.0008	-0.95 ± 0.08		0.90
	0.325	0.1235 ± 0.0016	-2.04 ± 0.33	6.87 ± 2.06	0.69
16.5	0.29545 ± 0.00325	0.0921 ± 0.0016			1.03
	0.325	0.1166 ± 0.0007	-0.92 ± 0.06		0.46
	0.325	0.1169 ± 0.0013	-1.01 ± 0.29	0.52 ± 1.75	0.47
17	0.30157 ± 0.00187	0.0924 ± 0.0009			0.46
	0.325	0.1105 ± 0.0004	-0.62 ± 0.03		0.26
	0.325	0.1100 ± 0.0009	-0.50 ± 0.18	-0.67 ± 0.99	0.26

In Abb. 4.4b sind die Durchmesser der Koexistenzkurven aller untersuchten Proben in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε in einer logarithmischen Skala dargestellt. Auch hier wurden die Kurven zur übersichtlicheren Darstellung verschoben. Die Durchmesser K_m der Koexistenzkurven werden in ähnlicher Weise wie ΔK ausgewertet. Zunächst wurde für die Anpassung ein einziger Term mit festem Exponenten verwendet. Die Werte des Exponenten sind wahlweise 1, $(1-\alpha)$ oder 2β . Im zweiten Schritt wurde eine Entwicklung mit zwei Termen benutzt, die wahlweise aus dem linearen Term und dem $(1-\alpha)$ oder 2β Term bestand. Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 4.3 zu finden. Die Approximationen mit zwei Gliedern sind deutlich besser als die mit nur einem einzigen. Dabei sind die Fits, die den theoretisch erwarteten $(1-\alpha)$ Term enthalten, geringfügig besser als die anderen.

Tabelle 4.3 Parameter, die beim Anfitzen des Durchmessers der Koexistenzkurve erhalten werden. Ordnungsparameter ist die Lorenz-Lorentz Funktion.

NaBr (Massen%)	K_c	A	D	C	$\chi^2 \cdot 10^{-10}$
10	0.23800 ± 0.00003	0.0348 ± 0.0025			86.1
	0.23798 ± 0.00002		0.0234 ± 0.0014		65.4
	0.23791 ± 0.00002			0.00991 ± 0.00039	28.9
	0.23788 ± 0.00002	-0.1748 ± 0.0239	0.1392 ± 0.0159		19.3
	0.23785 ± 0.00002	-0.0257 ± 0.0066		0.01686 ± 0.00181	17.6
14	0.24021 ± 0.00003	0.0457 ± 0.0026			162
	0.24018 ± 0.00003		0.0319 ± 0.0015		106
	0.24006 ± 0.00001			0.01453 ± 0.00028	19.6
	0.24005 ± 0.00001	-0.1811 ± 0.0113	0.1565 ± 0.0078		8.07
	0.24001 ± 0.00001	-0.0165 ± 0.0035		0.01952 ± 0.00107	9.73
16	0.24130 ± 0.00001	0.0666 ± 0.0024			30.3
	0.24127 ± 0.00001		0.0427 ± 0.0013		20.7
	0.24118 ± 0.00001			0.01604 ± 0.00050	22.0
	0.24123 ± 0.00002	-0.0819 ± 0.0293	0.0947 ± 0.0187		17.1
	0.24122 ± 0.00002	0.0256 ± 0.0086		0.01005 ± 0.00205	17.6
16.5	0.24183 ± 0.00001	0.0648 ± 0.0019			37.8
	0.24180 ± 0.00001		0.0428 ± 0.0009		18.5
	0.24169 ± 0.00001			0.01736 ± 0.00028	11.5
	0.24175 ± 0.00001	-0.1058 ± 0.0156	0.1121 ± 0.0102		6.79
	0.24172 ± 0.00001	0.0172 ± 0.0049		0.01285 ± 0.00130	8.00
17	0.24191 ± 0.00002	0.0673 ± 0.0016			41.8
	0.24188 ± 0.00001		0.0446 ± 0.0008		23.7
	0.24176 ± 0.00001			0.01835 ± 0.00037	28.9
	0.24183 ± 0.00001	-0.0861 ± 0.0225	0.1014 ± 0.0149		15.9
	0.24182 ± 0.00002	0.0270 ± 0.0071		0.0111 ± 0.00193	19.5

χ^2 ist die mittlere quadratische Abweichung der Fits.

4.3.3 Abschätzung der Volumen-, Massen- und Molenbrüche

Die Lorenz-Lorentz Funktion K ist eine optische Größe, aber kein für thermodynamische Analysen benötigtes Konzentrationsmaß. Im Prinzip ist eine direkte Bestimmung der Konzentration aus K vergleichsweise leicht möglich, wenn die Bedingung $K = K^0$ erfüllt ist [siehe Gl. (4.3) und (4.5)], und das Exzessvolumen vernachlässigbar ist. Im Kapitel 3.3 wurde gezeigt, dass für das System 3MP/Wasser/NaBr die Molvolumen durch die Summe der Molvolumen der reinen Komponenten gut abgeschätzt werden können. Für das Volumen des Salzes wurde das von den Ionen besetzte Volumen im Kristall verwendet.

Vor der tatsächlichen Analyse des Brechungsindex der koexistierenden Phasen muss untersucht werden, ob die Annahme, dass $K = K_o$ gilt, gerechtfertigt ist.

Dazu werden die Polarisierbarkeiten der Reinsubstanzen aus Brechungsindex- und Dichtedaten^{58,71} der reinen Komponenten abgeschätzt. Es ergibt sich: $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.46635 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\alpha_{\text{3MP}}^0 = 1.143453 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ und $\alpha_{\text{NaBr}}^0 = 4.55917 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Mit Hilfe dieser Polarisierbarkeiten und des Molekularvolumens kann man die Volumenbrüche und schließlich die Lorenz-Lorentz Funktionen für alle Konzentrationen ausdrücken. Beim

Vergleich der so erhaltenen Werte für K^0 mit den experimentellen Daten für K findet man, dass diese mit einer Genauigkeit von $> 99.9\%$ übereinstimmen. Somit ist eine hinreichende Additivität der Molrefraktionen gezeigt und kann für die weiteren Analysen benutzt werden.

Die Rückrechnung der Zusammensetzung aus den Brechungsindexdaten ist für ein Zweikomponentensystem einfach. Für das hier analysierte Dreikomponentensystem benötigt man eine zusätzliche Größe. Mit den im Kapitel 3.3 angegebenen Dichten kann man die Massenbrüche der Proben aus den Brechungsindexdaten mit sehr großer Genauigkeit berechnen. Die Daten sind in Tabelle 4.4 angegeben. Die Details der verwendeten Methode sind in Appendix I beschrieben.

Tabelle 4.4 Massenbrüche der kritischen Proben im homogenen Bereich. Die Tabelle enthält die Massenbrüche der Einwaage, die aus den Brechungsindexmessungen berechneten Massenbrüche sowie den relativen Fehler.

Massen% NaBr	$w_{\text{H}_2\text{O}}$ (Einwaage)	$w_{\text{H}_2\text{O}}$ berechnet	$w_{\text{H}_2\text{O}}$ relativer Fehler
10	0.6305	0.6276	-0.0046
14	0.6084	0.6179	0.0157
16	0.6008	0.6046	0.0064
16.5	0.5985	0.5989	0.0006
17	0.5963	0.5997	0.0058
Massen% NaBr	$w_{3\text{MP}}$ (Einwaage)	$w_{3\text{MP}}$ berechnet	$w_{3\text{MP}}$ relativer Fehler
10	0.2694	0.2699	0.0018
14	0.2516	0.2440	-0.0302
16	0.2396	0.2360	-0.0150
16.5	0.2367	0.2366	-0.0004
17	0.2339	0.2306	-0.0139
Massen% NaBr	w_{NaBr} (Einwaage)	w_{NaBr} berechnet	w_{NaBr} relativer Fehler
10	0.1002	0.1026	0.0242
14	0.1400	0.1381	-0.0140
16	0.1597	0.1595	-0.0016
16.5	0.1648	0.1645	-0.0015
17	0.1699	0.1697	-0.0013

Für Zweikomponentensysteme ist die Bestimmung der Zusammensetzung in den zwei koexistierenden Phasen aus Brechungsindexmessungen leicht möglich. In diesem Fall besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Lorenz-Lorentz Funktion K und dem Volumenbruch einer einzigen Komponente. Im Falle eines Dreikomponentensystems ist die Lage viel komplizierter, da aus einer einzigen Messung zwei Konzentrationen berechnet werden müssen. Eine zusätzlich messbare Größe wäre daher erstrebenswert, ist aber leider nicht vorhanden. Die Bedingung, dass die Steigung der Koexistenzkurve als Funktion des Ordnungsparameters horizontal sein muss, stellt eine Beziehung zwischen der Salzkonzentration und einer der anderen zwei Komponenten her. Für die weitere Analyse

nimmt man an, dass dieser Zusammenhang auch im Zweiphasenbereich besteht. Die Details der Berechnungen sind in Appendix II zu finden.

In Abb. 4.5a werden für die Probe mit 10 Massen% NaBr die relativen Konzentrationen von 3MP $[(X - X_c)/X_c]$ in der Nähe der kritischen Temperatur verglichen. Die Variablen sind der Molen-, Massen- und Volumenbruch. In der homogenen Phase sind die Punkte durch die aus der Einwaage bekannten Konzentrationen gegeben. Die Linie ist daher perfekt senkrecht. Im Zweiphasenbereich findet man Kurven, die denen mit der Lorenz-Lorentz Funktion als Ordnungsparameter sehr ähnlich sind. Der 3MP-reiche Zweig ist breiter als der wasserreiche. Am deutlichsten ist dies sichtbar, wenn der Molenbruch als Variable gewählt wird. Diese Koexistenzkurve ist breiter und weniger symmetrisch als diejenigen des Massen- und Volumenbruchs von 3MP. Die Kurven der letzteren zwei sind sehr ähnlich. Die Breiten der Zweige auf der wasserreichen Seite sind fast gleich.

In Abb. 4.5b werden die relativen Massenbrüche von 3MP, H₂O und NaBr verglichen. Abb. 4.5a und 4.5b betreffen dieselbe Probe. Die Amplitude des relativen Massenbruchs von 3MP ist viel größer als die von H₂O. Es ist bemerkenswert, dass die relativen Konzentrationen vom Salz und Wasser fast gleich sind. Die Symmetrie der Kurven für 3MP und Wasser unterscheidet sich im Vorzeichen. Die Ausdehnung der 3MP-Konzentration ist auf der 3MP-reichen Seite größer, wogegen die des Wassers und des Salzes auf der wasserreichen Seite stärker ist. Als Folge davon ist das Vorzeichen der Steigung des Durchmessers verschieden, wenn als Variable der relative Massenbruch des Wassers bzw. von 3MP gewählt wird.

Zuletzt wird in Abb. 4.5c der relative Massenbruch von 3MP für die verschiedenen Proben verglichen. In der wasserreichen Phase nimmt der 3MP-Massenbruch mit steigender Temperatur sehr schnell ab und erreicht fast eine Sättigungskonzentration. In der organischen Phase nimmt der 3MP-Massenbruch stetig zu. Es ist zu beobachten, dass die Koexistenzkurven mit steigender Salzkonzentration immer breiter werden, wogegen mit K als Ordnungsparameter (siehe Abb. 4.2) die Breiten der Koexistenzkurven mit der Salzkonzentration geringfügig abnehmen. Insgesamt kann man feststellen, dass sich die Koexistenzkurven mit dem Massenbruch als Variablen sich für die verschiedenen Salzkonzentrationen deutlich unterscheiden, wogegen sie in der Darstellung mit der Variablen K sehr ähnlich sind.

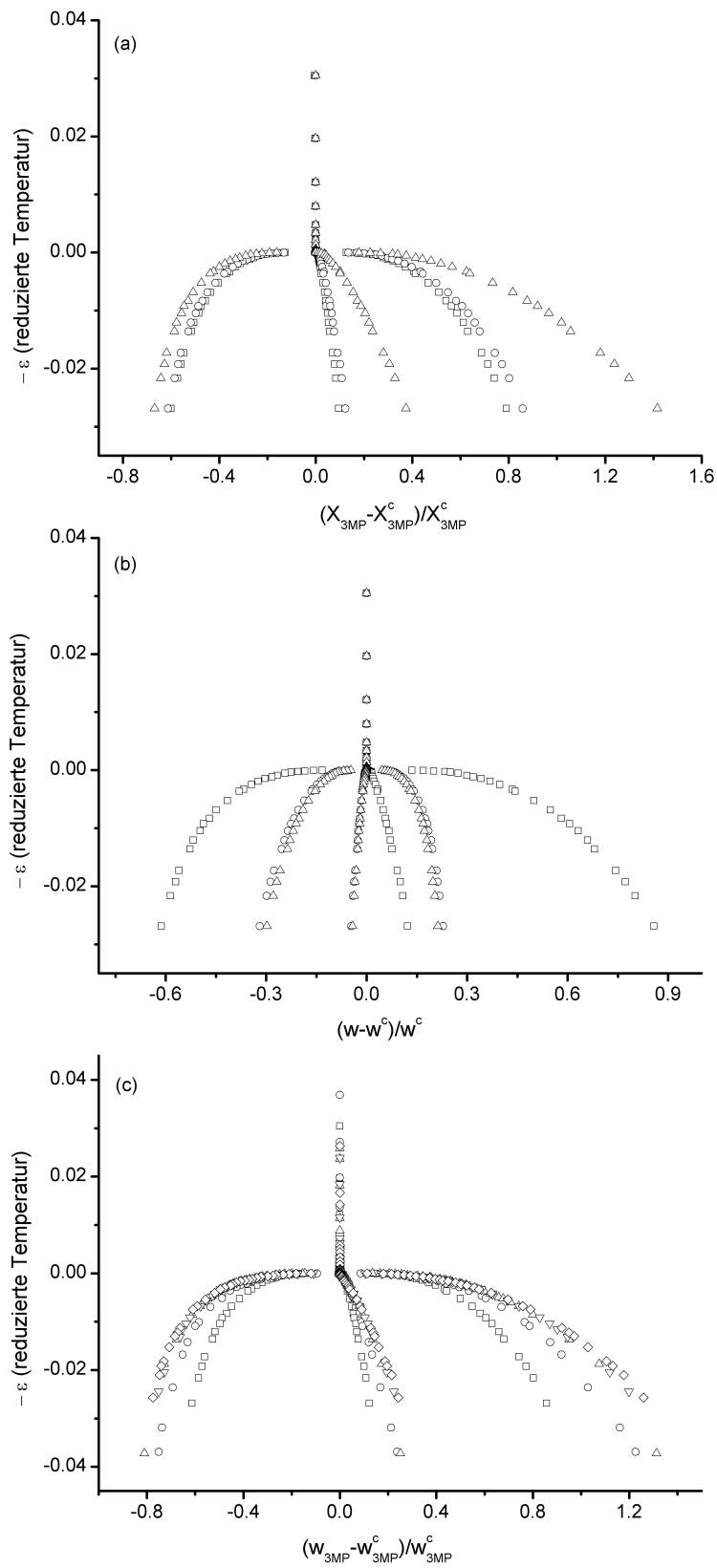


Abb. 4.5 Koexistenzkurven dargestellt: (a) in Form von drei verschiedenen Konzentrationsvariablen [(□) Volumenbruch 3MP, (○) Massenbruch 3MP und (△) Molbruch 3MP] und (b) als Funktion der Massenbrüche der drei Komponenten [(□) 3MP, (○) H₂O und (△) NaBr] für 10 Massen% NaBr bzw. (c) für verschiedene Proben als Funktion des 3MP-Massenbruches (die Bedeutung der Symbole ist in Abb. 4.2 zu finden).

Zur Überprüfung der Konzentrationsanalyse können die Entmischungstemperaturen zurückgerechnet werden. Dazu benutzt man den Fit der Entmischungstemperaturen, der in Appendix II angegeben ist. In Abb. 4.6 sind die Koexistenzkurven, im Vergleich zu den rückgerechneten Entmischungstemperaturen, als Funktion der 3MP Massen% für zwei kritische Proben zu sehen. Der Fit des Phasendiagramms kann nur im untersuchten Bereich (zwischen 10-19 Massen% Salz und 10-50 Massen% 3MP) als zuverlässig betrachtet werden. Dieser eingeschränkte Bereich ist in der Abbildung durch einen Rechteck gekennzeichnet. Man kann sehen, dass in diesem Bereich die Datenpunkte ziemlich gut übereinstimmen, während außerhalb keine gute Übereinstimmung zu erwarten ist.

Die Bedingung, dass die Tangente beim kritischen Punkt horizontal zur 3D-Oberfläche ist, ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen den Änderungen der Massenbrüche für die 3 Komponenten (Details sind in Appendix II zu finden). Aus den Massenbrüchen lassen sich dann die Molen- und Volumenbrüche berechnen. Wegen des linearen Zusammenhangs zwischen den Konzentrationsmassen der einzelnen Komponenten ist es hinreichend, jeweils eine Komponente für die verschiedenen Ordnungsparameter zu analysieren. Deshalb wurden in Abb. 4.5c lediglich die relativen Massenbrüche von 3MP dargestellt, und auf die entsprechende Darstellung der anderen Komponenten konnte verzichtet werden.

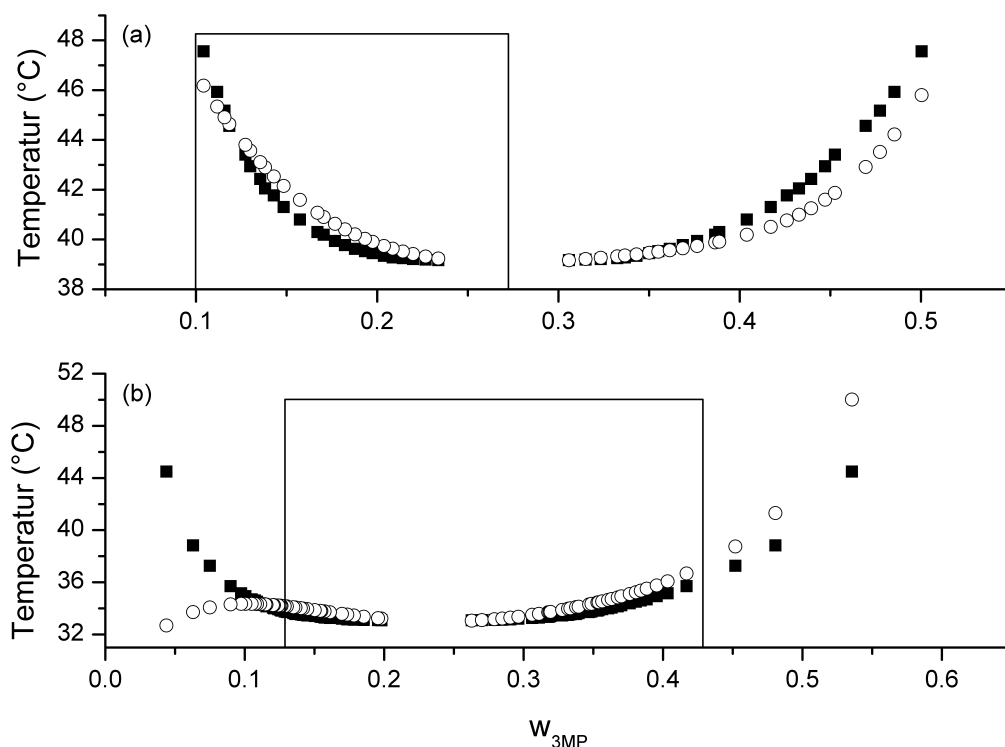


Abb. 4.6 Gemessene (gefüllte Quadrate) und aus den abgeschätzten Zusammensetzungen der zwei Phasen berechnete (leere Kreise) Übergangstemperaturen als Funktion der 3MP Massenbrüche, für (a) 10 und (b) 16 Massen% NaBr.

4.3.4 Analyse der Volumen-, Massen- und Molenbrüche

Abb. 4.7a zeigt die doppelt logarithmische Auftragung der Differenz der Massenbrüche von 3MP zwischen der unteren und der oberen Phase als Funktion der reduzierten Temperatur ε . Wie in der Analyse der Lorenz-Lorentz Funktion ΔK findet man auch hier Geraden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier die Datensätze zueinander verschoben worden. Die Geraden stellen die Fits ohne Wegner-Korrektur mit β als freier Parameter dar. Die Parameter dieser Anpassung sind in Tabelle 4.5 zusammen mit den Ergebnissen für die Molen- und Volumenbrüche zu finden. So wie in der Analyse der Lorenz-Lorentz Funktion sieht man auch hier, im Falle aller Variablen, einen Anstieg von β und der Amplitude mit steigender Salzkonzentration. Wenn man die Ergebnisse vergleicht, die für die drei Variablen erhalten werden, kann man sehen, dass sie für die Volumenbrüche Φ , die Massenbrüche w und für K praktisch gleich sind. Die Analyse der Molenbrüche dagegen liefert andere Ergebnisse. In diesem Fall sind die Werte, die man für β erhält, viel größer und übersteigen bei höheren Salzkonzentrationen sogar den Ising-Wert. Im Falle der anderen Variablen liegen die effektiven Werte für β deutlich unter dem Ising-Wert. Die Analyse der Molenbrüche liefert eine um den Faktor 2 kleinere Amplitude als bei den anderen Variablen.

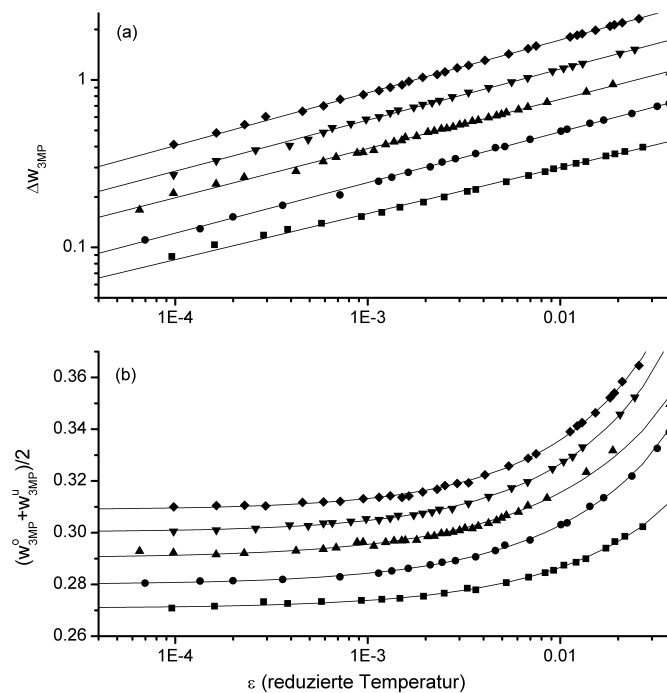


Abb. 4.7 (a) Differenz der 3MP Massenbrüche und (b) Durchmesser der koexistierenden Phasen, als Funktion der reduzierten Temperatur. Die Bedeutung der Symbole ist in Abb. 4.4 zu finden. Die durchgezogene Linie bezieht sich (a) auf die Fits mit Gl. (4.6), wobei β als ein freier Exponent behandelt wird und (b) auf die Fits mit Gl. (4.7), wobei nur das lineare $(1 - \alpha)$ Glied berücksichtigt wird. Zu besseren Übersicht wurden die Datensätze der verschiedenen Proben zueinander verschoben.

Tabelle 4.5 Ergebnisse der Fits mit Gl. (4.6). Die Ordnungsparameter sind der Volumen-, Massen- und Molenbruch, wobei β und B die freien Parameter der Fits darstellen.

Ordnungsparameter	Massen% NaBr	β	B	$\chi^2 10^{-6}$
ϕ_{3MP}	10	0.2729 ± 0.0032	1.129 ± 0.018	20
	14	0.2969 ± 0.0028	1.386 ± 0.018	20
	16	0.2876 ± 0.0024	1.395 ± 0.018	20
	16.5	0.2986 ± 0.0026	1.481 ± 0.021	20
	17	0.3080 ± 0.0015	1.544 ± 0.012	7.5
w_{3MP}	10	0.2748 ± 0.0033	1.062 ± 0.017	20
	14	0.3027 ± 0.0026	1.316 ± 0.016	20
	16	0.2938 ± 0.0023	1.317 ± 0.016	20
	16.5	0.3048 ± 0.0023	1.399 ± 0.017	10
	17	0.3154 ± 0.0014	1.463 ± 0.010	4.9
x_{3MP}	10	0.3005 ± 0.0054	0.449 ± 0.012	6.9
	14	0.3426 ± 0.0041	0.590 ± 0.011	5.1
	16	0.3279 ± 0.0029	0.566 ± 0.009	3.1
	16.5	0.3348 ± 0.0027	0.591 ± 0.008	2.1
	17	0.3489 ± 0.0029	0.624 ± 0.009	2.7

In Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse der Analyse des Durchmessers der Koexistenzkurve für die verschiedenen Ordnungsparameter angegeben. Die Tabelle gibt die Ergebnisse der besten Fits mit den Parametern X_c , A und D aus Gl. (4.7) an. Wie man in Abb. 4.7b sehen kann, werden die Daten durch diese Fits sehr gut beschrieben. Die Analyse der Parameter ergibt keine Systematik in der Konzentrationsabhängigkeit von A und D . Das Vorzeichen der Amplitude des linearen Term ist stets negativ und die Amplitude des nichtlinearen Terms ist immer positiv.

Tabelle 4.6 Parameter, die durch den Fit des Durchmessers der Koexistenzkurve mit Hilfe von Gl. (4.7) erhalten wurden. Die Ordnungsparameter sind der Volumen-, Massen- und Molenbruch des 3MPs.

Ordnungsparameter	Massen% NaBr	X_c	A	D	$\chi^2 10^{-8}$
ϕ_{3MP}	10	0.3059 ± 0.0002	-1.47 ± 0.31	1.68 ± 0.21	33.3
	14	0.2846 ± 0.0002	-1.64 ± 0.17	2.04 ± 0.12	18.3
	16	0.2745 ± 0.0003	-2.53 ± 0.34	2.63 ± 0.23	79.0
	16.5	0.2752 ± 0.0002	-0.69 ± 0.24	1.56 ± 0.16	16.1
	17	0.2691 ± 0.0002	-0.38 ± 0.35	1.40 ± 0.23	38.4
w_{3MP}	10	0.2711 ± 0.0002	-2.14 ± 0.31	2.22 ± 0.21	32.5
	14	0.2434 ± 0.0002	-2.88 ± 0.18	3.09 ± 0.13	21.0
	16	0.2308 ± 0.0003	-4.33 ± 0.30	4.14 ± 0.20	60.1
	16.5	0.2305 ± 0.0001	-2.70 ± 0.22	3.20 ± 0.14	13.5
	17	0.2240 ± 0.0002	-2.30 ± 0.30	3.01 ± 0.20	27.3
x_{3MP}	10	0.07573 ± 0.00012	-2.08 ± 0.16	2.06 ± 0.11	8.88
	14	0.06905 ± 0.00013	-2.11 ± 0.14	2.27 ± 0.09	11.8
	16	0.06608 ± 0.00010	-3.01 ± 0.12	2.88 ± 0.08	9.27
	16.5	0.06638 ± 0.00010	-2.19 ± 0.16	2.40 ± 0.10	6.74
	17	0.06444 ± 0.00007	-1.82 ± 0.11	2.18 ± 0.07	3.57

4.4 Diskussion

In diesem Kapitel wurden die Brechungsindexmessungen aus dem Ein- bzw. Zweiphasenbereich für fünf kritische Proben (mit 10, 14, 16, 16.5 und 17 Massen% NaBr) vorgestellt. Die Proben mit den höheren Salzkonzentrationen haben die Zusammensetzungen, für die Jacob *et al.*³⁶⁻³⁸ Lichtstreuungsmessungen durchgeführt haben. Dabei wurde für die osmotische Suszeptibilität ein Mean-Field-Wert von 1 berichtet. Im Falle der Koexistenzkurve würde Mean-Field-Verhalten zu einem Exponenten von $\beta = 1/2$ führen, und bei einem trikritischen Punkt wäre für β ein Wert von 1 zu erwarten.^{42,49,72-76}

In einem ersten Schritt wurde die Temperaturabhängigkeit der Lorenz-Lorentz Funktion K untersucht. Dabei wurde $K - K_c$ als Ordnungsparameter gewählt. Diese Analyse liefert effektive kritische Exponenten, die dem Ising-Verhalten entsprechen, aber deutlich unter dem Ising-Wert liegen. Aus diesem Grund ist die erste Wegner-Korrektur negativ. Ein positiver Wert für diese Korrektur ist für einen monotonen Übergang zum Mean-Field-Verhalten typisch und erscheint normalerweise bei Phasenübergängen in einfachen Flüssigkeiten.⁴¹ Negative Werte der ersten Wegner-Korrektur entsprechen einem nichtmonotonem Übergang zum Mean-Field-Verhalten. Sie werden außerdem als Indikator der Kopplung zweier Fluktuationsprozesse gedeutet.^{31,41} Derartige negative Werte der ersten Wegner-Korrektur wurden für die Suszeptibilität und das Phasendiagramm, in binären ionischen Flüssigkeiten und in anderen ternären Wasser/Salz/Öl Systemen gefunden.³⁰ Entgegen der Erwartung³⁶⁻³⁸ ist beim System 3MP/Wasser/NaBr die Abweichung von dem asymptotischen Ising-Wert bei größeren Salzkonzentrationen am kleinsten. Man könnte vermuten, dass eine Erklärung darin besteht, dass das System 3MP/Wasser/NaBr sowohl eine obere als auch eine untere Entmischung besitzt. Der Abstand zwischen den zwei Entmischungstemperaturen wird bei kleiner werdenden Konzentrationen immer kleiner. Dadurch wird im Prinzip das kritische Verhalten sowohl von dem unteren als von dem oberen Entmischungspunkt beeinflusst.^{41,77,78} Bei 10 Massen% Salz beträgt der genannte Abstand jedoch mehr als 100 K.³⁸ Daher ist zu erwarten, dass der Einfluss des oberen kritischen Punktes auf die Fluktuationen in der Nähe des unteren kritischen Punktes vernachlässigbar klein ist. Darüber hinaus sollte die Annäherung der zwei kritischen Punkte zu einem bikritischen Punkt eher einen Anstieg des kritischen Exponenten verursachen. Direkt am bikritischen Punkt würde man eine Verdopplung des Exponenten erwarten.^{41,78}

Da im Falle eines ternären Systems die Konzentration zweier Komponenten fluktuieren kann, ist die Wahl des geeigneten Ordnungsparameters problematisch. Je nach Weg bei der

Annäherung an den kritischen Punkt kann man verschiedene kritische Exponenten erhalten. Die theoretische Analyse zeigt, dass ein ternäres System als pseudo-binär betrachtet werden kann, wenn das chemische Potential einer Komponente festgehalten wird (z.B. beim Gleichgewicht mit einem festen Bodensatz).^{29-31,69} Die Fisher Renormierungsgruppentheorie sagt dagegen für Systeme mit festen globalen Konzentrationen einen Anstieg des kritischen Exponenten mit einem Faktor $1/(1 - \alpha)$ voraus.

Nach der Analyse der Fläche der Übergangstemperaturen sind die Konzentrationen von Wasser und Salz proportional. Die relativen Änderungen $(X - X_c)/X_c$ sind für beide Komponenten fast gleich und folgen daher dem Nernst'schen Verteilungsgesetz.

4.5 Appendix I

Für die Berechnung der Zusammensetzung eines Dreikomponentensystems reicht im Allgemeinen der Brechungsindex allein nicht aus. Im Einphasenbereich ist die Dichte bekannt, so dass eine zusätzliche Größe vorhanden ist. Die Lorenz-Lorentz Funktion K und die Massendichte ρ_m können als Funktion des Volumenbruchs Φ_i ausgedrückt werden.

$$K = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha_1}{V_1} \Phi_1 + \frac{\alpha_2}{V_2} \Phi_2 + \frac{\alpha_3}{V_3} \Phi_3 \right), \quad (\text{I-1})$$

$$\rho_m \cdot N_A = \frac{\Phi_1 M_1}{V_1} + \frac{\Phi_2 M_2}{V_2} + \frac{\Phi_3 M_3}{V_3}, \quad (\text{I-2})$$

wobei N_A die Avogadro Zahl ist und M_i , V_i die Molmassen bzw. die Molvolumen der Komponenten sind.

Die Summe der Volumenbrüche ist gleich eins. Dadurch kann man diese mit Hilfe der zuvor besprochenen zwei Gleichungen wie folgt ausdrücken:

$$\Phi_1 = \frac{\left[\frac{3K}{4\pi} (M_3 V_2 - M_2 V_3) + \rho_m N_A (\alpha_2 V_3 - \alpha_3 V_2) + (\alpha_3 M_2 - \alpha_2 M_3) \right]}{(\alpha_2 V_3 - \alpha_3 V_2) M_1 + (\alpha_3 V_1 - \alpha_1 V_3) M_2 + (\alpha_1 V_2 - \alpha_2 V_1) M_3} V_1, \quad (\text{I-3})$$

$$\Phi_2 = \frac{\left[\frac{3K}{4\pi} (M_1 V_3 - M_3 V_1) + \rho_m N_A (\alpha_3 V_1 - \alpha_1 V_3) + (\alpha_1 M_3 - \alpha_3 M_1) \right]}{(\alpha_2 V_3 - \alpha_3 V_2) M_1 + (\alpha_3 V_1 - \alpha_1 V_3) M_2 + (\alpha_1 V_2 - \alpha_2 V_1) M_3} V_2, \quad (\text{I-4})$$

$$\Phi_3 = \frac{\left[\frac{3K}{4\pi} (M_2 V_1 - M_1 V_2) + \rho_m N_A (\alpha_1 V_2 - \alpha_2 V_1) + (\alpha_2 M_1 - \alpha_1 M_2) \right]}{(\alpha_2 V_3 - \alpha_3 V_2) M_1 + (\alpha_3 V_1 - \alpha_1 V_3) M_2 + (\alpha_1 V_2 - \alpha_2 V_1) M_3} V_3. \quad (\text{I-5})$$

Die Molenbrüche werden durch das Auflösen folgender Gleichung erhalten:

$$\Phi_i = \frac{x_i V_i}{V}, \quad (\text{I-6})$$

wobei $V = \sum x_j V_j$ gilt.

Mit Hilfe der Dichte können die Massenbrüche der Probe mit einer sehr großen Genauigkeit zurückgerechnet werden.

4.6 Appendix II

Im folgenden Teil wird die Methode, die zur Abschätzung der Zusammensetzung eines Dreikomponentensystems im Zweiphasenbereich verwendet wurde, besprochen.

Als Erstes wird eine empirische Gleichung bestimmt. Diese beschreibt die, in Abhängigkeit von den Massenbrüchen des Salzes und des 3MPs, ausgedrückten Entmischungstemperaturen. Man kann beobachten, dass die Entmischungstemperaturen für einen bestimmten 3MP-Massenbruch linear von dem Massenbruch des NaBr ($w_3 = w_{NaBr}$) abhängen. Die Koeffizienten können mit Hilfe eines, für die 3MP-Massenbrüche ($w_2 = w_{3MP}$) gültigen Polynoms vierten Grades beschrieben werden. Die Entmischungstemperaturen können dann durch folgende Funktion abgeschätzt werden:

$$T_i(w_2, w_3) = c_0(w_2) + c_1(w_2) \cdot w_3, \quad (\text{II-1})$$

wobei $c_0(y) = 127.22 - 9.61193 \cdot y + 0.455534 \cdot y^2 - 9.38789 \cdot 10^{-3} \cdot y^3 + 7.15515 \cdot 10^{-4} \cdot y^4$ und $c_1(y) = -4.403 + 0.453359 \cdot y - 2.23781 \cdot 10^{-2} \cdot y^2 + 4.53291 \cdot 10^{-4} \cdot y^3 + 3.32581 \cdot 10^{-4} \cdot y^4$. Mit Hilfe dieser Funktion kann man im kritischen Bereich eine Entwicklung durchführen. Für eine bestimmte lineare Kombination der Änderungen der Zusammensetzung (Δw_3 und Δw_2) ist die Tangente horizontal. Δ gibt in diesem Fall die Differenz zu den Konzentrationen am kritischen Punkt an. Die Koeffizienten a aus der Beziehung

$$\Delta w_3 = a(w_3^c) \cdot \Delta w_2 \quad (\text{II-2})$$

werden für einen vorbestimmten kritischen Punkt als fest angenommen. Erneut hängt das Verhältnis a linear vom Massenbruch des Salzes (w_3^c) am kritischen Punkt ab. Es gilt:

$$a(w_3^c) = a_0 - a_1 \cdot w_3^c, \quad (\text{II-3})$$

wobei $a_0 = 0.119169$ und $a_1 = 0.025157$ sind. Das negative Vorzeichen von a impliziert, dass die Konzentration des Salzes mit zunehmender 3MP-Konzentration abnimmt.

Um den Brechungsindex der zwei koexistierenden Phasen durch die Konzentrationsvariablen untersuchen zu können, muss Gl. (II-2) als Funktion der Molenbrüche umgeformt werden. Dazu schreibt man Gl. (II-2) als Funktion der Massenbrüche:

$$w_3 = a \cdot w_2 + a', \quad (\text{II-4})$$

wobei $a' = -a \cdot w_2^c + w_3^c$ ist.

Indem man die Massenbrüche durch die Molenbrüche ausdrückt, erhält man eine Beziehung zwischen den Molenbrüchen:

$$x_3 = b \cdot x_2 + b', \quad (\text{II-5})$$

wobei $b = [a M_2 + a' \cdot (M_2 - M_1)]/z$, $b' = a'/z$ und $z = M_3 - a' \cdot (M_3 - M_1)$ sind.

Nun kann man die Lorenz-Lorentz Funktion K als Funktion der Molenbrüche ausdrücken, so dass:

$$K = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3}{x_1 V_1 + x_2 V_2 + x_3 V_3} \quad (\text{II-6})$$

und nach x_2 auflösen. Dabei werden Gl. (II-5) und die Annahme, dass die Summe der Molenbrüche eins ist, verwendet. Es ergibt sich:

$$x_2 = \frac{4\pi [b' \cdot (\alpha_3 - \alpha_1) + \alpha_1] - 3K \cdot [b' \cdot (V_3 - V_1) + V_1]}{3K \cdot [(V_2 - V_1) + b \cdot (V_3 - V_1)] - 4\pi [(\alpha_2 - \alpha_1) + b \cdot (\alpha_3 - \alpha_1)]}. \quad (\text{II-7})$$

Mit Hilfe von Gl. (II-5) können die anderen Molenbrüche aus $x_2 = x_{3MP}$ berechnet werden.

5 Lichtstreuung

5.1 Statische Lichtstreuung

5.1.1 Theoretischer Hintergrund

5.1.1.1 Intensität des einfach gestreuten Lichtes

Im Allgemeinen ist die vom Photomultiplier gemessene Pulsrate eine Summe der Beiträge des einfach und mehrfach gestreuten Lichtes. Klar interpretierbare Informationen über die Konzentrationsfluktuationen liefert aber nur die Einfachstreuintensität. Diese kann folgendermaßen beschrieben werden:⁷⁹

$$I_s(\theta) = I_0 \cdot V(\theta) \cdot \frac{\pi^2}{\lambda^4} \cdot k_B T \cdot \left(\frac{\partial n^2}{\partial \phi} \right)^2 \cdot \frac{\chi}{1 + q^2 \cdot \xi^2} \cdot e^{-\tau l}. \quad (5.1.1)$$

Die Intensität des einfach gestreuten Lichtes $I_s(\theta)$ hängt von zahlreichen Eigenschaften des Aufbaus und des Systems ab. Der exponentielle Term beschreibt die von der Trübung verursachten Intensitätsverluste. Die Parameter des Aufbaus sind: die Intensität I_0 des einfallenden Lichtes, die Länge des Weges l , der vom Licht in der Probe zurückgelegt wird, die Wellenlänge λ des Lichtes in der Probe, das Streuvolumen $V(\theta)$ und der Streuvektor $q(\theta)$. Die Eigenschaften des Systems werden von der Ableitung $\partial n^2 / \partial \phi$ und den kritischen Parametern χ , ξ und τ bestimmt. $\partial n^2 / \partial \phi$ beschreibt die Variation des Brechungsindex mit der Zusammensetzung ϕ der Probe. χ ist die osmotische Suszeptibilität, ξ die Korrelationslänge und τ die Trübung. τ ergibt sich aus der Integration der Streulichtintensität über alle Streuvektoren.

Bei ternären Systemen tragen zwei unabhängige Konzentrationsfluktuationen zur Streuintensität bei. Bei diesem System folgt aus der Analyse der Phasendiagramme, dass die Salzkonzentration dem Wassergehalt proportional ist. Deshalb kann die ternäre Mischung als pseudo-binär betrachtet werden.

Der Streuvektor \vec{q} kann durch die Differenz der Wellenvektoren des eintretenden (\vec{k}_{ein}) und des gestreuten (\vec{k}_{aus}) Lichtes definiert werden: $\vec{q} = \vec{k}_{ein} - \vec{k}_{aus}$. Dadurch ergibt sich für die Amplitude q :

$$q = 2k \sin(\theta/2), \quad (5.1.2)$$

wobei $k = 2\pi/\lambda$ ist. Es kann angenommen werden, dass die Intensität des Laserstrahls Gaussverteilt ist. σ_l ist die Breite des Gaussprofils bei einer Intensitätsreduktion um $1/e^2$ und σ_a die entsprechende Breite der Apertur-Funktion der Detektionsoptik. Dadurch kann das Streuvolumen folgendermaßen ausgedrückt werden:⁸⁰

$$V(\theta) = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\sigma_l^2 \sigma_a^2}{\sqrt{\sigma_l^2 + \sigma_a^2}}. \quad (5.1.3)$$

Die Skalenfunktion aus Gl. (5.1.1) ist die sogenannte Ornstein-Zernike (OZ) Funktion:

$$\Phi_{OZ} = \frac{\chi}{1 + q^2 \xi^2}. \quad (5.1.4)$$

Mit der Annahme, dass die OZ-Funktion gilt, folgt für die Turbidität τ aus der Integration über die Streuwinkel:⁸¹

$$\tau = \frac{\pi^3}{\lambda^4} \cdot k_B T \cdot \left(\frac{\partial n^2}{\partial \phi} \right)^2 \cdot \chi \cdot f(\alpha), \quad (5.1.5)$$

wobei $f(\alpha)$ die sogenannte Ford-Puglielly-Funktion ist:

$$f(\alpha) = \frac{2\alpha^2 + 2\alpha + 1}{\alpha^3} \log(1 + 2\alpha) + 2 \frac{1 + \alpha}{\alpha^2}, \quad (5.1.6)$$

mit $\alpha = 2(2\pi\xi/\lambda)^2$. Für die Anwendung ist es angenehmer, wenn für Gl. (5.1.5) die Form:

$$\tau = \tau_0 \frac{\chi}{\chi_0} f(\alpha) \quad (5.1.7)$$

verwendet wird. Die OZ-Theorie ist für $q \cdot \xi < 1$ exakt. Es hat sich gezeigt, dass für $q \cdot \xi < 30$ (Lit. 82) die OZ-Theorie noch sehr gut gilt und selbst für $q \cdot \xi < 80$ sinnvoll ist. Bei noch größeren $q \cdot \xi$ sollte die Skalenfunktion temperaturunabhängig sein.⁸³ Diese Region wird durch die Experimente nicht erreicht, so dass die Verwendung einer komplizierteren Form der Skalenfunktion, die den Übergang von der OZ-Funktion zum asymptotischen Grenzfall^{82,84} beschreiben würde, nicht erforderlich ist.

Wenn eine Messung der Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität vorliegt, dann erlaubt die Analyse der q -Abhängigkeit eine unabhängige Bestimmung von χ und ξ . Für eine bestimmte Temperatur hängt $1/\Phi_{OZ}$ linear von q^2 ab. In der Auftragung, bekannt als OZ-Plot, ist $1/\chi$ der Schnittpunkt mit der y-Achse und ξ^2/χ die Steigung. Man muss dabei erwähnen, dass der OZ-Plot keine Annahme über die Temperaturabhängigkeit von ξ und χ enthält.

Im Allgemeinen wird die Temperaturabhängigkeit von χ und ξ durch ein asymptotisches Skalengesetz beschrieben. Dieses Gesetz hängt von der Natur des kritischen Punktes ab.

Dadurch müssen bei Temperaturen, die weit entfernt von der kritischen sind, Skalenkorrekturen berücksichtigt werden.^{85,86} Mit der Berücksichtigung dieser sogenannten Wegner-Korrekturen ergibt sich für χ und ξ :

$$\chi = \chi_0 \cdot \varepsilon^{-\gamma} \cdot (1 + \chi_1 \cdot \varepsilon^\Delta + \chi_2 \cdot \varepsilon^{2\Delta} + \dots) \quad (5.1.8)$$

bzw.

$$\xi = \xi_0 \cdot \varepsilon^{-\nu} \cdot (1 + \xi_1 \cdot \varepsilon^\Delta + \xi_2 \cdot \varepsilon^{2\Delta} + \dots),$$

(5.1.9)

wobei $\gamma = (2 - \eta) \cdot \nu$ und $\eta = 0.032$ der Fisher-Exponent ist. Die reduzierte Temperatur wird durch $\varepsilon = (T_c - T)/T_c$ ausgedrückt. Die universell gültigen Werte der Exponenten sind: $\gamma = 1.24$, $\nu = 0.63$ und $\Delta = 0.51$.^{85,86} Die Amplituden sind nicht universell, sondern systemabhängig. Sie sind jedoch nicht unabhängig voneinander. Die Theorie sagt voraus, dass zwischen diesen Amplituden eine universelle Beziehung besteht. Die Zweiskalen-Universalität verbindet ξ_0 und χ_0 mit der Amplitude B der Koexistenzkurve:

$$r = \xi_0 \left(\frac{B^2}{4k_B T_c \chi_0} \right)^{1/3}. \quad (5.1.10)$$

Für die Universalkonstante r wurden durch die Theorie mit Hilfe von zwei verschiedenen Methoden folgende Werte vorhergesagt: 0.65 aus der Serienentwicklung und 0.67 aus der Renormierungsgruppentheorie.⁸⁷ Um die Gültigkeit der Gl. (5.1.10) zu untersuchen, drückt man die Amplitude χ_0 durch die Trübung [Gl. (5.1.7)] aus. Dies ist notwendig, da die Amplitude des gestreuten Lichtes von apparativen Eigenschaften (wie z.B. dem Streuvolumen) abhängig ist. Man erhält dadurch:⁸⁸

$$r = \xi_0 \left(\frac{B_n^2 \pi^3}{\tau_0 \lambda^4} \right)^{1/3}. \quad (5.1.11)$$

Mit B_n bezeichnet man die Amplitude der Koexistenzkurve mit $(n - n_c)/n_c$ als Ordnungsparameter. n_c ist der Brechungsindex am kritischen Punkt. Für die Wegner-Koeffizienten gelten ebenfalls universelle Amplitudenverhältnisse der Form $\xi_1 = 0.65 \cdot \chi_1$ und $\xi_2 = 1.1 \cdot \chi_2$ (Lit. 89). Es ist allgemein bekannt, dass die Wegner-Entwicklungen aus Gl. (5.1.8) und (5.1.9) nicht konvergieren, so dass bei einem Crossover von Ising- zu Mean-Field-Verhalten⁹ eine sogenannte Crossover-Theorie benutzt werden müsste. Da die vorliegenden Experimente die Crossover-Region nicht erreichen, wird diese Methode hier nicht angewandt.

5.1.1.2 Mehrfachstreuung

Um aus der Intensität des gestreuten Lichtes die OZ-Funktion bestimmen zu können, werden die Rohdaten für die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens korrigiert. Bei Annäherung an die kritische Temperatur kann man in der doppeltlogarithmischen Auftragung der Daten zuerst einen Anstieg und dann später einen Abfall beobachten. Der Abfall erfolgt in der Region, in der die OZ-Funktion wegen der Korrelationslänge einen konstanten Wert erreicht. Dieses Verhalten kann man in Abb. 5.1.1 beobachten. Hier sind die Daten für die kritische Probe der 16.5 Massen% Serie, für einen Winkel von 60° dargestellt. Der erwähnte Abfall ist vor allem das Resultat der Trübungsverluste, das sind die Streuverluste, die auf dem Weg des Laserstrahls erfolgen. Mit der Korrektur für Trübungsverluste erhält man aber noch immer keine befriedigenden Ergebnisse. Bei reduzierten Temperaturen $\varepsilon < 0.003$ kann man systematische Abweichungen von der OZ-Funktion beobachten. Während die OZ-Funktion einen kleinen Abfall in der Nähe der kritischen Temperatur erlaubt, kann man sehen, dass die für die Trübung korrigierten Daten ansteigen (siehe Abb. 5.1.1). Durch die Analyse dieser Daten mit Hilfe der OZ-Theorie erhält man zu kleine Werte für den Exponenten ν der Korrelationslänge. Diese würden zu einer falschen Interpretation der Ergebnisse führen. Dadurch könnte man z.B. fälschlicher Weise auf Mean-Field kritisches Verhalten schließen. Die Tatsache, dass der Anstieg in einer Region mit einer hohen Trübung erscheint, deutet darauf hin, dass es ein Resultat der Mehrfachstreuung ist. Aus diesem Grund müssen die Daten entsprechend der Mehrfachstreuung korrigiert werden.

Das Problem der Mehrfachstreuung ist hinreichend bekannt auf dem Gebiet der Lichtstreuung. Es gibt verschiedene experimentelle und theoretische Methoden zur Bestimmung der Mehrfachstreuung. In dieser Arbeit wird eine theoretische und eine experimentelle Methode verwendet. Das Ziel dabei ist, dass man für die Auswertung nur den Anteil des einfach gestreuten Lichtes von der Gesamtstreuintensität erhält.

Im Laufe der Zeit wurden eine Reihe von Theorien der Mehrfachstreuung entwickelt.⁹⁰⁻⁹² Mit analytischen Theorien kann aber nur die Doppelstreuung berechnet werden. Von Bailey und Cannell⁹³ wurde eine vergleichsweise einfache Monte Carlo Simulation entwickelt. Diese Methode hat den Vorteil, dass Streuprozesse beliebiger Ordnung berücksichtigt werden. Außerdem ist es auch möglich, auch die Geometrie der Streuküvette in die Simulation mit einzubeziehen. In diesem Simulationsexperiment werden Photonen in die Probe injiziert und es werden die Streuvorgänge bei deren Weg durch die Probe aufgezeichnet. Die

Eingabeparameter der Simulation sind die Trübung und die Korrelationslänge. Letztere bestimmt die Winkelabhängigkeit der Streuintensität, die von der OZ-Theorie beschrieben wird. Die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Streuprozessen wird durch den Kehrwert der Trübung vorgegeben. Die Eingabeparameter τ und ξ der Simulation können aus unabhängigen Trübungsmessungen gewonnen werden, da auch die Korrelationslänge anhand dieser Messungen bestimmt werden kann. Das Ergebnis der Simulation ist eine Liste mit der Anzahl der Photonen, die einmal, zweimal usw. in die verschiedene Raumwinkel gestreut wurden. Die Einfachstreuintensität erhält man am Ende durch Multiplikation der gemessenen Intensität mit $R = I_s/I_t$, dem Verhältnis der einmal gestreuten Photonen zu der Gesamtanzahl der Photonen, die in eine bestimmte Raumrichtung gestreut wurden (siehe Abb. 5.1.1).

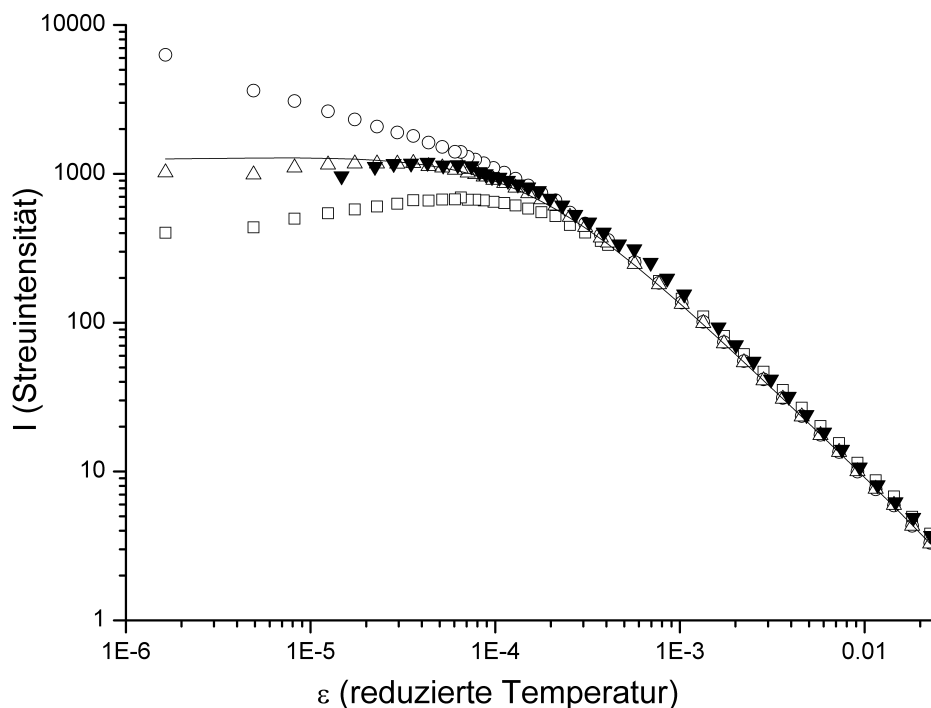


Abb. 5.1.1 Lichtstreuintensität der kritischen Probe mit 16.5 Massen% Salz, beim Streuwinkel von 60° . Die Gesamtstreuintensität (\square) ist für die Trübungsverluste (\circ) und für die Mehrfachstreuung korrigiert worden. Bei der Mehrfachstreuungskorrektur wurden die Ergebnisse aus der Monte-Carlo Simulation (\triangle) bzw. die normierte Amplituden der 3D-Kreuzkorrelationsfunktion (\blacktriangledown) verwendet. Die durchgezogene Linie ist der beste Fit mit der Ornstein-Zernike-Funktion. Dabei wurden für die Suszeptibilität χ zwei Wegner-Korrekturen benutzt.

Als Alternative zur Simulation dienen experimentelle Methoden, durch die $R = I_s/I_t$ bestimmt werden kann. Es wurden eine Reihe von Methoden entwickelt, die auf dem Prinzip der Kreuzkorrelation basieren.⁹² Hier wird die sogenannte 3D-Kreuzkorrelationstechnik angewendet.⁹⁴⁻⁹⁶ Mit dieser Methode wird die Korrelation der Photonen aus zwei unterschiedlichen, gleichzeitig laufenden Streuexperimenten bestimmt. Die Experimente werden an derselben Probe durchgeführt. Das Streuvolumen und der Streuvektor sind

identisch. Der einzige Unterschied zwischen den zwei Experimenten ist die Richtung der Streuebene. Nur das einfach gestreute Licht ist korreliert, das heißt es wird in beiden Streuexperimenten registriert. Nur dieses trägt daher zur Kreuzkorrelationsfunktion bei. Die Entwicklung der Kreuzkorrelationstechnik war nur durch die Verfügbarkeit der Mono-Mode-Fasern möglich. Diese optischen Fasern ermöglichen es, dass die Amplituden der Autokorrelationsfunktionen aus konventioneller Lichtstreuung sehr nahe bei einem Wert von 1 liegen.⁹⁵ Der Korrekturfaktor der Mehrfachstreuung (R) ist die Amplitude der Kreuzkorrelationsfunktion, normiert mit der Amplitude einer fast klaren Lösung (Transmission > 99 %). In Abb. 5.1.1 sind auch die Einfachstreuintensitätsdaten zu sehen, die durch die Korrektur mit der Amplitude der 3D-Kreuzkorrelationfunktion erhalten wurden. In Abb. 5.1.2 werden die Verhältnisse des einfach gestreuten Lichtes zu der Gesamtstreuung (R), die durch die Simulation und die 3D-Kreuzkorrelationstechnik erhalten wurden, miteinander verglichen. Dieser Vergleich gilt für dieselbe Probe und für denselben Winkel wie in Abb. 5.1.1. Man kann sehen, dass die Ergebnisse der beiden Methoden sehr gut übereinstimmen.

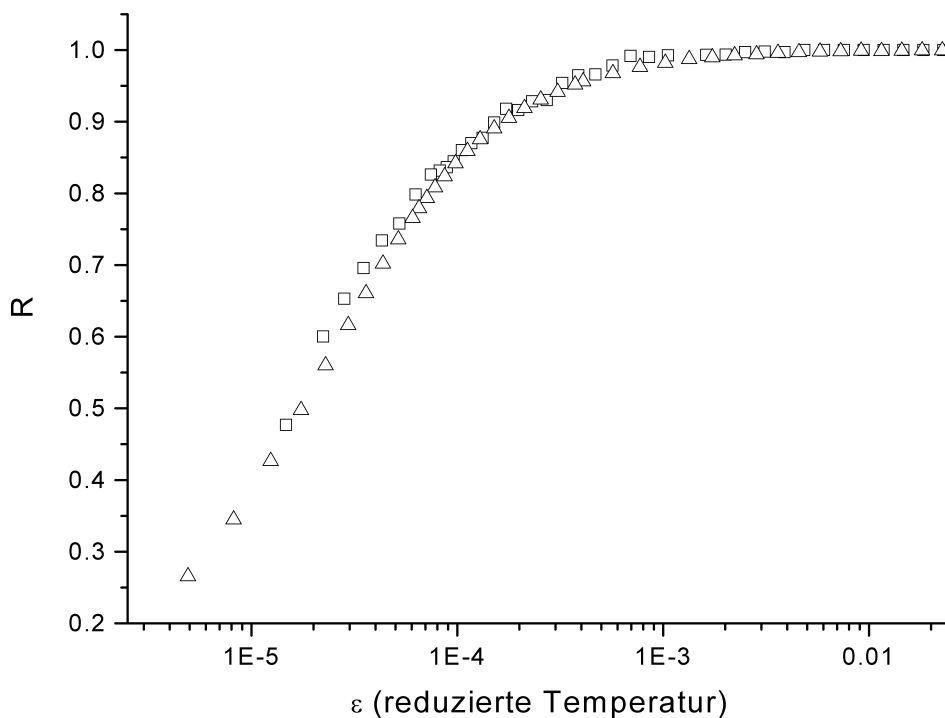


Abb. 5.1.2 Verhältnis des einfach gestreuten Lichtes zur Gesamtstreuung (die Probe und der Streuwinkel sind identisch mit denen aus Abb. 5.1.1); die Resultate der 3D-Kreuzkorrelationsfunktion (\square) werden mit denen aus der Monte-Carlo Simulation (\triangle) verglichen.

Wenn man das Verhalten der Kurven aus Abb. 5.1.1 analysiert, kann man sehen, dass sie im Bereich weit entfernt von der kritischen Temperatur eine gerade Linie bilden und aufeinander liegen. In dieser Region sind keine Trübungs- und Mehrfachstreuungskorrekturen erforderlich. Die Lichtstreuintensität wird durch die osmotische Suszeptibilität bestimmt und hängt nicht von der Korrelationslänge ab. Bei dem hier untersuchten System ist nur die Region in der Nähe der kritischen Temperatur von Mehrfachstreuungskorrekturen betroffen. In diesem Bereich hat die Korrelationslänge einen Einfluss auf die OZ-Funktion. Um ohne Mehrfachstreuungskorrekturen die Korrelationslänge bestimmen zu können, müsste ein Bereich existieren, in dem keine Mehrfachstreuungskorrekturen erforderlich sind und die Korrelationslänge dennoch die OZ-Funktion beeinflusst. Bei dem hier untersuchten System existiert solch eine Region leider nicht.

5.1.2 Probenzubereitung, experimenteller Aufbau und Messmethode

5.1.2.1 Herstellung der kritischen Proben für die Lichtstreuungen

Es wurde eine Serie von kritischen Proben des ternären Systems 3MP/Wasser/NaBr mit dem Salzgehalt von 10, 14, 16, 16.5 und 17 Massen% NaBr hergestellt. Die Proben wurden genau so angefertigt, wie schon im Kapitel 2.2 beschrieben. Für die Lichtstreuuntersuchungen wurden allerdings zylindrische Küvetten aus optischem Präzisionsglas (Hellma) verwendet. Die Küvetten wurden ausgewählt, da Kratzer oder Defekte im Glas die Lichtstreuungen stören. Für die Lichtstreuuntersuchungen ist Staubfreiheit der Proben Voraussetzung. Aus diesem Grund wurden die Lösungen vor dem Einfüllen in die Küvetten mit Hilfe eines Filters (0.45 μm), welcher an einer Spritze befestigt war, filtriert. Nach der Herstellung wurden die Proben entmischt und es wurde nach dem „equal volume criterion“ geprüft, ob sie die kritische Zusammensetzung hatten.

5.1.2.2 Beschreibung der Apparaturen und der Temperaturregelung

Die statischen und dynamischen Lichtstreuuntersuchungen der kritischen Lösungen wurden an den beiden Apparaturen, die in der Arbeitsgruppe vorhanden sind, durchgeführt. Da die Apparaturen grundsätzlich fast dieselben Komponenten enthalten und nach dem selben Prinzip aufgebaut sind, wird im weiteren nur die 3D-Kreuzkorrelationsapparatur ausführlich beschrieben. Die Unterschiede der Einstrahlapparatur werden dann erläutert.

5.1.2.2.1 Die Kreuzkorrelationsapparatur

Der schematische Aufbau der Kreuzkorrelationsapparatur ist in Abb. 5.1.3 dargestellt. Als Laserlichtquelle diente ein 10 mW starker He-Ne Laser (L) mit der Wellenlänge von 632.8 nm. Das Laserlicht durchquerte zuerst ein Glan-Thomson Prisma (GT1), das zur Abschwächung der Intensität des Strahles diente. Ein zweites, darauffolgendes Glan-Thomson-Prisma (GT2) legte die Polarisationsrichtung des Laserstrahles senkrecht zur Tischebene fest. Ein Raumfilter, gebildet aus einer 60 mm Linse (L1), einer 0.2 mm Blende (B) und einer zweiten 60 mm Linse (L2) diente zur Beseitigung der störenden Reflexe, die von dem Glan-Thomson Prisma verursacht wurden. Es folgten zwei Spiegel (S1 und S2), die den Strahl um je 90° ablenkten. Ein Strahlenteiler (ST1) teilte den Hauptstrahl so auf, dass ein sehr kleiner Anteil davon an die Photodiode (PD1) abgelenkt wurde. Die Information von der Diode gelangt über einen Verstärker zu dem Steuercomputer (PC), wo es als Maß des einfallenden Laserstrahles verarbeitet wurde. Der Hauptteil des Laserstrahles passierte den Strahlenteiler (ST1). Ein Strahlenteilerwürfel (ST2) teilte dann den Strahl in zwei Teile. Der vertikale Strahlenteil wurde von einem Spiegel (S3) um 90° abgelenkt, so dass es nachher die gleiche Richtung wie der horizontale Teil hatte. Die sich so ergebenden zwei Strahlen waren parallel und hatten ein Intensitätsverhältnis von $r = 0.92$. Der Abstand zwischen ihnen betrug 7.0 ± 0.3 mm. Durch eine achromatische Linse (L3) mit der Brennweite von 160 mm wurden dann die Strahlen in die Mitte der Probe (P) fokussiert, wo sie sich kreuzten. Die Probe befand sich in der Mitte des Wasserbades, das von einem Isolierzylinder umhüllt war. Der äußere Mantel dieses Zylinders bestand aus Polyoxymethylen. In der Innenwand befand sich eine Kupferwendel, die mit einem Thermostaten (Lauda KP 20-D) verbunden war. Dadurch konnte der Innenraum des Zylinders auf eine Temperatur, die 2.00 ± 0.01 K unter der Solltemperatur lag, vortemperiert werden. Damit die Wärme effizient an das Wasserbad weitergegeben werden konnte, bestand die innere Wand des Zylinders aus einem Kupferblech, das mit der Kupferwendel im Kontakt war. In der Höhe der Streuebene war eine 30 mm hohe Öffnung, so dass die Strahlen das Wasserbad passieren konnten und die Detektion der Streuung möglich war.

Als Wasserbad (WB) wurde ein Glaszylinder mit dem äußeren Durchmesser von 80.20 ± 0.15 mm und einer Wanddicke von 2.44 ± 0.07 mm verwendet. Im Bereich der Streuebene bestand der Glaszylinder aus einem speziell polierten optischem Ring (Spezialanfertigung der Firma Hellma), der in den Rest des Zylinders eingeklebt war. Da im Streumedium kein Staub vorhanden sein darf, war der Zylinder mit Wasser gefüllt, das zuvor durch Millipore-Filter

gereinigt wurde. Im Wasserbad befand sich eine Heizleiterwendel mit einem Metallmantel für die elektrische Heizung des Wassers. Das obere Ende des Zylinders wurde mit einem Deckel aus Polyoxymethylen isoliert. In diesem Deckel waren zwei Öffnungen geschnitten. Eine davon diente der Probenhalterung, und die andere war für den Temperaturfühler gedacht. Die Probenhalterung war an einem horizontalen Arm oberhalb der Messzelle befestigt. Die Temperatur im Inneren des Wasserbades wurde mit einem kalibrierten Thermistor gemessen. Der Widerstand des Thermistors wurde von einem Multimeter (Hewlett Packard 34401A) gelesen und an den Steuerrechner weitergegeben. Die gute Homogenisierung der Badflüssigkeit wurde durch einen Magnetrührer erreicht, der von einem Magnetrührer unterhalb der Messzelle betrieben wurde. Die Stabilität der Temperatur betrug ± 1 mK.

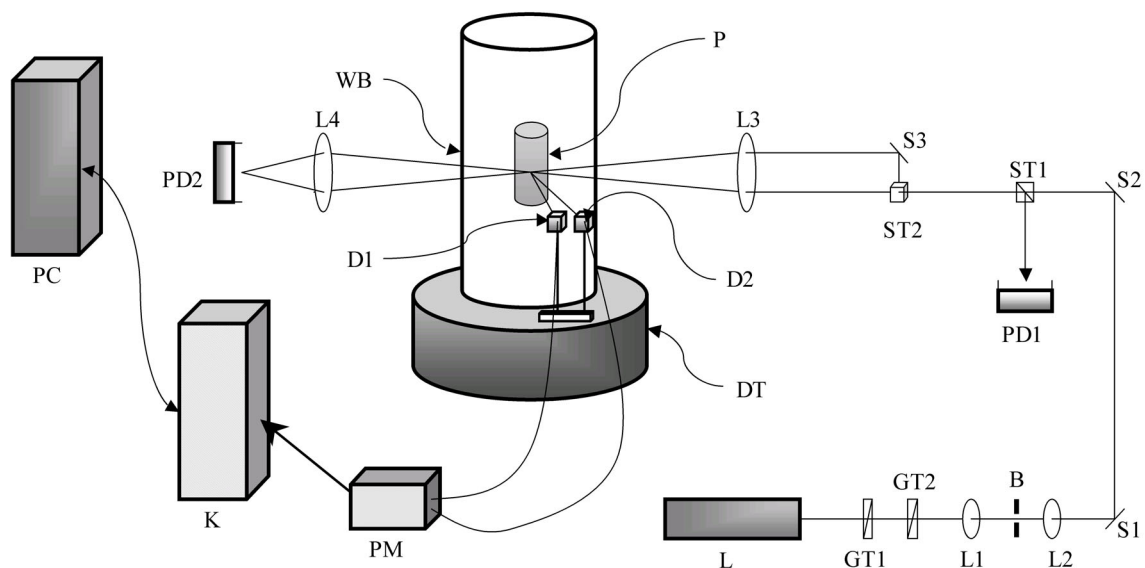


Abb. 5.1.3 Schematische Darstellung der 3D-Kreuzkorrelationsapparatur. L: Laser; GT1 und GT2: Glan-Thomson Prismen; L1, L2, L3 und L4: Linsen; S1, S2 und S3: Spiegel; ST1: Strahlenteiler; ST2: Strahlenteilerwürfel; PD1 und PD2: Photodioden; DT: Drehtisch; D1 und D2: Detektoren; WB: Wasserbad; P: Probe; PM: Photomultiplier; K: Korrelatorrechner; PC: Steuercomputer.

Nach dem Austritt aus dem Wasserbad trafen die Strahlen auf eine Linse (L4), die sie auf die zweite Photodiode (PD2) fokussierte. PD2 war über einen Verstärker mit dem Steuerrechner verbunden und lieferte Informationen über die Stärke des transmittierten Lichtes. Durch das Verhältnis der Lichtstärken, die von PD1 und PD2 geliefert wurden, konnte die Transmission der Proben ermittelt werden.

Die Streuung der Proben wurde von zwei Detektoren (D1 und D2) in der jeweiligen Streuebene erfasst. Durch das offene Ende der Mono-Mode-Glasfasern mit einer Wellenlänge von 633 nm drang das gestreute Licht ein und wurde an einen Photomultiplier (PM) (Single-Dual ALV/SO-SIDP) weitergeleitet. Dieser gab entsprechende elektrische Signale an den Korrelator (ALV-5000) (K) weiter, wo dann die Informationen verarbeitet und die Auto- bzw.

Kreuzkorrelationsfunktion berechnet wurden. Die Detektoren befanden sich auf dem Arm eines Drehtisches (DT) (Newport 496), der vom Steuercomputer aus betrieben wurde. Dadurch konnte die Streuung bei unterschiedlichen Winkeln gemessen werden. Während jeder Messung wurde auch die Pulsrate bestimmt (je Messung 512 zeitgemittelte Werte).

Mit der beschriebenen Apparatur war es möglich, Messungen im Temperaturbereich von 15 - 60 °C durchzuführen. Bei niedrigeren Temperaturen kondensiert das Wasser an den Wänden des Wasserbades. Über 60 °C besteht die Gefahr, dass die Klebung des Wasserbadringes zerstört wird. Bei hohen Temperaturen verhindert außerdem die Verdampfung des Wassers aus dem Bad eine stabile Messung.

Der Aufbau wurde über den Steuercomputer gesteuert. Auf diesem lief unter dem Betriebssystem Linux das in der Arbeitsgruppe geschriebene Softwarepaket Kokos II.

5.1.2.2.2 Die Einstrahlapparatur

Die Einstrahlapparatur unterscheidet sich von der beschriebenen Kreuzkorrelationsapparatur dadurch, dass nur die Streuung in einer Streuebene gemessen wird. Die schematische Darstellung dieser Apparatur ist in Abb. 5.1.4 dargestellt. Die verwendete Lichtquelle war auch in diesem Fall ein He-Ne-Laser mit 632.8 nm, aber mit einer größeren Leistung (22 mW). Die darauffolgenden optischen Elemente bis zum Strahlenteilerwürfel (ST) waren die gleichen und hatten die selben Funktionen wie bei der Kreuzkorrelationsapparatur. Der Strahlenteilerwürfel teilte den Laserstrahl in einem Verhältnis 1:1500 und lenkte den Hauptteil des Laserstrahls direkt zur Küvette. Der größere Anteil des Strahles passierte dann einen Irisblendenverschluss (IB), der über den Steuerrechner geöffnet und geschlossen werden konnte. Zur Fokussierung des Strahles in die Probe und im Wasserbad diente in diesem Fall eine konvexe Linse (L3) mit der Brennweite von 150 mm.

Der Messzylinder hatte im Wesentlichen die selben Komponenten, die bei der Kreuzkorrelationsapparatur beschrieben wurden. Der äußere Durchmesser des Wasserbadglaszylinders war in diesem Fall von 99.3 - 99.4 mm und die Glasdicke betrug 2.80 - 2.95 mm. In der Umhüllung des Wasserbades war nur ein 15 mm Spalt vorhanden, da nur ein einziger Strahl das Bad passieren musste. Der Heiz- und Kühlthermostat war vom Typ Lauda RE 307/E300. Auf dem Deckel des Messzylinders befand sich ein Linearverstärker (Newport Actuator 850 A), der mit der Probenhalterung verbunden war und über den Steuerrechner bedient werden konnte. Dadurch war es möglich die Probe im Wasserbad auf und ab zu bewegen.

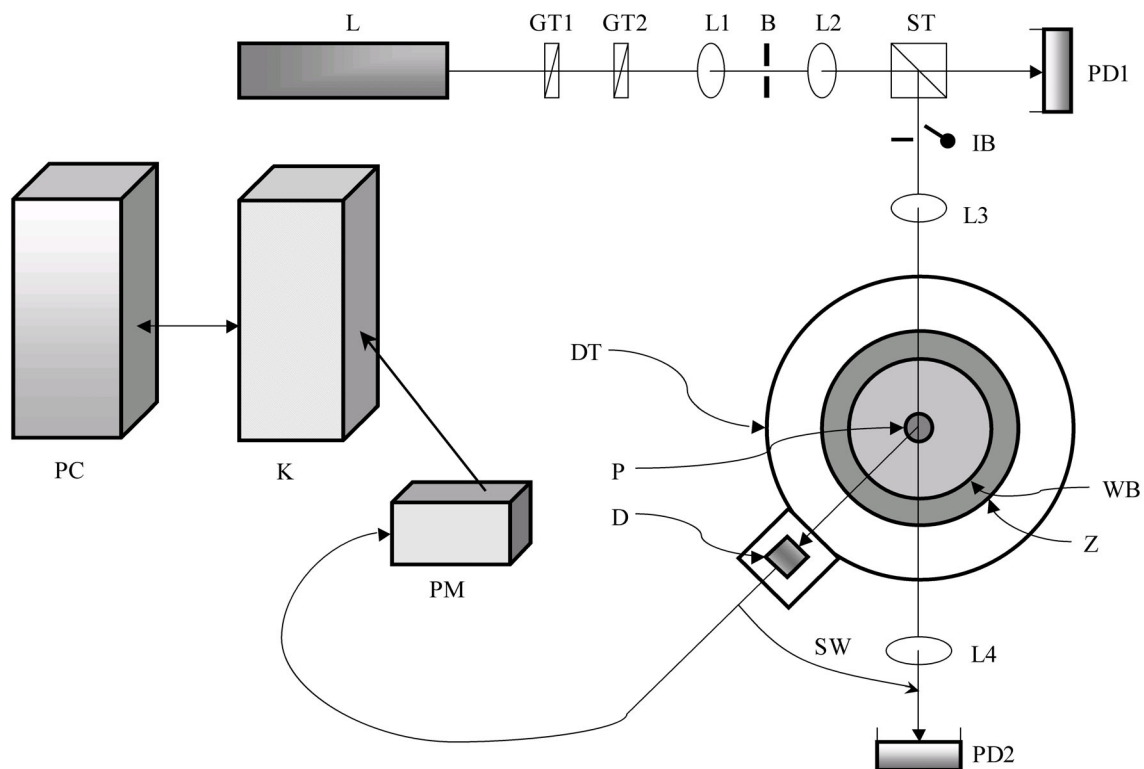


Abb. 5.1.4 Skizze der Einstrahllichtstreuapparatur. L: Laser; GT1 und GT2: Glan-Thomson Prismen; L1, L2, L3 und L4: Linsen; B: Lochblende; ST: Strahlenteilerwürfel; PD1 und PD2: Photodioden; IB: Irisblendenverschluss (Shutter); DT: Drehtisch; D: Detektionsoptik; SW: Streuwinkel θ ; Z: Zelle, die durch den Thermostaten vortemperiert wird; WB: Wasserbad; P: Probe; PM: Photomultiplier; K: Korrelatorrechner; PC: Steuercomputer.

Auf dem Detektorarm des Drehtisches befand sich nur ein Detektor (D), der durch eine Glasfaser mit dem Photomultiplier (Thorn EMI Elektron Tubes Ltd.) verbunden war.

Die Vorteile der Einstrahlapparatur gegenüber der Kreuzkorrelationsapparatur bestanden darin, dass ein Linearversteller vorhanden war, der die Bewegung der Probe auf der Vertikalen ermöglichte und dass der Photomultiplier eine ca. 10 mal höhere Empfindlichkeit hatte. Dadurch konnten auch Proben mit einer sehr geringen Streuung gemessen werden.

5.1.2.3 Beschreibung des Messprinzips

Der erste Schritt vor dem Beginn der Messungen war die Überprüfung der Justage der Apparaturen. Dazu diente eine Latexprobe, die bei verschiedenen Winkeln gemessen wurde.

Da die kritischen Proben eine untere Entmischung hatten, waren sie bei Zimmertemperatur homogene Lösungen. Daher war deren Handhabung nicht so schwierig. Sie mussten lediglich gut homogenisiert werden, bevor sie in die Apparatur eingesetzt wurden.

Um die Stabilität der kritischen Temperatur zu überprüfen, wurde sie vor dem Beginn der Messung mit einer Genauigkeit von $\pm 1\text{mK}$ bestimmt. Am Ende konnte dann die

Verschiebung der kritischen Temperatur ermittelt und bei der Datenverarbeitung berücksichtigt werden.

Bei den Lichtstremessungen war es wichtig, die Intensität des einfallenden Laserstrahles richtig zu wählen. Da die verwendeten Photomultiplier ziemlich empfindlich waren, durfte die Lichtstärke ein gewisses Limit nicht überschreiten. Außerdem musste vermieden werden, dass die Ergebnisse der Messungen durch die „thermische Linse“ verfälscht werden. Die Laserstrahlintensität durfte aber auch nicht zu klein sein, da in diesem Fall die Streuung zu gering gewesen wäre. So wurde der Laserstrahl mit Hilfe eines Glan-Thomson Primas für beide Apparaturen für die Messung aller fünf kritischen Proben auf ~ 1 mW abgedimmt. Die Laserlichtleistung wurde mit einem mobilen Handgerät (Coherent Fieldmaster FM) gemessen. Vor dem Beginn der Messungen mussten die Proben in der Apparatur justiert werden. Es sollte erreicht werden, dass die Küvette perfekt senkrecht zum Laserstrahl(-en) und zum Detektor(-en) steht und dass die Mitte der Probe mit der Mitte des Wasserbades übereinstimmt. Nur so konnte der Detektor(-en) genau den Punkt aus der Mitte der Probe sehen. Bei der Kreuzkorrelationsapparatur mussten sich zusätzlich dazu die Laserstrahlen in der Mitte der Probe kreuzen. Diese Justage erfolgte anhand der Rückreflexe von Küvette und Bad. Diese mussten mit dem Laserstrahl(-en) übereinstimmen. Neben der Achse des Laserstrahles(-en) wurde auch die Detektorachse überprüft. Dazu wurde im Fall der Einstrahlapparatur ein zweiter mobiler Laser an das vom Photomultiplier abgeschraubte Ende der Mono-Mode-Glasfaser angekoppelt. Dadurch wurde die Probe „aus der Sicht des Detektors“ beleuchtet. Bei der Kreuzkorrelationsapparatur wurden für die Justage der Probe entlang der Detektorachse zwei Laser angekoppelt. Für die Überprüfung der Richtigkeit der Justage wurde die Winkelabhängigkeit der Streuintensität bei großen Entfernungen von der kritischen Temperatur getestet. In diesem Bereich sollte die Winkelabhängigkeit der Streuintensität allein durch die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens bestimmt sein. Für die Kreuzkorrelationsapparatur muss daher auch die Amplitude der Kreuzkorrelationsfunktion unabhängig vom Winkel sein.

Die Messung der Probe mit 16.5 Massen% NaBr zur Bestimmung der Inhomogenitätsbeiträge in der Einstrahlapparatur wurde gleich nach der Justage gestartet. Es stellte sich dabei heraus, dass die Inhomogenitäten, die in der Probe am Anfang der Messung vorhanden waren, mit der Zeit (nach 90 Stunden) verschwunden waren. Aus diesem Grund wurden die Messungen zur Bestimmung des kritischen Verhaltens der Proben, sowohl in der Einstrahl- als auch in der Kreuzkorrelationsapparatur, erst nach einer Wartezeit von ungefähr 8 Tagen begonnen.

Während der Messungen wurde der Winkelbereich von 60 - 130° in 10° Schritten vermessen. Ausnahme ist die Messung der Inhomogenitätsbeiträge, die nur zwischen 60 - 90° gemessen wurde. Die Einstellung der Temperaturen während der Messungen benötigte ca. 30 Min. Die Messung bei einem Streuwinkel dauerte im Falle der Einstrahlapparatur 10 Min. Diese Zeit war für die Bestimmung der Autokorrelationsfunktion erforderlich. Bei der Kreuzkorrelationsapparatur wurde nach der Auto- zusätzlich dazu auch die Kreuzkorrelationsfunktion ermittelt. Da deren Amplitude bei Temperaturen in der Nähe der kritischen Temperatur sehr klein wurde (ca. 0.02), war eine Messdauer von 20 Min. erforderlich. Wegen der winkelabhängigen Messungen blieben die Proben in der Einstrahlapparatur ~ 2 Stunden und in der Kreuzkorrelationsapparatur ~ 6 Stunden bei derselben Temperatur. Die gesamte Messung einer kritischen Probe dauerte bei der Einstrahlapparatur 8 - 9 und bei der Kreuzkorrelationsapparatur ~ 12 Tage. Nach Beendigung der Messungen wurde eine Verschiebung der kritischen Temperatur von durchschnittlich $1 \cdot 10^{-8}$ K/s zu höheren Temperaturen ermittelt.

5.1.3 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung

5.1.3.1 Inhomogenitätsbeiträge

Die Hypothese eines trikritischen Punktes, die von Jacob *et al.* aufgestellt wurde, stützte sich auf Veränderungen der Steigung, die in der doppeltlogarithmischen Auftragung der Streuintensität gegen die reduzierte Temperatur $\varepsilon = (T_c - T)/T_c$ zu beobachten waren. Dabei wurde vermutet, dass ein Übergang von Ising- zu Mean-Field-Kritikalität stattfindet.³⁶⁻³⁸ Vorversuche zu dieser Arbeit deuteten im Bereich von $\varepsilon = 10^{-3}$ und $\varepsilon = 10^{-2}$ auf eine ähnliche Veränderung in der Steigung der Kurve hin. Diese war aber nicht so ausgeprägt wie bei Jacob *et al.*. Im Prinzip könnten diese Veränderungen zahlreiche Gründe haben (ein Background könnte z.B. solche Änderungen bewirken⁹⁸). Staubkörner, Luftblasen oder andere Inhomogenitäten, die z.B. durch Temperatur-⁹⁹ oder Scherungseffekte¹⁰⁰ entstehen, könnten einen Background verursachen, der dann später zu falschen Ergebnissen führt.

Um die Situation zu klären wurde die Streuung der Proben bei Temperaturen weit unter der kritischen Temperatur ausführlicher untersucht. Die Mischung mit 16.5 Massen% Salz wurde bei der Temperatur von 298.536 K (liegt 7 K unterhalb der Entmischungstemperatur) als Funktion von Zeit und Streuwinkel untersucht. In Abb. 5.1.5a ist die Abnahme der Streuintensität mit der Zeit zu sehen. Die in Abb. 5.1.5b dargestellte Winkelabhängigkeit der

Streuintensität ist unmittelbar nach Beginn der Messungen sehr unregelmäßig. Nach einer gewissen Zeit konnte eine größere Streuung bei kleineren Winkeln beobachtet werden. Bei dem letzten Durchlauf der Messungen (nach 90 Stunden) ist die Background-Streuung verschwunden, so dass keine Winkelabhängigkeit der Streuintensität mehr zu sehen war.

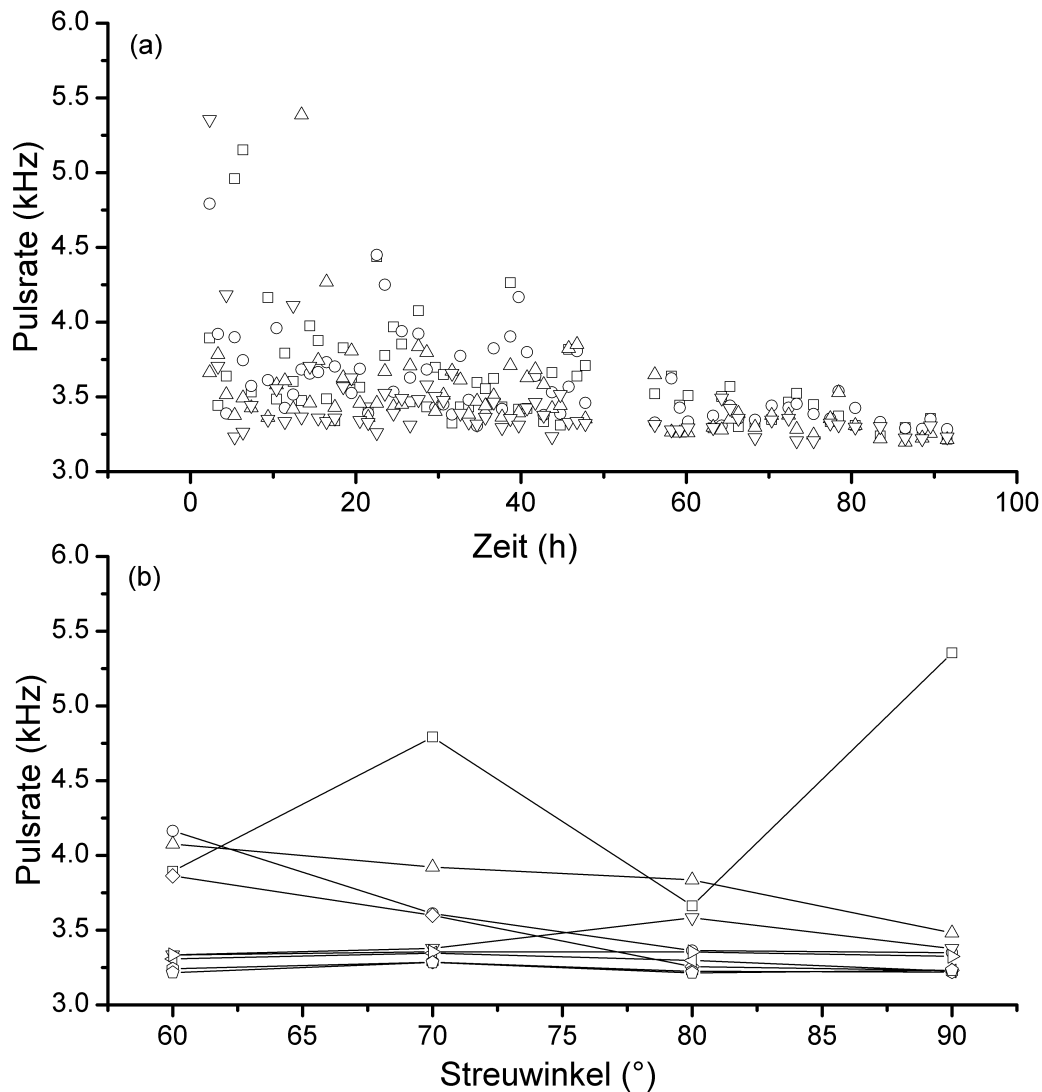


Abb. 5.1.5 Die zeit- (a) und winkelabhängige (b) Änderung der Background-Streuung der kritischen Probe mit 16.5 Massen% NaBr, bei verschiedenen Winkeln [60° (□), 70° (○), 80° (△) und 90° (▽)] bzw. Wartezeiten [2.5 h (□), 10 h (○), 28 h (△), 43 h (▽), 58 h (◇), 69 h (◁), 78 h (▷), 89 h (◊) und 92 h (◊)].

Die Inhomogenitäten wirken sich auch auf die Autokorrelationsfunktion aus. Bei der in Abb. 5.1.6 dargestellten Korrelationsfunktion kann man am Anfang zwei gut unterscheidbare Relaxationsprozesse beobachten. Der schnellere Prozess (mit einer Korrelationszeit von 0.13 ms) bleibt zeitlich gesehen unverändert, während der langsamere Prozess (mit einer Korrelationszeit von 86.7 ms) mit der Zeit abnimmt und am Ende sogar verschwindet. Mit

Hilfe der Stokes-Einstein-Relation lässt sich abschätzen, dass den zwei Prozessen „Teilchen“ mit einem Durchmesser von 4.72 nm bzw. 3.12 μm Mikrometer entsprechen würden. Man kann ausschließen, dass Staub oder Luftblasen die Ursache der Inhomogenitäten gewesen waren, da die Proben durch eine „pump and freeze“ Prozedur entgast und mit Hilfe von 0.45 μm Filtern filtriert wurden. Es liegt nicht im Sinne dieser Arbeit die Natur und die Herkunft der Inhomogenitäten aufzuklären. Es war hinreichend zu zeigen, dass die Inhomogenitäten Eigenschaften eines Nichtgleichgewichtszustandes haben. Um die Beiträge dieser Eigenschaften zu vermeiden wurden die Proben vor dem Messungsstart 8 Tage lang im Thermostat der Lichtstreuapparatur gehalten.

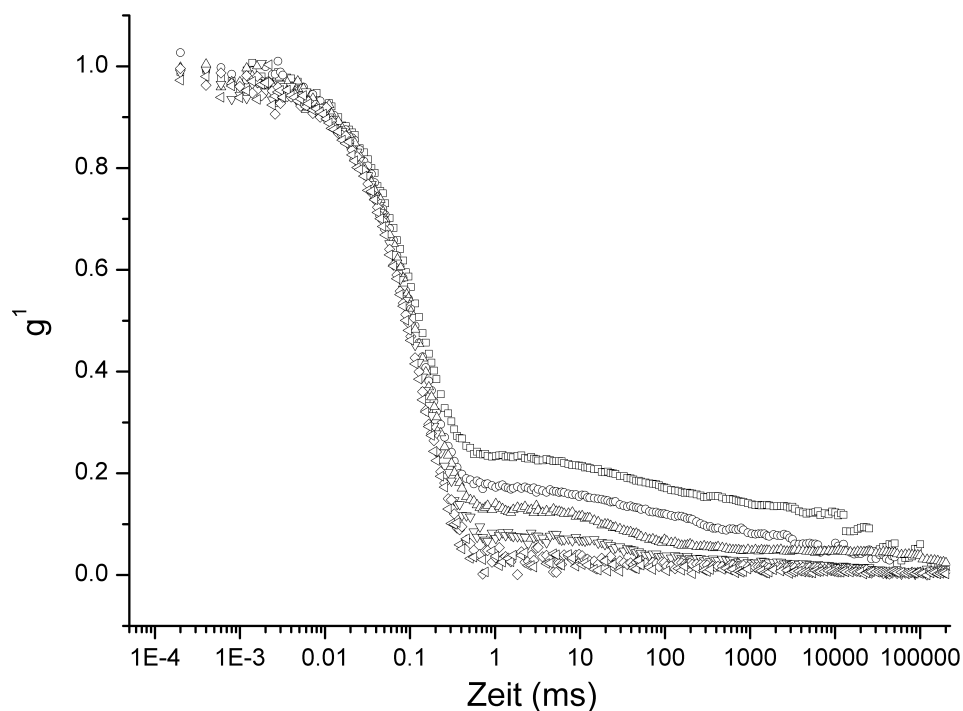


Abb. 5.1.6 Änderung der Autokorrelationsfunktion mit der Wartezeit [2.5 h (\square), 8 h (\circ), 20 h (\triangle), 27 h (∇), 63 h (\diamond) and 90 h (\triangleleft)] für die kritische Probe mit 16.5 Massen% NaBr, bei einem Streuwinkel von 60° . Die Amplitude des langsamen Prozesses nimmt mit der Zeit ab.

5.1.3.2 Die Lichtstreuexperimente

Es wurden Lichtstreuuntersuchungen an den kritischen Proben der unterschiedlichen NaBr-Konzentrationen des ternären Systems $\text{H}_2\text{O}/3\text{MP}/\text{NaBr}$ als Funktion des Streuwinkels und der Temperatur durchgeführt. Die untersuchten kritischen Mischungen sind im Bereich der von Jacob *et al.*³⁶⁻³⁸ untersuchten Konzentrationen. Für die gleichen kritischen Konzentrationen

wurden die schon im Kapitel 4 berichteten Brechungsindexmessungen durchgeführt. Während in der Arbeit von Jacob *et al.* nur Messungen bei einer Streugeometrie von 90° durchgeführt wurden, wird in der vorliegenden Arbeit der Winkelbereich von $60\text{-}130^\circ$ analysiert. Die Messungen betreffen die homogene Phase, und die Annäherung an die kritische Temperatur erfolgt von kleinen Temperaturen zum unteren Entmischungspunkt.

Die Transmission wurde gemessen und mit Hilfe der Ford-Puglielli Formel⁸¹ analysiert. Für die Analyse wurden Ising kritische Exponenten vorausgesetzt. Die sich so ergebenden Parameter dienten als Eingabeparameter der Monte-Carlo-Simulation des Streuprozesses (siehe Tabelle 5.1.1). Aus der Simulation erhielt man das Verhältnis R des einfach gestreuten Lichtes I_s zu der Gesamtstreuung I_t . Daraus konnte anschließend $I_s = R \cdot I_t$ berechnet werden. Durch diese Methode konnte bei allen Proben und Streuwinkeln die Mehrfachstreuung eliminiert werden.

Tabelle 5.1.1 Parameter der Trübung für die fünf untersuchten kritischen Proben. Sie wurden aus dem Fit der Temperaturabhängigkeit der Transmission unter der Annahme von Ising kritischem Verhalten gewonnen. Die Parameter dienen als Eingabedaten für die Monte Carlo-Simulation der Streuprozesse aus der Probe.

Massen% NaBr	ξ_0/nm	$\tau_0 \cdot 10^{-5}/\text{cm}^{-1}$
10	0.504 ± 0.014	1.67 ± 0.04
14	0.397 ± 0.003	1.23 ± 0.01
16	0.319 ± 0.009	0.93 ± 0.04
16.5	0.389 ± 0.006	1.11 ± 0.03
17	0.377 ± 0.008	1.16 ± 0.04

Bei der Korrektur der Streuintensität der Mischung mit 16.5 Massen% Salz für Mehrfachstreuungsbeiträge wurde auch die 3D-Kreuzkorrelationstechnik angewandt.^{94,96} Hier ist die normierte Amplitude der Kreuzkorrelationsfunktion zu R proportional, so dass dementsprechend I_s ermittelt werden kann. Wegen der kleinen Amplitude der Kreuzkorrelationsfunktion muss bei der Verwendung der 3D-Kreuzkorrelationstechnik die Messzeit viel länger sein. Aus diesem Grund wurde diese Methode nur bei einer einzigen Lösung angewandt. Die kritische Probe der 16.5 Massen% NaBr Reihe wurde ausgewählt, da für diese Salzkonzentration Mean-Field kritisches Verhalten berichtet wurde.

Wegen der großen Menge an Daten werden in Tabelle 5.1.2 nur die Daten der 16.5 Massen% NaBr Serie bei dem Winkel von 60° angegeben, sowie die Korrekturen mit der experimentellen und der Simulationsmethode. In der Tabelle sind zu finden: die reduzierte Temperatur ε , die winkelkorrigierte Pulsrate, die Trübung τ , die Gesamtstreuintensität I_t , das Verhältnis der Einfachstreuung zur Mehrfachstreuung $R = I_s/I_t$ und die Einfachstreuintensität I_s . Die Intensitäten I_t und I_s sind bereits für Trübungsverluste korrigiert worden. Die

reduzierten Temperaturen wurden für die Verschiebung der kritischen Temperatur korrigiert. Die Verschiebung betrug $\sim 10^{-8}$ K/s zu höheren Temperaturen. Es wurde angenommen, dass die Verschiebung linear von der Zeit abhängt. Die Daten aus der Tabelle 5.1.2 sind in Abb. 5.1.1 und 5.1.2 dargestellt. Sie wurden bereits im Kapitel 5.1.1.2 besprochen.

Tabelle 5.1.2 Basisdaten für die Analyse der Streuintensität der kritischen Probe mit 16.5 Massen% NaBr bei einem Streuwinkel von 60° . In der Tabelle sind enthalten: die reduzierte Temperatur ε , die gemessene, für die Winkelabhängigkeit korrigierte Pulsrate; die Trübung τ , die Gesamtstreuintensität I_t ; die Einfachstreuintensität I_s und das zur Abschätzung von I_s benötigte Verhältnis R , das aus den Simulationsdaten und mit Hilfe der 3D-Kreuzkorrelationsmethode erhalten wurde.

Daten korrigiert mit der Monte-Carlo-Simulation						Daten korrigiert mit der 3D-Kreuzkorrelationstechnik					
ε	Pulsrate/ kHz	Trübung/ cm ⁻¹	I_t /kHz	R	I_s /kHz	ε	Pulsrate/ kHz	Trübung/ cm ⁻¹	I_t /kHz	R	I_s /kHz
0.0226793	3.82	0.0025	3.32	0.9882	3.28	0.02294	3.68	0.0069	3.70	1.0000	3.70
0.0180961	4.97	0.0033	4.31	1.0015	4.32	0.0183611	4.86	0.0104	4.90	1.0000	4.90
0.0144296	6.8	0.0044	5.91	1.0072	5.95	0.0146959	6.16	0.0172	6.24	1.0000	6.24
0.0114963	8.72	0.0059	7.59	1.0077	7.65	0.0117653	8.01	0.0159	8.11	1.0000	8.11
0.0091497	11.45	0.0078	9.97	1.0050	10.02	0.0094195	10.54	0.0162	10.68	1.0000	10.68
0.0072726	15.49	0.0104	13.52	1.0007	13.53	0.0075439	13.85	0.0173	14.04	1.0000	14.04
0.0057706	20.15	0.0138	17.64	0.9958	17.57	0.0060432	18.03	0.0189	18.30	1.0000	18.30
0.0045691	26.87	0.0184	23.61	0.9913	23.40	0.0048429	23.59	0.0243	24.04	1.0000	24.04
0.003608	35.33	0.0246	31.19	0.9876	30.80	0.0038831	31.08	0.0294	31.80	1.0027	31.89
0.002839	46.79	0.0328	41.57	0.9849	40.94	0.003116	40.25	0.0385	41.48	1.0036	41.63
0.0022238	61.45	0.0440	55.07	0.9832	54.15	0.0025018	52.61	0.0488	54.65	1.0029	54.80
0.0017318	81.44	0.0590	73.86	0.9823	72.55	0.0020112	67.50	0.0623	70.87	0.9991	70.80
0.001338	109.88	0.0796	101.26	0.9816	99.39	0.0016187	87.67	0.0785	93.20	0.9990	93.11
0.001023	144.66	0.1078	136.27	0.9805	133.61	0.0010546	142.25	0.1147	155.57	0.9982	155.29
7.713E-4	190.35	0.1469	184.85	0.9780	180.78	8.541E-4	177.23	0.1487	199.02	0.9961	198.24
5.696E-4	251.41	0.2017	254.81	0.9725	247.80	6.941E-4	219.41	0.1877	254.00	0.9974	253.34
4.082E-4	332.86	0.2799	358.59	0.9617	344.85	5.668E-4	264.01	0.2350	317.12	0.9841	312.06
3.729E-4	353.85	0.3047	388.66	0.9577	372.22	4.683E-4	283.05	0.2576	346.04	0.9714	336.16
3.067E-4	402.81	0.3636	463.25	0.9474	438.87	3.872E-4	328.25	0.3063	416.83	0.9703	404.46
2.54E-4	453.89	0.4276	548.71	0.9350	513.05	3.23E-4	371.36	0.3623	492.63	0.9595	472.69
2.118E-4	520.22	0.4960	663.35	0.9207	610.74	2.717E-4	409.19	0.4218	568.61	0.9355	531.94
1.778E-4	551.62	0.5680	744.00	0.9046	673.00	2.307E-4	451.52	0.4835	658.35	0.9338	614.76
1.509E-4	584.39	0.6405	834.09	0.8874	740.17	1.977E-4	484.06	0.5452	740.57	0.9214	682.36
1.29E-4	612.87	0.7147	926.85	0.8690	805.44	1.724E-4	522.23	0.5953	830.82	0.9232	767.02
1.12E-4	636.58	0.7853	1017.22	0.8508	865.49	1.51E-4	538.11	0.6590	899.75	0.9040	813.38
9.79E-5	648.4	0.8555	1094.40	0.8322	910.76	1.326E-4	550.41	0.7173	963.09	0.8825	849.89
8.68E-5	662.45	0.9210	1176.75	0.8143	958.29	1.17E-4	563.95	0.7688	1027.22	0.8750	898.82
7.79E-5	669.36	0.9813	1246.23	0.7976	994.00	1.053E-4	577.26	0.8152	1090.24	0.8652	943.31
7.1E-5	669.74	1.0344	1299.72	0.7826	1017.15	9.61E-5	576.00	0.8584	1125.12	0.8495	955.84
6.51E-5	694.01	1.0854	1401.41	0.7680	1076.30	8.88E-5	585.28	0.9038	1184.48	0.8413	996.52
6.06E-5	673.77	1.1291	1407.74	0.7554	1063.38	8.22E-5	588.99	0.9451	1231.00	0.8364	1029.59
5.17E-5	671.77	1.2260	1513.75	0.7270	1100.53	7.44E-5	603.70	1.0387	1357.29	0.8310	1127.92
4.35E-5	660.05	1.3353	1619.66	0.6946	1125.00	6.27E-5	589.58	1.1349	1428.87	0.8029	1147.20
3.6E-5	663.48	1.4595	1793.72	0.6573	1179.08	5.23E-5	566.58	1.2452	1496.45	0.7621	1140.45
2.95E-5	629.86	1.5946	1892.07	0.6166	1166.75	4.3E-5	551.01	1.3743	1609.50	0.7384	1188.51
2.29E-5	602.76	1.7685	2073.75	0.5645	1170.60	3.5E-5	524.00	1.4921	1677.98	0.6998	1174.31
1.74E-5	576.78	1.9660	2314.90	0.5063	1171.99	2.82E-5	485.62	1.6635	1777.49	0.6566	1167.14
1.24E-5	542.49	2.2074	2628.31	0.4380	1151.09	2.23E-5	440.08	1.8384	1846.21	0.6037	1114.60
8.2E-6	499.89	2.5163	3081.72	0.3575	1101.58	1.47E-5	335.66	2.2963	2012.65	0.4796	965.23
4.9E-6	436.16	2.8966	3617.51	0.2733	988.67						
1.6E-6	402.15	3.7102	6291.33	0.1621	1019.75						

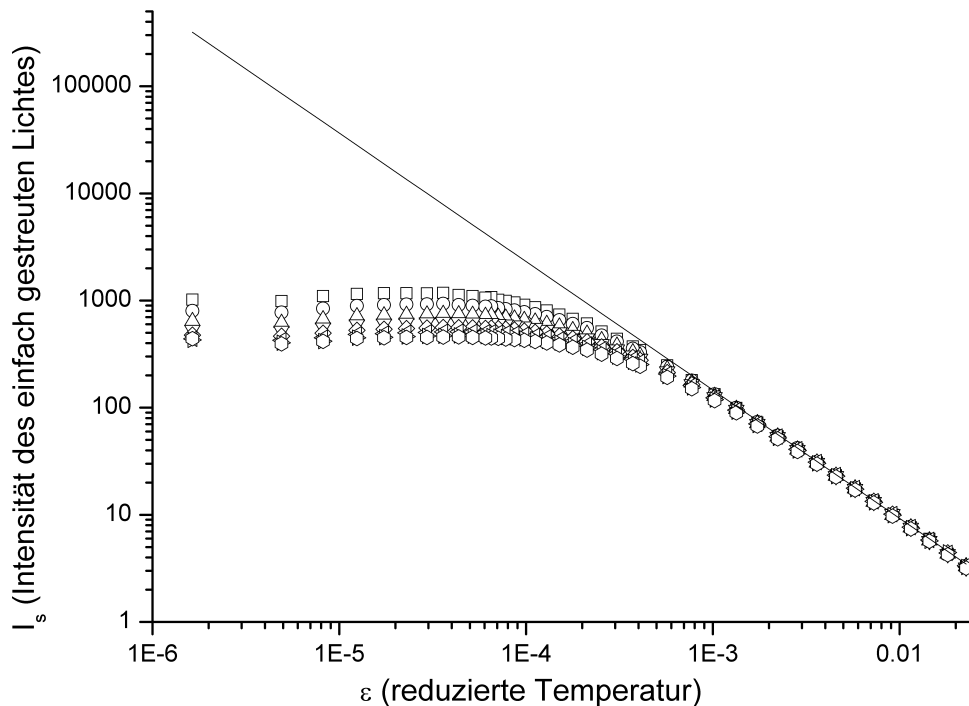


Abb. 5.1.7 Temperaturabhängigkeit des einfach gestreuten Lichtes für verschiedene Streuwinkel [60° (□), 70° (○), 80° (△), 90° (▽), 100° (◇), 110° (◁), 120° (▷) und 130° (◊)]. Die Mehrfachstreuungskorrekturen wurden mit den Monte-Carlo-Simulationsdaten durchgeführt. Die durchgezogene Linie ist die Streuintensität bei dem Streuwinkel von 0°.

In Abb. 5.1.7 wird die Temperaturabhängigkeit der Einfachstreuintensität der kritischen Probe der 16.5 Massen% Serie bei den verschiedenen Winkeln miteinander verglichen. Die dargestellten Intensitäten wurden mit dem Streuvolumen, den Trübungsverlusten und der aus der Simulation erhaltenen Mehrfachstreuung korrigiert. Bei großen Entfernungen von der kritischen Temperatur liegen alle Kurven aufeinander, da in diesem Bereich die Suszeptibilität winkelunabhängig ist. In dieser Region kann außerdem keine Veränderung der Steigungen der Kurven beobachtet werden. Die Punkte liegen auf einer Geraden, deren Steigung sehr nahe bei dem Ising-Wert von 1.24 liegt. Bei der Annäherung an die kritische Temperatur beginnen sich die Kurven zu biegen. Der Grund dafür ist der $q^2 \cdot \xi^2$ Term im Nenner der OZ-Funktion. In Tabelle 5.1.3 sind die Parameter der entsprechenden Fits angegeben. Auch hier sind die Ergebnisse der beiden Korrekturmethode enthalten. Bei der Erstellung der Fits wurde die OZ-Skalenfunktion verwendet. Es wurde $1/I_s$ gefittet, weil dadurch die Punkte, die von der kritischen Temperatur entfernt sind, stärker gewichtet werden. Dieser Fit ist empfindlicher gegenüber Crossover-Veränderungen der kritischen Exponenten als der Fit von I_s . Dadurch ist der Fit in der Nähe der kritischen Temperatur nicht

so gut. Es ist aber ziemlich unwahrscheinlich, dass die kleinen Abweichungen zwischen dem Fit und den Datenpunkten durch Fehler der OZ-Funktion verursacht werden. Die OZ-Funktion ist zwar nur für kleine Korrelationslängen exakt, es wurde aber gezeigt,¹⁰¹ dass sie durchaus noch für $q \cdot \xi \approx 80$ anwendbar ist. Bei diesem System ist $q \cdot \xi \approx 40$ und liegt daher noch im Bereich der Gültigkeit der OZ-Funktion. Vermutlich sind kleine Fehler in der Abschätzung der Mehrfachstreuung für die Abweichungen verantwortlich. Das kann daran liegen, dass die Messung der Trübung während des Lichtstreuexperimentes nicht sehr präzise war. Beim Fitten der Daten wurde das Skalengesetz $\gamma = \nu(2 - \eta)$ verwendet. Dabei blieb der Fisher-Exponent $\eta = 0.032$ konstant. Es wurden eine Reihe von verschiedenen Fitverfahren angewandt, wobei aber nur die Resultate mit drei Anpassungsparametern (ν , $A\chi_0$ und ξ_0) angegeben werden. Die Amplitude $A\chi_0$ ist das Produkt von χ_0 und apparativen Faktoren [siehe Gl. (5.1.1)]. Die Werte, die für den effektiven Exponenten ν erhalten wurden, liegen nahe dem theoretischen Werte des Ising-Modells ($\nu = 0.630$). Bei einem idealen Experiment sollten die Parameter, die bei unterschiedlichen Winkeln erhalten werden, den selben Wert haben. Experimentell findet man positive und negative Abweichungen der Exponenten. Diese haben aber, betreffend den Winkel oder die angewendete Streumethode, keinen systematischen Verlauf. Die Amplituden der Korrelationslänge sind bei beiden Experimenten im Rahmen des statistischen Fehlers gleich groß. Deren Werte liegen geringfügig unterhalb des Wertes, der aus den Trübungsmessungen ($\xi_0 \approx 0.389$ nm) erhalten wurde. Man kann eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Jacob³⁶ ($\xi_0 \approx 0.24$ nm), Gutkowski⁷⁰ ($\xi_0 \approx 0.23$ nm) und Hernandez¹⁰² ($\xi_0 \approx 0.32$ nm) feststellen. Die Amplitude ξ_0 ist etwas kleiner als bei dem System Butoxyethanol/H₂O¹⁰³ ($\xi_0 \approx 0.44$ nm), bei den Lösungen höherer Polyglykol-Alkohole¹⁰⁴ ($\xi_0 \approx 0.53$ nm) oder bei Polymerlösungen¹⁰¹ ($\xi_0 \approx 0.62$ nm). Deutlich höhere Werte der Amplituden der Korrelationslänge wurden bei ionischen Lösungen mit nicht-polaren Lösungsmitteln ($\xi_0 \approx 1.4$ nm) gefunden.²⁸ In diesem Fall wird die Phasentrennung durch Coulomb-Wechselwirkungen bestimmt.

Da aus der Analyse der Streulichtintensitäten einer Probe bei verschiedenen Winkeln positive und negative Abweichungen des kritischen Exponenten ν vom Ising-Wert erhalten wurden, ist es nicht sinnvoll, Skalenkorrekturen und Renormierung des kritischen Exponenten zu berechnen. Dennoch wurden zum Fitten der Daten bei einem Streuwinkel Funktionen der Form der Wegner-Entwicklung benutzt. ν wurde dabei auf dem Ising-Wert festgehalten und es wurden ein oder zwei Korrekturfaktoren (χ_1 und χ_2) in Betracht gezogen. Die besten Fits, die erhalten wurden, sind die mit zwei Korrekturfaktoren. Diese erlauben eine genaue

Beschreibung der Daten in der Region wo sich I_s biegt. Der Fit, der in Abb. 5.1.1 eingezeichnet ist, wurde mit Hilfe der Wegner-Entwicklung berechnet. Die Parameter des Fits sind: $A\chi_0 = (2.57 \pm 0.14) \cdot 10^{-2}$, $\xi_0 = 0.285 \pm 0.038$ nm, $\chi_1 = 3.25 \pm 1.08$ und $\chi_2 = -14.3 \pm 4.4$. Obwohl die effektiven Exponenten aus Tabelle 5.1.3 positive und negative Abweichungen vom Ising-Wert aufweisen, ergab sich aus der Analyse mit der Wegner-Entwicklung, dass χ_1 und χ_2 systematisch positive bzw. negative Werte haben. Die Streuung der absoluten Werte scheint jedoch zu groß zu sein, um Schlussfolgerungen über monotonen oder nichtmonotonen Crossover ziehen zu können.⁹

Tabelle 5.1.3 Ergebnisse aus dem Fit der Einfachstreuung I_s mit Hilfe der Ornstein-Zernike-Funktion für die kritische Probe mit 16.5 Massen% NaBr bei verschiedenen Streuwinkeln. Der Exponent ν wurde als Fitparameter behandelt.

Winkel/°	Daten korrigiert mit der Monte-Carlo-Simulation			Daten korrigiert mit der 3D-Kreuzkorrelationstechnik		
	ν	ξ_0/nm	$A\chi_0 \cdot 10^{-2}$	ν	ξ_0/nm	$A\chi_0 \cdot 10^{-2}$
60	0.634 ± 0.003	0.343 ± 0.034	2.94 ± 0.08	0.611 ± 0.003	0.277 ± 0.047	3.96 ± 0.08
70	0.628 ± 0.001	0.322 ± 0.009	3.12 ± 0.03	0.623 ± 0.006	0.353 ± 0.054	3.44 ± 0.16
80	0.626 ± 0.001	0.316 ± 0.005	3.11 ± 0.02	0.630 ± 0.003	0.322 ± 0.024	3.22 ± 0.08
90	0.637 ± 0.001	0.309 ± 0.008	2.82 ± 0.03	0.622 ± 0.004	0.278 ± 0.028	3.43 ± 0.10
100	0.634 ± 0.002	0.305 ± 0.010	2.95 ± 0.05	0.639 ± 0.002	0.285 ± 0.008	2.92 ± 0.04
110	0.626 ± 0.001	0.301 ± 0.004	3.16 ± 0.02	0.642 ± 0.004	0.304 ± 0.017	2.84 ± 0.09
120	0.629 ± 0.004	0.297 ± 0.014	3.05 ± 0.09	0.636 ± 0.001	0.278 ± 0.004	3.04 ± 0.02
130	0.634 ± 0.002	0.282 ± 0.006	2.85 ± 0.03	0.620 ± 0.003	0.283 ± 0.013	3.51 ± 0.08

Abschließend werden in Abb. 5.1.8 für den Winkel von 60° in einer doppeltlogarithmischen Auftragung die Streuintensitäten verschiedener Salzkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur miteinander verglichen. Die Kurven sind bei Temperaturen von $\varepsilon > 10^{-3}$ fast parallele, gerade Linien, die keine Anzeichen eines Crossovers zeigen. Solch ein Verhalten würde durch die Veränderung der Krümmung der Kurven angezeigt. Die Ergebnisse der numerischen Analyse sind in Tabelle 5.1.4 angegeben. Die Parameter wurden durch die Mittlung der Fitergebnisse aller untersuchten Winkel erhalten. Die gute Übereinstimmung von ν mit dem Ising-Wert schließt ein Crossover aus. Außerdem kann man keine systematische Variation der kritischen Exponenten und der Amplituden mit der Salzkonzentration beobachten. Diese Ergebnisse unterscheiden sich von den Befunden aus den Messungen der Koexistenzkurven und der Viskositäten (wurden in Kapitel 3 und 4 vorgestellt), bei denen man eine gewisse Systematik feststellen konnte. Bei der Viskosität konnte ein Minimum des charakteristischen Wellenvektors in der Region höherer Salzkonzentrationen beobachtet werden, während beim Brechungsindex der effektive Exponent β mit Abnahme der Salzkonzentration immer kleiner wurde.

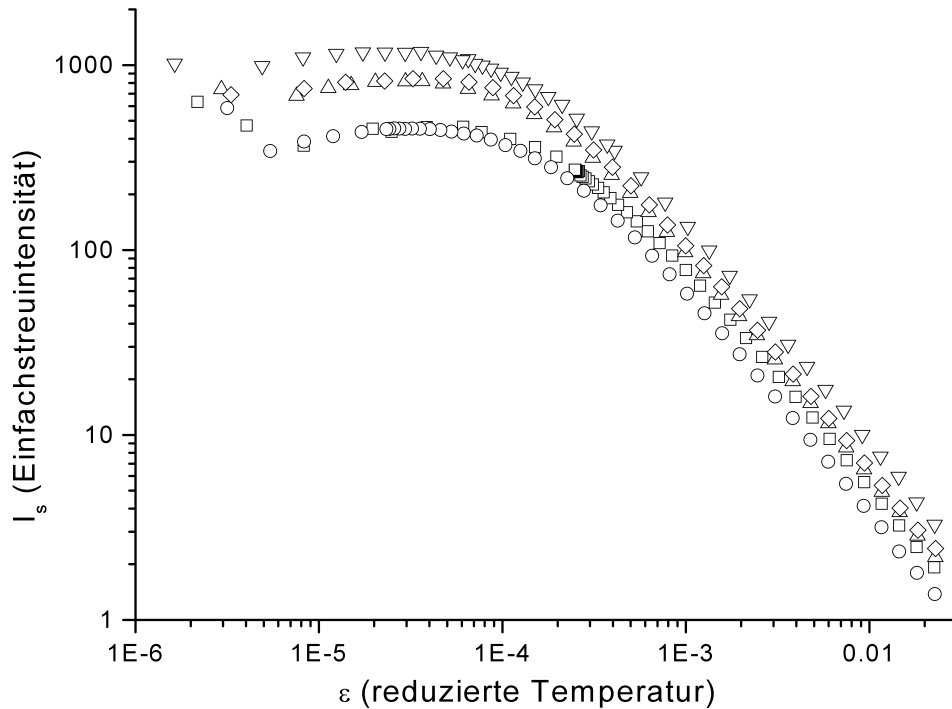


Abb. 5.1.8 Temperaturabhängigkeit der Einfachstreuintensität bei einem Winkel von 60° für die kritischen Proben mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen [10 Massen% (\square), 14 Massen % (\circ), 16 Massen % (\triangle), 16.5 Massen % (∇) und 17 Massen % (\diamond)].

Tabelle 5.1.4 Die kritischen Temperaturen am Ende der Experimente und die winkelmittelten Fitergebnisse für die fünf kritischen Proben.

Massen% NaBr	T_c/K	ν	ξ_0/nm	$A\chi_0 \cdot 10^{-2}$
10	312.583	0.626 ± 0.002	0.337 ± 0.010	1.82 ± 0.02
14	308.248	0.635 ± 0.002	0.300 ± 0.010	1.23 ± 0.02
16	306.245	0.631 ± 0.002	0.288 ± 0.014	1.95 ± 0.02
16.5 (MC)	305.537	0.631 ± 0.002	0.309 ± 0.011	3.00 ± 0.04
16.5 (3D)	305.470	0.629 ± 0.003	0.298 ± 0.024	3.30 ± 0.08
17	304.945	0.638 ± 0.003	0.284 ± 0.019	1.97 ± 0.04

Der Vorteil der winkelabhängigen Streuintensitätsmessungen besteht in der Möglichkeit der Analyse der q -Abhängigkeit bei einer bestimmten Temperatur mit Hilfe der OZ-Skalenfunktion. Wie schon in der Diskussion der OZ-Funktion skizziert, ist der Kehrwert der Einfachstreuung bei einer bestimmten Temperatur eine lineare Funktion von q^2 , wobei $1/I_s(q=0)$ der Schnittpunkt mit der $1/I_s$ -Achse und $\xi^2/I_s(q=0)$ die Steigung ist. Die Ergebnisse der Analyse der Temperaturabhängigkeit der Intensität $I_s(q=0)$ und der Korrelationslänge, die aus den OZ-Plots gewonnen wurden, sind für alle kritischen Mischungen in Tabelle 5.1.5 zu finden. In Abb. 5.1.9 sind die Temperaturabhängigkeit der Intensität $I_s(q=0)$ und der Korrelationslänge ξ der kritischen Lösung der 16.5 Massen% Serie dargestellt. Auch in dieser

Abbildung sind die Ergebnisse beider Experimente zu sehen. In der doppeltlogarithmischen Auftragung bildet $I_s(q = 0)$ eine gerade Linie mit der Steigung des Exponenten γ .

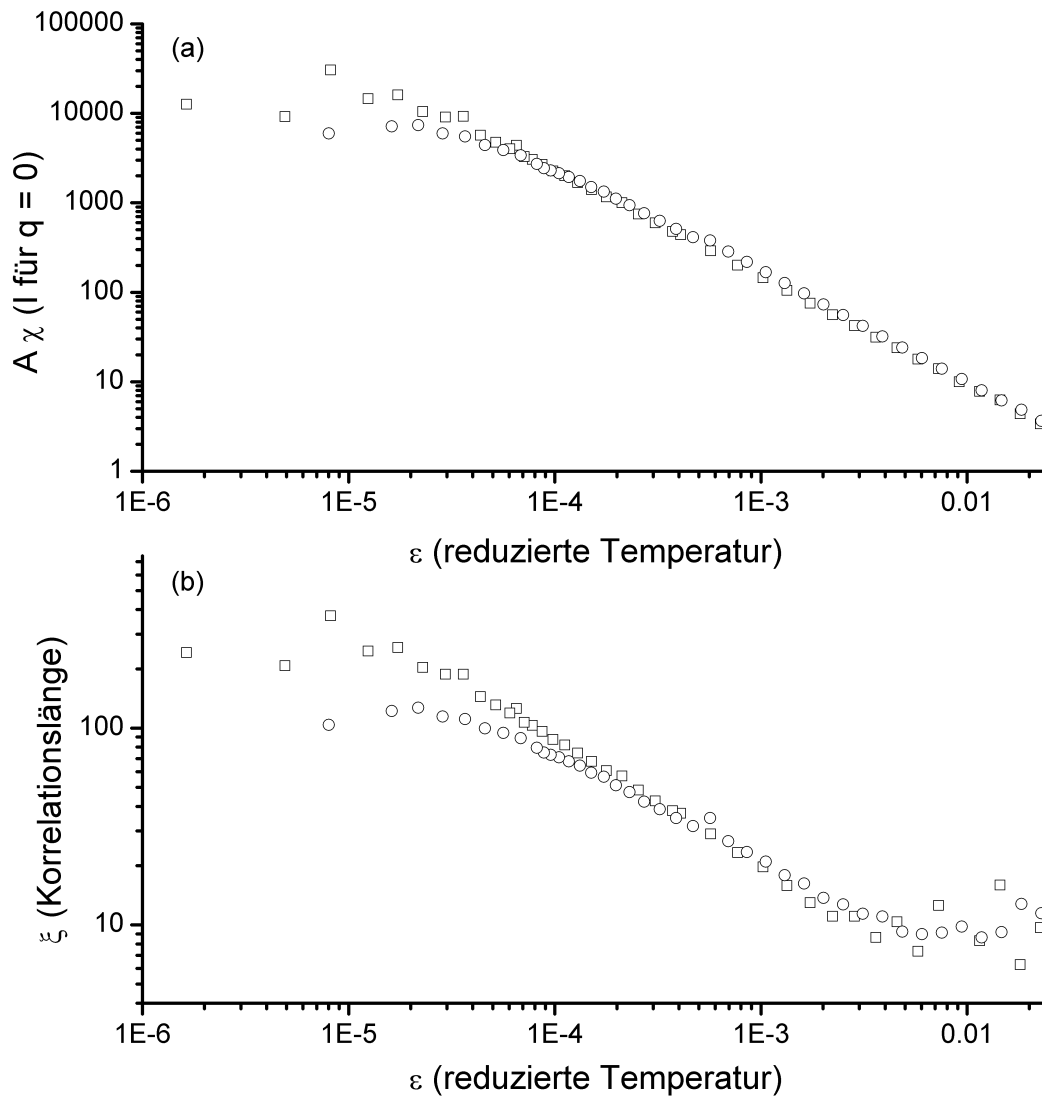


Abb. 5.1.9 Temperaturabhängigkeit (a) der Streuintensität bei $q = 0$ bzw. (b) der Korrelationslänge, die aus der Analyse der Ornstein-Zernike-Plots erhalten wurden (bei der kritischen Probe mit 16.5 Massen% NaBr). Die Datensätze entsprechen den Korrekturen für die Mehrfachstreuung mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulation (\square) bzw. der 3D-Kreuzkorrelationstechnik (\circ).

Tabelle 5.1.5 Kritische Exponenten sowie die Amplituden der Korrelationslängen und der Suszeptibilitäten aus den Ornstein-Zernike-Plots.

Massen% NaBr	ν	γ	$A\chi_0 \cdot 10^{-2}$	ξ_0/nm
10	0.632 ± 0.008	1.219 ± 0.007	1.87 ± 0.03	0.258 ± 0.018
14	0.626 ± 0.006	1.221 ± 0.002	1.38 ± 0.02	0.270 ± 0.016
16	0.625 ± 0.008	1.219 ± 0.002	2.29 ± 0.04	0.292 ± 0.021
16.5 (MC)	0.631 ± 0.008	1.199 ± 0.004	3.71 ± 0.12	0.257 ± 0.020
16.5 (3D)	0.536 ± 0.014	1.183 ± 0.008	4.53 ± 0.27	0.532 ± 0.065
17	0.636 ± 0.012	1.241 ± 0.002	2.24 ± 0.04	0.281 ± 0.028

Man kann sehen, dass die Daten, die durch die Korrektur der experimentellen Intensität mit Hilfe der 3D-Kreuzkorrelationsmethode bzw. der Monte-Carlo-Simulation erhalten wurden, sehr gut übereinstimmen. Die Analyse der Korrelationslänge ist ziemlich empfindlich. In der Nähe der kritischen Temperatur und bei Temperaturen, die von der kritischen weit entfernt liegen, ist die Abschätzung von ξ aus dem OZ-Plot nicht zuverlässig. Bei Temperaturen, die von der kritischen entfernt sind, ist die Streulichtintensität q -unabhängig, während in der Nähe der kritischen Temperatur der Schnittpunkt mit der $1/I_s$ -Achse zu klein wird. Dennoch erhält man aus den Daten, die mit der Simulation korrigiert wurden, $\nu = 0.631$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert, der in Tabelle 5.1.4 zu finden ist. Die Analyse der Korrelationslänge, die aus den mit Hilfe der 3D-Kreuzkorrelationsmethode korrigierten Intensitätsdaten erhalten wurde, ergibt $\nu = 0.536$. Dieses weicht vollkommen von den Ergebnissen ab, die bisher erhalten wurden und ist in der Nähe des Mean-Field-Wertes. Dieses Ergebnis ist zweifelhaft und vermutlich auf Defizite in der Apparatur zurückzuführen. Eine unvollständige Separation des einfach gestreuten Lichtes könnte einen anscheinend kleineren Wert von ν zur Folge haben. Für die Diskrepanz könnten aber auch andere Ursachen verantwortlich sein. Für die zeitliche Änderung der kritischen Temperatur wurde angenommen, dass diese einen linearen Verlauf hat. Wenn aber diese Annahme nicht völlig korrekt ist und wenn man bedenkt, dass die Messdauer etwa zwei Wochen war, könnten auch die Abweichungen, die dadurch entstanden sind, die Resultate verfälscht haben.

Als abschließende Analyse wurde die Gültigkeit der Zweiskalen-Universalität überprüft. Dafür wurde der Koeffizient r [definiert in Gl. (5.1.10) und (5.1.11)] berechnet. Allerdings wurden die Parameter der Koexistenzkurve in Kapitel 4 nicht in den hier erforderlichen Variablen ermittelt. Aus diesem Grund wurde die Amplitude B_n umgerechnet. In Tabelle 5.1.6 sind für die fünf untersuchten Mischungen die Werte von B_n und die berechneten Koeffizienten r angegeben. Die Übereinstimmung mit dem vorhergesagtem Wert ist sehr gut. Das ist ein weiterer Beweis für die Schlussfolgerung, dass der Flüssig-Flüssig Phasenübergang des Systems $\text{H}_2\text{O}/3\text{MP}/\text{NaBr}$ zur Ising-Universalitätsklasse gehört.

Tabelle 5.1.6 Untersuchung der Zweiskalen-Universalität: B_n ist die Amplitude der Koexistenzkurve mit dem Ordnungsparameter $(n - n_c)/n_c$ und r das universelle Amplitudenverhältnis aus Gl. (5.1.11).

Massen% NaBr	B_n	r
10	0.112 ± 0.002	0.592 ± 0.029
14	0.121 ± 0.002	0.620 ± 0.030
16	0.115 ± 0.002	0.631 ± 0.047
16.5	0.123 ± 0.002	0.669 ± 0.038
17	0.124 ± 0.001	0.607 ± 0.052

5.1.4 Diskussion der Ergebnisse der statischen Lichtstreuung

In diesem Kapitel wurden die Lichtstremessungen an den kritischen Proben der unterschiedlichen Salzkonzentrationen des Systems $\text{H}_2\text{O}/3\text{MP}/\text{NaBr}$ vorgestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten wurde bei verschiedenen Winkeln gemessen. Alle Messungen ergaben Ising kritische Exponenten für die Suszeptibilität und für die Korrelationslänge (mit einer Ausnahme). Im Gegensatz zu den Ergebnissen, die in der Literatur berichtet wurden,³⁶⁻³⁸ kann man hier keine Anzeichen eines Crossovers zum Mean-Field kritischem Verhalten feststellen. Es konnte keine systematische Änderung der kritischen Eigenschaften mit der Salzkonzentration beobachtet werden.

Die hier vorgestellten Experimente beinhalten zum ersten Mal Messungen in der mK-Region in der Nähe des kritischen Punktes. Dieses wurde durch eine genaue Abschätzung des mehrfach gestreuten Lichtes mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulation⁹³ möglich. Darüber hinaus wurde eine Probe mit der normierten Amplitude der 3D-Kreuzkorrelationsfunktion korrigiert, um eine Mehrfachstreuungskorrektur zu erhalten.^{94-96,101,105}

Die Einfachstreuintensität wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden untersucht. Einmal wurde sie mit Hilfe der OZ-Funktion bei einem bestimmten Winkel als Funktion der Temperatur analysiert. Zum anderen wurde die Intensität bei einer bestimmten Temperatur als Funktion des Winkels untersucht.

Das Ergebnis der Analyse der Lichtstreuintensität (Ising kritisches Verhalten) ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Viskositäts- und Brechungsindexmessungen (siehe Kapitel 3 und 4). Ähnliche Resultate wurden auch von Gutkowski *et al.*⁷⁰ erhalten. In dem betreffenden Artikel wurde über Brechungsindex- und Trübungsmessungen bei der kritischen Probe der 17 Massen% NaBr Serie berichtet. Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse stehen im totalen Gegensatz zu den 90° -Winkel-Lichtstremessungen von Jacob *et al.*³⁶⁻³⁸ und zu den kürzlich berichteten Messungen von Hernandez *et al.*¹⁰² In diesen Arbeiten wurde ein Crossover von Ising zu Mean-Field kritischen Exponenten beobachtet. Es wäre aber noch zu erwähnen, dass in diesen Arbeiten die Mehrfachstreuung im untersuchten Temperaturbereich vernachlässigt wurde. Unveröffentlichte Arbeiten von Kostko und Anisimov deuten auf ein probenabhängiges Ising- oder Mean-Field-Verhalten.¹⁰⁶ In Abb. 5.1.10 sind die Ergebnisse dieser Arbeit mit denen von Jacobs *et al.*³⁶⁻³⁸ verglichen. Zwischen den beiden Messungen sind auffallende Unterschiede sichtbar. Durch den Vergleich der Kurven kann man erkennen, dass sich die Steigung der Kurve von Jacobs *et al.* sehr stark ändert und ein „Background-Plateau“ erreicht. Die Daten von Hernandez¹⁰² konnten in diesen

Vergleich nicht miteinbezogen werden, da in der Veröffentlichung für einen bestimmten Winkel keine temperaturabhängigen Intensitätsdaten angegeben waren.

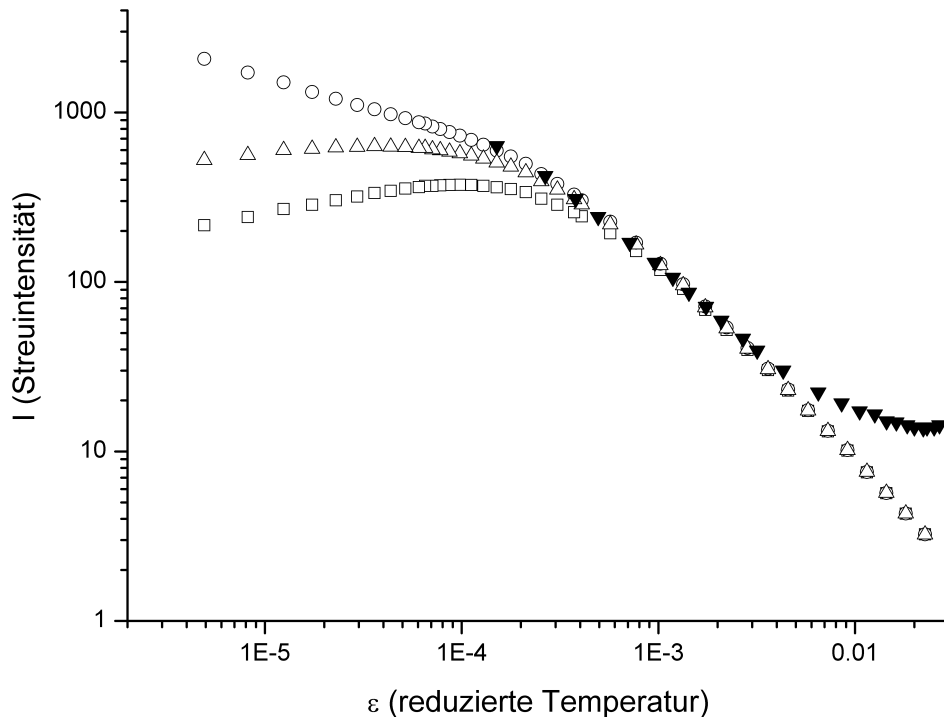


Abb. 5.1.10 Vergleich zwischen den Streuintensitäten, die von Jacob *et al.*³⁶⁻³⁸ (▼) berichtet wurden und den Daten aus dieser Arbeit. Die dargestellten Punkte zeigen die Temperaturabhängigkeit der Streuintensität der kritischen Probe mit 16.5 Massen% Salz bei einem Streuwinkel von 90°. Die leeren Symbole representieren die Daten der vorliegenden Arbeit und haben die selbe Bedeutung wie in Abb. 5.1.1.

Die Frage, wieso die Ergebnisse von verschiedenen Gruppen unterschiedlich sind, ist nicht eindeutig zu beantworten. Es gibt eine Reihe von Gründen, die für ein scheinbares Mean-Field- oder Crossover-Verhalten verantwortlich sein könnten. Als erstes sollte man die doppeltlogarithmische Auftragung der Intensität als Funktion der Temperatur betrachten. In der Region, die sich weit entfernt von der kritischen Temperatur befindet, ist die Intensität meistens ziemlich klein, so dass sich irgendein Background (verursacht von Gasblasen, Staub usw.) auf die Steigung der Kurve auswirken könnte. Dies kann dann irrtümlich als ein Crossover gedeutet werden. In der Region in der Nähe der kritischen Temperatur könnte die Mehrfachstreuung, wenn sie nicht in Betracht gezogen wurde, zu scheinbar kleineren Exponenten der Korrelationslänge führen. Eine Verschiebung der kritischen Temperatur oder die Aufheizung der Probe durch den Laserstrahl könnten die Streuintensität auch beeinflussen und dadurch zu falschen Aussagen führen.⁹⁹

In der Literatur kann man einige Beispiele eines „scheinbaren Mean-Field-Verhaltens“ finden. Für Lösungen von Detergensien in Wasser haben verschiedenen Autoren Mean-Field kritisches Verhalten berichtet.¹⁰⁴ Die Forschergruppe Woermann fand als Ursache des scheinbaren Mean-Field-Verhaltens die Verschiebung der kritischen Temperatur.¹⁰⁴ An Lösungen, die mehrere Wochen temperiert wurden, konnte schließlich Ising-Verhalten nachgewiesen werden.

Theoretische Argumente deuten darauf hin, dass bei Flüssig-Flüssig Phasenübergängen ionischer Flüssigkeiten in nichtpolaren Lösungsmitteln Mean-Field kritisches Verhalten existieren könnte.¹⁰⁷ Der Grund dafür liegt in der Natur der Phasenübergänge. Bei diesen Systemen werden sie von weitreichenden Coulomb-Wechselwirkungen bestimmt. Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen, die im Allgemeinen Ising kritisches Verhalten verursachen, spielen dabei keine Rolle.^{10,49} Erste Experimente ergaben Mean-Field kritische Exponenten.²⁴ Spätere Untersuchungen zeigten aber eine Verschiebung der kritischen Temperatur mit der Zeit.²⁸ Daher wurden dann Experimente bei über längere Zeit temperierten Systemen durchgeführt. Unter Berücksichtigung der verbliebenen Verschiebung der kritischen Temperatur wurden dann kritische Ising-Exponenten erhalten.²⁸ Man muss hier noch erwähnen, dass die Ursache der Verschiebung der kritischen Temperatur bisher ungeklärt ist.

In Analogie zu den Untersuchungen der Coulomb-Systeme und von Detergentienlösungen wurden die Proben auch hier über einen Zeitraum von einigen Wochen temperiert und die Zeitabhängigkeit der kritischen Temperaturen berücksichtigt. Darüber hinaus ist es gelungen, Inhomogenitäten, die für falsche oder scheinbare Crossover-Exponenten verantwortlich sind, durch statische und dynamische Lichtstreuuntersuchungen nachzuweisen und zu charakterisieren.

Die Ursache der Inhomogenitäten bleibt offen. Es kann ausgeschlossen werden, dass Gasblasen oder Schmutz für den Background verantwortlich sind, da die Proben routinemäßig filtriert, durch eine „pump and freeze“ Prozedur entgast und dann anschließend abgeschmolzen wurden. Allerdings haben Kostko¹⁰⁶ und Gutkowski¹⁰⁸ keinen Unterschied zwischen entgasten und nichtentgasten Proben feststellen können. Daher ist zu vermuten, dass die Ursache des Backgrounds Nichtgleichgewichtsinhomogenitäten sind. Dieser Nichtgleichgewichtszustand entsteht vermutlich durch Scherungseffekte oder Temperaturgradienten, die während der Herstellung der Probe induziert wurden.

Um den Background zu entfernen, wurde die Probe von Hernandez *et al.* während der Messung gerührt. Dennoch fanden sie, im Gegensatz zu dieser Arbeit, Mean-Field kritisches

Verhalten bei hohen Salzkonzentrationen. Ursache dieser Ergebnisse könnten scherinduzierte Inhomogenitäten sein, die beim Rühren der Probe entstehen.¹⁰⁰ Eine weitere Möglichkeit für die Entstehung der Inhomogenitäten könnten die laserinduzierten Temperaturinhomogenitäten sein. Die Leistung des von Hernandez *et al.* verwendeten Argon-Lasers (Coherent 300) ist mit 300 mW wesentlich größer als die Leistung des Lasers aus der vorliegenden Arbeit (1 mW).^{99,109} Möglicherweise ist die Ursache der Inhomogenitäten aber noch völlig unverstanden, da die kürzlich durchgeführten Experimente von Anisimov and Kostko¹⁰⁶ sowohl die Ergebnisse dieser Arbeit als auch die von Jacob³⁶⁻³⁸ bestätigen: unterschiedliche 3MP-Flaschen ergaben unterschiedliche Ergebnisse. Bei den vorliegenden Untersuchungen konnten aber keine Unterschiede zwischen verschiedenen 3MP-Chargen festgestellt werden. Als Schlussfolgerung könnte man sagen, dass die Ursache des scheinbaren Mean-Field-Verhaltens bei den Inhomogenitäten liegt, die durch Nichtgleichgewichtszustände verursacht werden. Deren Herkunft kann aber zu diesem Zeitpunkt nicht genau erklärt werden.

5.2 Dynamische Lichtstreuung bei der kritischen Probe mit 16.5 Massen% NaBr

5.2.1 Theoretischer Hintergrund

5.2.1.1 Dynamik der kritischen Fluktuationen im Falle der Einfachstreuung

Wie in Kapitel 5.1 erläutert wurde, ist die Mehrfachstreuung in der Nähe der kritischen Temperatur ein erhebliches Problem bei der Auswertung der statischen Lichtstreudaten. Für die Trennung des Anteils des mehrfach gestreuten Lichtes von der Einfachstreuung sind eine Reihe von experimentellen und Simulationsmethoden entwickelt worden (siehe Kapitel 5.1.1.2). Die existierenden Simulationsmethoden⁹³ ermöglichen aber nur die Korrektur der statischen Lichtstremessungen. Simulationen, die die Zeitabhängigkeit der Lichtstreuprozesse erfassen, sind bisher nicht bekannt. Daher kann die Dynamik der Einfachstreuung nur mit Hilfe von experimentellen Methoden^{91,92,94-96} bestimmt werden. Die in der Arbeitsgruppe vorhandene Apparatur ermöglichte die Benutzung der 3D-Kreuzkorrelationsmethode (Kapitel 5.1.2.2.1). Da die zwei Detektoren das gleiche Streuvolumen sehen und da der Streuvektor \vec{q} für beide Detektoren derselbe ist, werden in der Kreuzkorrelationsfunktion nur die Einfachstreuprozesse registriert. Der Korrelator liefert die zeitabhängige Intensitätskreuzkorrelationsfunktion $g_{cross}^{(2)}(t)$:

$$g_{cross}^{(2)}(t) = \frac{\langle I_A(0) \cdot I_B(t) \rangle}{\langle I_A(0) \rangle \cdot \langle I_B(0) \rangle}. \quad (5.2.1)$$

I_A und I_B sind die Streuintensitäten, die von den zwei Detektoren aufgenommen werden. $g_{cross}^{(2)}(t)$ ist durch die Siegert-Relation¹¹⁰ mit der Feldkreuzkorrelationsfunktion $g_{cross}^{(1)}(t)$ verbunden:

$$g^{(2)}(t) = 1 + [g^{(1)}(t)]^2. \quad (5.2.2)$$

$g_{cross}^{(1)}(t)$ wird in der späteren Auswertung der Daten benutzt. Da die Mehrfachstreuung durch die verwendete Methode ausgefiltert wurde, kann die Feldkreuzkorrelationsfunktion durch eine monoexponentielle Funktion beschrieben werden:

$$g_{cross}^{(1)}(t) = A \cdot e^{-\Gamma_{cross} t}. \quad (5.2.3)$$

Die Amplitude der Feldkreuzkorrelationsfunktion A , die mit der Amplitude der klaren Lösung (Transmission $\sim 100\%$) normiert wird, stellt den Korrekturfaktor der Mehrfachstreuung (R) dar (siehe Kapitel 5.1.1.2). Mit Γ_{cross} bezeichnet man die Abfallkonstante von $g_{cross}^{(1)}(t)$. Aus Γ_{cross} kann die Diffusionskonstante D_{cross} bestimmt werden:

$$\Gamma = q^2 D. \quad (5.2.4)$$

Im Falle von Streupartikeln mit einer bestimmten Größe kann mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung aus D der Teilchenradius r bestimmt werden:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (5.2.5)$$

wobei T die Temperatur, η die dynamische Viskosität und k_B die Boltzmann-Konstante ist. Für kritische Fluktuationen ist Gl (5.2.5) nicht mehr gültig. Von Bhattacharjee *et al.* wurde ausgehend von der Modenkopplungstheorie eine Theorie entwickelt,¹¹¹ die eine gute Beschreibung der experimentellen Daten ermöglicht. Die Diffusionskonstante D wird als Summe eines Background-Terms D_b und eines kritischen Beitrages ΔD definiert:

$$D = D_b + \Delta D. \quad (5.2.6)$$

Der Background-Anteil der Diffusionskonstante hängt von der Background-Viskosität η_b , der Wellenzahl q_c und der Korrelationslänge ξ ab:

$$D_b = \frac{k_B T}{16\eta_b} \left(\frac{1 + q^2 \xi^2}{q_c \xi} \right). \quad (5.2.7)$$

Für die Beschreibung der kritischen Diffusionskonstante ΔD wird eine Verallgemeinerung der Stokes-Einstein-Beziehung verwendet:

$$\Delta D = \frac{R_D k_B T}{6\pi\eta\xi} \Omega_K(x) \cdot (1 + b^2 x^2)^{z_\eta/2}. \quad (5.2.8)$$

Dabei ist η die dynamische Viskosität, R_D bzw. b sind zwei universelle Konstanten und z_η ist der kritische Exponent der Viskosität. Mit $\Omega_K(x)$ bezeichnet man die Kawasaki-Funktion¹¹²:

$$\Omega_K(x) = \frac{3}{4x^2} \cdot \left[1 + x^2 + \left(x^3 - \frac{1}{x} \right) \arctan x \right], \quad (5.2.9)$$

wobei $x = q \cdot \xi$ ist.

5.2.1.2 Einflüsse der Mehrfachstreuung auf die Dynamik

Im Falle der Einstrahlapparatur (Kapitel 5.1.2.2.2) wird vom Korrelator die sogenannte Intensitätsautokorrelationsfunktion $g_{auto}^{(2)}(t)$ berechnet. Die selbe Funktion erhält man auch, wenn bei der 3D-Kreuzkorrelationsapparatur (Kapitel 5.1.2.2.1) nur die Streuintensitätsdaten eines einzigen Detektors analysiert werden.

$$g_{auto}^{(2)}(t) = \frac{\langle I(0) \cdot I(t) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2}. \quad (5.2.10)$$

$g_{auto}^{(2)}(t)$ beinhaltet auch die Dynamik der Prozesse, die von der Mehrfachstreuung verursacht werden. Aus diesem Grund wird die Feldautokorrelationsfunktion $g_{auto}^{(1)}(t)$ [berechnet mit Gl. (5.2.2)] nicht mehr mono, sondern in erster Näherung biexponentiell sein:

$$g_{auto}^{(1)}(t) = A_1 \cdot e^{-\Gamma_1 t} + A_m \cdot e^{-\Gamma_m t}, \quad (5.2.11)$$

wobei A_1 bzw. A_m die Amplituden und Γ_1 bzw. Γ_m die Abfallkonstanten der Einfach- und Mehrfachstreuungskorrelationsfunktion sind. Γ_1 aus Gl. (5.2.11) kann mit Γ_{cross} identifiziert werden.

Im Grenzfall $t \rightarrow 0$ wird die Feldautokorrelationsfunktion $g_{auto}^{(1)}(t)$ einen pseudo-monoexponentiellen Verlauf haben:

$$\left(g_{auto}^{(1)}(t) \right)_{t \rightarrow 0} = A_{auto} \cdot e^{-\Gamma_{auto} t}. \quad (5.2.12)$$

Dadurch kann Γ_{auto} durch einen monoexponentiellen Fit der Datenpunkte aus der Region $t \rightarrow 0$ erhalten werden.

Durch das Zusammenfügen von Gl. (5.2.12) und Gl. (5.2.11) ergibt sich:

$$e^{-\Gamma_{auto} t} \cong \frac{A_1}{A_{auto}} \cdot e^{-\Gamma_1 t} + \frac{A_m}{A_{auto}} \cdot e^{-\Gamma_m t}. \quad (5.2.13)$$

Die auf A_{auto} normierte Amplituden A_1 bzw. A_m sind ein Maß des Beitrages der Einfachstreuintensität I_s und Mehrfachstreuintensität I_m zur Gesamtstreuung I_t :

$$\frac{A_1}{A_{auto}} = \frac{I_s}{I_t} = \frac{I_s}{I_s + I_m} = R. \quad (5.2.14)$$

$$\frac{A_m}{A_{auto}} = \frac{I_m}{I_t} = \frac{I_m}{I_s + I_m} = 1 - R. \quad (5.2.15)$$

Da Γ_{auto} im Grenzfall $t \rightarrow 0$ ermittelt werden konnte und $\Gamma_l = \Gamma_{cross}$ bekannt ist, kann mit Hilfe von Gl. (5.2.13) – (5.2.15) Γ_m berechnet werden:

$$\Gamma_m = -\lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{1}{t} \ln \frac{e^{-\Gamma_{auto}t} - R \cdot e^{-\Gamma_{cross}t}}{1 - R} \right). \quad (5.2.16)$$

Da das Limit aus Gl. (5.2.16) ein unbestimmter Ausdruck ist, muss die Regel von l'Hospital angewendet werden. Für Γ_m ergibt sich dadurch:

$$\Gamma_m = \frac{\Gamma_{auto} - R \cdot \Gamma_{cross}}{1 - R}. \quad (5.2.17)$$

Durch Multiplikation von Gl. (5.2.17) mit $1/q^2$ kann ein effektiver Diffusionskoeffizient für die Mehrfachstreuung D_m angegeben werden [siehe Gl. (5.2.4)]:

$$D_m = \frac{D_{auto} - R \cdot D_{cross}}{1 - R}, \quad (5.2.18)$$

wobei D_{auto} die effektive Diffusionskonstante der Gesamtstreuung ist.

5.2.2 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung

Da Messungen an der 3D-Kreuzkorrelationsapparatur nur für die kritische Probe mit 16.5 Massen% NaBr durchgeführt wurden, war eine Auswertung der dynamischen Lichtstreudaten allein bei dieser Salzkonzentration möglich. Wie schon im Kapitel 5.2.1.1 erwähnt wurde, ist die 3D-Kreuzkorrelationstechnik die in der Arbeitsgruppe zugängliche experimentelle Methode, um den Mehrfachstreuungsanteil von der Einfachstreuung zu trennen.

Wie schon in Kapitel 5.1 gezeigt wurde, werden die Streudaten nur in der Nähe der kritischen Temperatur von der Mehrfachstreuung beeinflusst. Aus diesem Grund wäre zu erwarten, dass weit entfernt von T_c , wo keine Mehrfachstreuung vorhanden ist, die Auto- und die Kreuzkorrelationsfunktion dasselbe Verhalten zeigen. Dies ist in Abb. 5.2.1a sichtbar, wo für $T_c - T = 7$ K die Feldautokorrelationsfunktion $g_{auto}^{(1)}(t)$ und der monoexponentielle Fit der Feldkreuzkorrelationsfunktion $g_{cross}^{(1)}(t)$ [siehe Gl. (5.2.3)] für einen Streuwinkel von 60° in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt sind. Um sie vergleichen zu können, wurden beide Datensätze auf die Amplitude 1 normiert. Man kann beobachten, dass bei dieser Temperatur,

weit entfernt von T_c , auch die Feldautokorrelationsfunktion einen monoexponentiellen Verlauf hat und dadurch perfekt mit der Feldkreuzkorrelationsfunktion übereinstimmt.

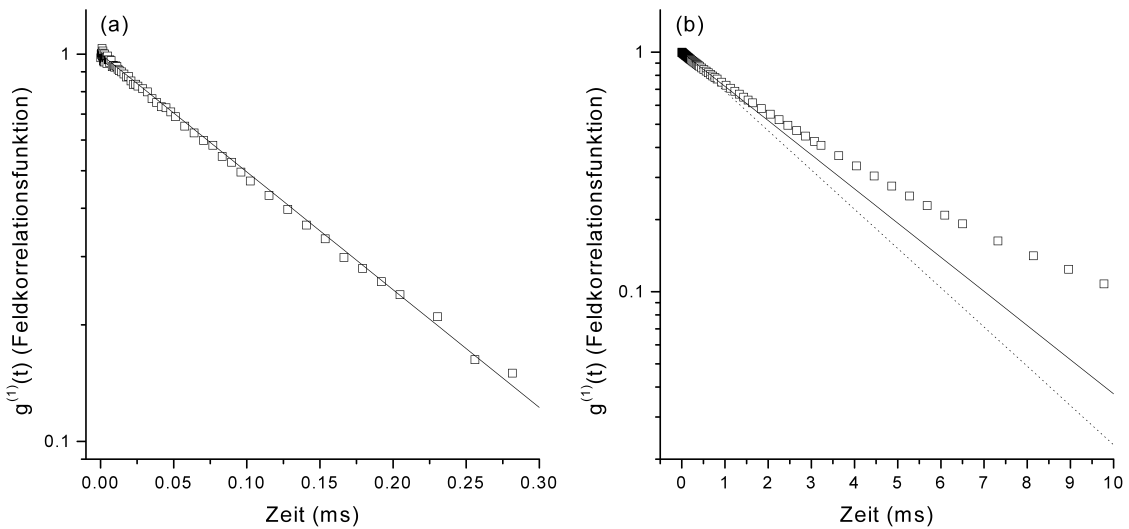


Abb. 5.2.1 Zeitabhängigkeit der Feldkorrelationsfunktion bei (a) $T_c - T = 7$ K und (b) $T_c - T \cong 2.5$ mK. Mit (\square) wird die berechnete [Gl. (5.2.2)] Feldautokorrelationsfunktion dargestellt. Die durchgezogene Geraden sind die Fits von $g_{cross}^{(1)}(t)$. Die gepunktete Linie ist der Fit der Feldautokorrelationsfunktion $g_{auto}^{(1)}(t)$.

In Abb. 5.2.1b sind die Datenpunkte und der Fit von $g_{auto}^{(1)}(t)$ zusammen mit dem Fit der Feldkreuzkorrelationsfunktion $g_{cross}^{(1)}(t)$ für eine Temperatur in der unmittelbaren Nähe von T_c ($T_c - T \cong 2.5$ mK) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Wie schon in Kapitel 5.2.1.2. erklärt wurde, kann nun die Feldautokorrelationsfunktion nicht mehr mit einer monoexponentiellen Funktion beschrieben werden. Die Datenpunkte von $g_{auto}^{(1)}(t)$ weichen bei größer werdenden Zeiten immer stärker vom linearen Verhalten ab. Die Punkte liegen nur für $t \rightarrow 0$ auf einer Geraden (siehe Kapitel 5.2.1.2), so dass nur die Daten aus diesem Bereich angefitet wurden [Gl. (5.2.12)]. Im Vergleich zu Abb. 5.2.1a kann man sehen, dass die Datensätze von $g_{auto}^{(1)}(t)$ und $g_{cross}^{(1)}(t)$ nicht mehr übereinstimmen. Das ist ein Beweis für den Einfluss der Mehrfachstreuung auf die Dynamik. Der Fit von $g_{auto}^{(1)}(t)$ hat eine größere Steigung als der von $g_{cross}^{(1)}(t)$. Dieses war auch zu erwarten, da Γ_m , die mit Gl. (5.2.17) berechnet wurde, positiv sein muss.

Im Weiteren werden die Diffusionskonstanten und die Abfallkonstanten der Einfachstreuung und der Gesamtstreuung analysiert.

5.2.2.1 Auswertung der Dynamik der kritischen Fluktuationen im Falle der Einfachstreuung

Um die Dynamik der kritischen Fluktuationen untersuchen zu können, ist es notwendig, die Diffusionskonstante der Einfachstreuung D_{cross} zu ermitteln (siehe Kapitel 5.2.1.1). In Tabelle 5.2.1 sind für einen Streuwinkel von 60° die Abfallkonstanten Γ_{cross} und die Diffusionskonstanten D_{cross} der Einfachstreuung bei allen reduzierten Temperaturen ε angegeben.

Tabelle 5.2.1 Die Abfallkonstanten Γ_{cross} und die Diffusionskonstanten D_{cross} der Einfachstreuung (für einen Streuwinkel von 60°) zusammen mit den dazugehörigen reduzierten Temperaturen ε (aus der Messung mit der 3D-Kreuzkorrelationsapparatur).

ε	$\Gamma_{cross} 10^3/s^{-1}$	$D_{cross} 10^{12}/m^2s^{-1}$	ε	$\Gamma_{cross} 10^3/s^{-1}$	$D_{cross} 10^{12}/m^2s^{-1}$
0.0229400	7.002 ± 0.527	36.24	2.717E-4	0.5564 ± 0.002	2.880
0.0183611	6.572 ± 0.442	34.01	2.307E-4	0.5131 ± 0.002	2.656
0.0146959	5.641 ± 0.242	29.19	1.977E-4	0.4801 ± 0.002	2.484
0.0117653	5.216 ± 0.190	26.99	1.724E-4	0.4667 ± 0.002	2.415
0.0094195	4.426 ± 0.124	22.91	1.510E-4	0.4371 ± 0.002	2.262
0.0075439	3.876 ± 0.068	20.06	1.326E-4	0.4307 ± 0.002	2.229
0.0060432	3.429 ± 0.039	17.75	1.170E-4	0.4290 ± 0.002	2.220
0.0048429	2.955 ± 0.020	15.29	1.053E-4	0.4164 ± 0.002	2.155
0.0038831	2.556 ± 0.019	13.23	9.61E-5	0.3950 ± 0.002	2.044
0.0031160	2.270 ± 0.009	11.75	8.22E-5	0.3814 ± 0.002	1.974
0.0025018	1.947 ± 0.007	10.08	7.44E-5	0.3839 ± 0.002	1.987
0.0020112	1.673 ± 0.007	8.657	6.27E-5	0.3732 ± 0.002	1.931
0.0016187	1.455 ± 0.005	7.530	5.23E-5	0.3747 ± 0.002	1.939
0.0010546	1.131 ± 0.003	5.853	4.30E-5	0.3636 ± 0.002	1.882
8.541E-4	0.9763 ± 0.003	5.052	3.50E-5	0.3472 ± 0.002	1.797
6.941E-4	0.8347 ± 0.003	4.320	2.82E-5	0.3704 ± 0.004	1.917
5.668E-4	0.7686 ± 0.002	3.978	2.23E-5	0.3537 ± 0.005	1.830
4.683E-4	0.7414 ± 0.002	3.837	1.47E-5	0.3632 ± 0.008	1.880
3.872E-4	0.6511 ± 0.002	3.369	8.5E-6	0.3283 ± 0.001	1.700
3.230E-4	0.5947 ± 0.002	3.078			

In Abb. 5.2.2 ist D_{cross} für alle Streuwinkel in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε dargestellt. Bei großen reduzierten Temperaturen kann man beobachten, dass die Diffusionskonstante D_{cross} winkelunabhängig ist. In diesem Bereich kann die Dynamik der kritischen Streuprozesse mit der von einfachen Partikeln verglichen werden. Die leichte Streuung der Punkte in der Region $\varepsilon > 0.01$ ist durch die Unsicherheit in der Ermittlung von Γ_{cross} zu erklären. Die Feldkreuzkorrelationsfunktion $g_{cross}^{(1)}(t)$, aus der Γ_{cross} bestimmt wird [siehe Gl. (5.2.3)], hat bei diesen Temperaturen einen sehr steilen Abfall. Dadurch sind wenige anfitbare Datenpunkte vorhanden, und die Fehler der Fitparameter sind sehr groß.

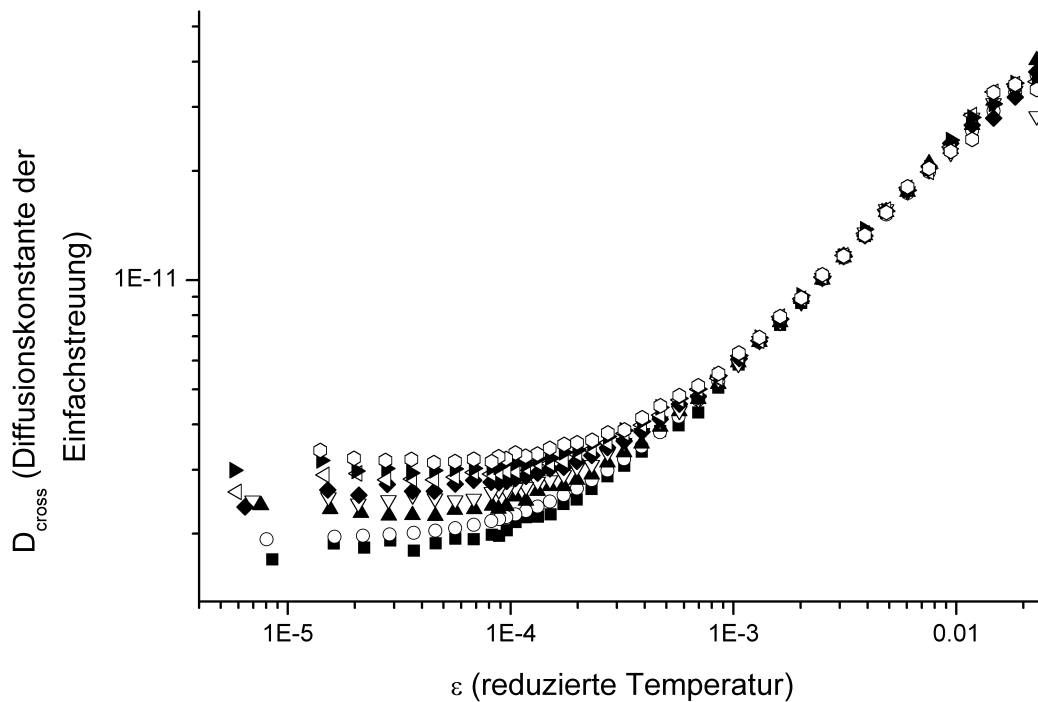


Abb. 5.2.2 Die Diffusionskonstante der Einfachstreuung D_{cross} dargestellt für alle Streuwinkel [60° (■), 70° (○), 80° (▲), 90°(▽), 100° (◆), 110° (◁), 120° (▶), 130° (○)] in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε .

Bei Annäherung an die kritische Temperatur kann man eine immer größer werdende Differenz der Diffusionskonstanten D_{cross} bei unterschiedlichen Streuwinkeln beobachten. Die Winkelunabhängigkeit verschwindet. In diesem Bereich hängt D_{cross} vom Streuwinkel ab. Diese Abhängigkeit ist in der Gleichung von Bhattacharjee *et al.*¹¹¹ [Gl. (5.2.6)] durch die Kawasaki-Funktion [Gl. (5.2.9)] beschrieben. Die q -abhängigen Diffusionskonstanten erreichen bei Annäherung an die kritische Temperatur ein Plateau. Die Diffusionskonstante D_{cross} wird in diesem Bereich praktisch nur von dem kritischen Anteil ΔD bestimmt. D_{cross} hat für $\varepsilon \rightarrow 0$ wegen der Kawasaki-Funktion $\Omega_K(x)$ eine q^y Abhängigkeit, wobei $y = 1 + z_\eta$ und $z_\eta = 0.065$ der kritische Exponent der Viskosität ist. In Abb. 5.2.3 ist D_{cross}/q^y in Abhängigkeit von ε dargestellt. Bei Temperaturen von $\varepsilon < 10^{-4}$ fallen die Datensätze der unterschiedlichen Streuwinkel zusammen. Das beweist, dass in den Experimenten das asymptotische Limit erreicht wurde.

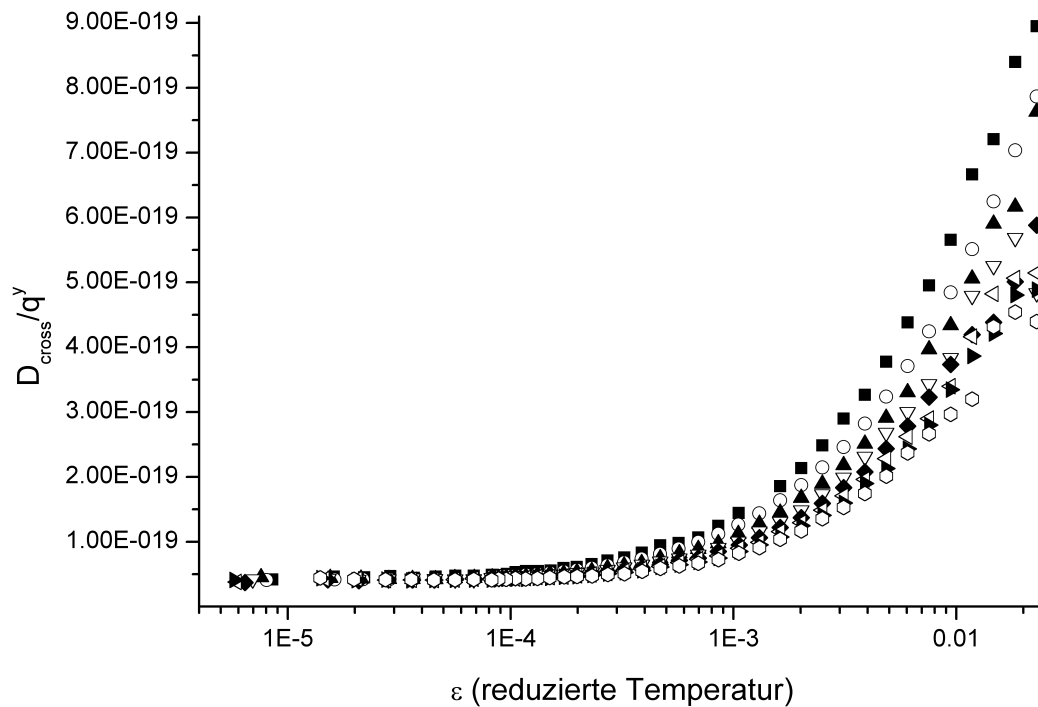


Abb. 5.2.3 Darstellung von D_{cross}/q^γ in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε für alle Streuwinkel. Mit q bezeichnet man den Streuvektor; $\gamma = 1 + z_\eta$, $z_\eta = 0.065$ ist der kritische Exponent der Viskosität. Die Bedeutung der Symbole ist identisch mit der in Abb. 5.2.2.

Tabelle 5.2.2 Ergebnisse aus den Fits der Diffusionskonstante der Einfachstreuung D_{cross} mit Gl. (5.2.6) für die Streuwinkel 60 - 130°.

Streuwinkel/°	R_D	ξ_0/nm	ν
60	1.160 ± 0.009	0.285 ± 0.007	0.629 ± 0.004
70	1.098 ± 0.009	0.291 ± 0.008	0.617 ± 0.005
80	1.109 ± 0.008	0.260 ± 0.006	0.636 ± 0.004
90	1.113 ± 0.006	0.264 ± 0.007	0.635 ± 0.004
100	1.095 ± 0.007	0.279 ± 0.007	0.624 ± 0.005
110	1.102 ± 0.006	0.238 ± 0.008	0.650 ± 0.006
120	1.087 ± 0.005	0.244 ± 0.006	0.643 ± 0.004
130	1.093 ± 0.004	0.264 ± 0.007	0.634 ± 0.005

Für die Bestimmung des kritischen Verhaltens aus den Ergebnissen der dynamischen Lichtstreuung ist ein Anpassen der Datensätze der Diffusionskonstanten D_{cross} [mit Gl. (5.2.6)] bei allen Streuwinkeln erforderlich. Um eine gleichmäßige Gewichtung der Datenpunkte durch die Anpassung zu erhalten, wurde $\ln D_{cross}$ gefittet. Der Fitparameter b aus Gl. (5.2.8) wurde dabei auf den theoretischen Wert¹¹¹ von 0.55 festgesetzt. Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 5.2.2 zusammengefasst. Die Werte zwischen 1.09 - 1.16, die für R_D bei unterschiedlichen Streuwinkeln erhalten wurden, sind im Bereich der Werte aus der Literatur.^{111,113-120} Der kritische Exponent ν hat einen winkelmittelten Wert von $0.633 \pm$

0.005 und entspricht daher, im Rahmen des Fehlers, dem Ising-Wert von $\nu = 0.630$. Außerdem stimmt er mit dem Wert, der mit statischen Lichtstreuung gefunden wurde (siehe Tabelle 5.1.4), sehr gut überein. Die winkelmittelte Amplitude der Korrelationslänge ξ_0 beträgt 0.265 ± 0.007 nm und liegt damit geringfügig unter dem mit statischer Lichtstreuung gefundenen Wert. Alle Fitparameter sind winkelunabhängig, so dass man schlussfolgern kann, dass die 3D-Kreuzkorrelationsapparatur richtig arbeitet. In Abb. 5.2.4 ist die Diffusionskonstante D_{cross} für einen Streuwinkel von 60° in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur dargestellt. Die durchgezogene Linie ist der Fit des Datensatzes mit der Formel von Bhattacharjee *et al.*. Man kann sehen, dass die Beschreibung der Daten durch den Fit sehr gut ist.

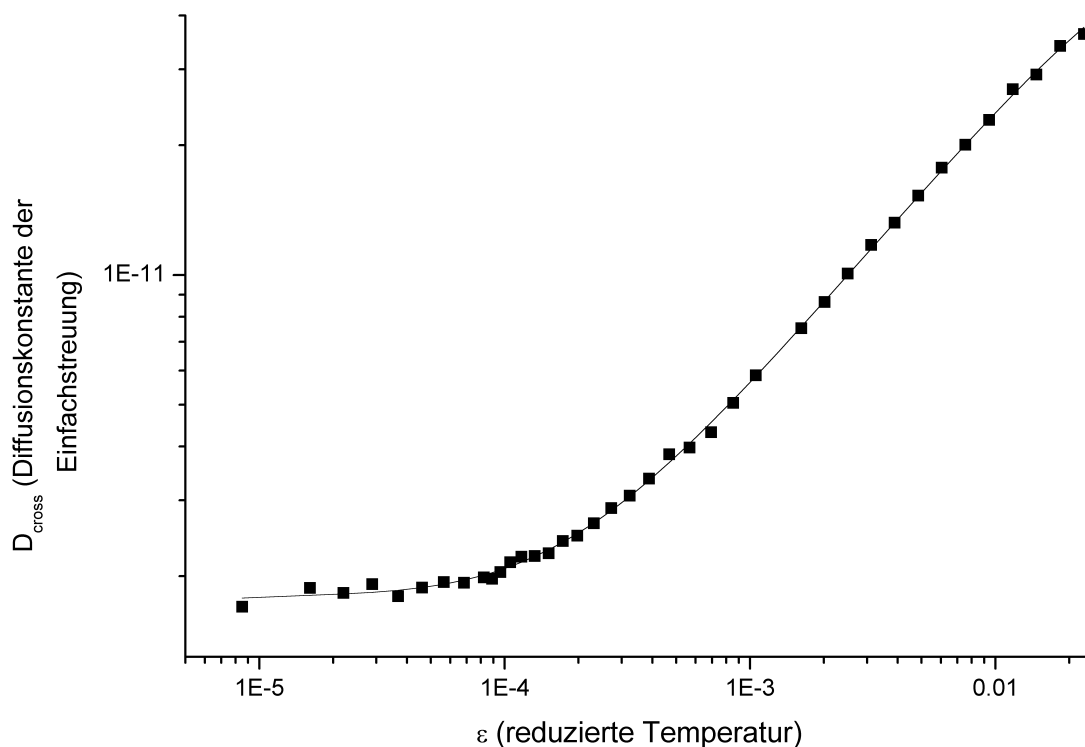


Abb. 5.2.4 Die Diffusionskonstante der Einfachstreuung D_{cross} dargestellt in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε (für einen Streuwinkel von 60°). Die durchgezogene Kurve ist der Fit mit der Funktion von Bhattacharjee *et al.* [Gl. (5.2.6)].

5.2.2.2 Analyse der effektiven Diffusionskonstante der Gesamtstreuung

Aus den experimentellen Ergebnissen der dynamischen Lichtstreuung, die mit der Einstrahlapparatur erhalten wurden (für dieselbe kritische Probe mit 16.5 Massen% Salz), konnten die Abfallkonstanten Γ_{auto} und die Diffusionskonstanten D_{auto} der Gesamtstreuung

berechnet werden (siehe Kapitel 5.2.1.2). In Tabelle 5.2.3 sind diese für einen Streuwinkel von 60° zusammen mit den reduzierten Temperaturen ε angegeben.

Tabelle 5.2.3 Die Abfallkonstanten Γ_{auto} und die Diffusionskonstanten D_{auto} der Gesamtstreuung, die mit der Einstrahlapparatur für einen Streuwinkel von 60° bestimmt wurden und die dazugehörigen reduzierten Temperaturen ε .

ε	$\Gamma_{auto} 10^3/s^{-1}$	$D_{auto} 10^{12}/m^2s^{-1}$	ε	$\Gamma_{auto} 10^3/s^{-1}$	$D_{auto} 10^{12}/m^2s^{-1}$
0.0226793	7.319 ± 0.140	37.87	1.778E-4	0.5147 ± 0.002	2.664
0.0180961	6.683 ± 0.115	34.58	1.509E-4	0.4922 ± 0.002	2.547
0.0144296	5.516 ± 0.045	28.54	1.29E-4	0.4739 ± 0.002	2.453
0.0114963	5.050 ± 0.040	26.13	1.12E-4	0.4548 ± 0.002	2.354
0.0091497	4.456 ± 0.038	23.06	9.79E-5	0.4448 ± 0.002	2.302
0.0072726	3.743 ± 0.037	19.37	8.68E-5	0.4364 ± 0.002	2.258
0.0057706	3.350 ± 0.060	17.33	7.79E-5	0.4248 ± 0.002	2.199
0.0045691	2.864 ± 0.036	14.82	7.1E-5	0.4200 ± 0.002	2.173
0.003608	2.471 ± 0.034	12.79	6.51E-5	0.4182 ± 0.002	2.164
0.002839	2.094 ± 0.034	10.84	6.06E-5	0.4106 ± 0.002	2.125
0.0022238	1.825 ± 0.019	9.446	5.17E-5	0.4091 ± 0.002	2.117
0.0017318	1.558 ± 0.012	8.065	4.35E-5	0.4022 ± 0.002	2.082
0.001338	1.328 ± 0.008	6.872	3.6E-5	0.3899 ± 0.007	2.018
0.001023	1.135 ± 0.009	5.873	2.95E-5	0.3944 ± 0.002	2.041
7.713E-4	0.9753 ± 0.006	5.047	2.29E-5	0.3909 ± 0.002	2.023
5.696E-4	0.8361 ± 0.005	4.327	1.74E-5	0.3816 ± 0.002	1.975
4.082E-4	0.7128 ± 0.003	3.689	1.24E-5	0.3853 ± 0.003	1.994
3.729E-4	0.6879 ± 0.003	3.560	8.2E-6	0.3774 ± 0.002	1.953
3.067E-4	0.6283 ± 0.003	3.252	4.9E-6	0.3846 ± 0.003	1.990
2.54E-4	0.5840 ± 0.003	3.022	1.6E-6	0.3780 ± 0.003	1.956
2.118E-4	0.5413 ± 0.003	2.801			

In Abb. 5.2.5 wird die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten der Gesamtstreuung D_{auto} und der Einfachstreuung D_{cross} bei allen Streuwinkeln verglichen. Weit entfernt von der kritischen Temperatur kann man beobachten, dass die zwei Diffusionskonstanten übereinstimmen. Dies gilt für alle untersuchten Streuwinkel. Dieses Verhalten kann durch die Abwesenheit der Mehrfachstreuung ($R = 1$) bei großen reduzierten Temperaturen erklärt werden. Die Abfallkonstante der Gesamtstreuung Γ_{auto} ist in diesem Fall gleich der Abfallkonstante der Einfachstreuung Γ_{cross} [siehe Gl. (5.2.13)]. Bei großen Streuwinkeln ($\geq 100^\circ$) bleibt die Übereinstimmung von D_{auto} und D_{cross} auch in der Nähe der kritischen Temperatur erhalten. Bei kleinen Streuwinkeln ($60-90^\circ$) dagegen, erscheint bei Annäherung an die kritische Temperatur ein Unterschied zwischen den zwei Diffusionskonstanten. Dieser Unterschied wird mit Abnahme des Winkels immer größer. Die Erklärung dafür ist im Streuverhalten kritischer Proben in der Nähe der kritischen Temperatur zu finden. Der mehrfach gestreute Anteil des Lichtes wird die Probe vorzugsweise bei kleinen Streuwinkeln verlassen, so dass bei kleinen Winkeln der Anteil der Mehrfachstreuung größer ist als bei großen.

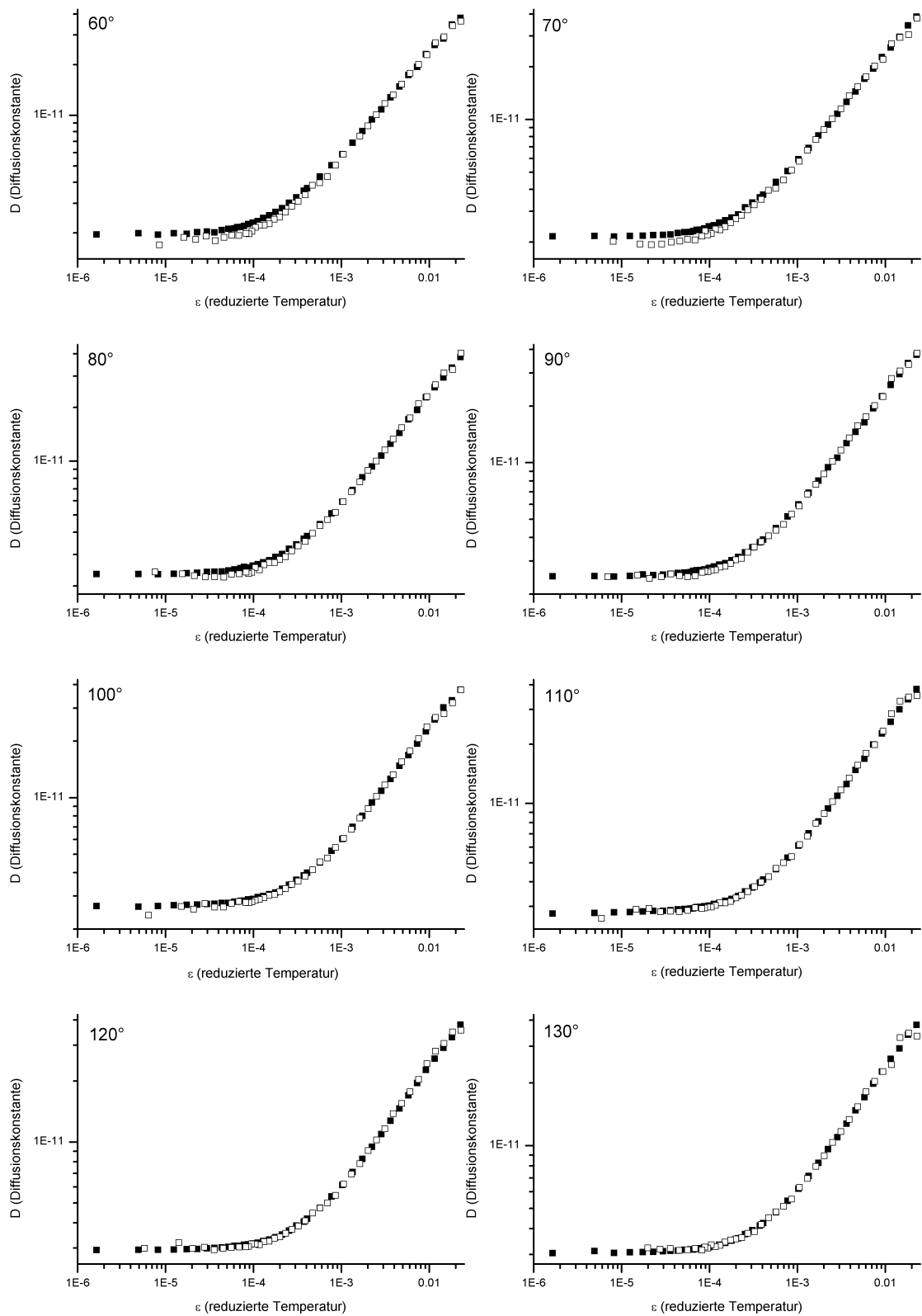


Abb. 5.2.5 Vergleich zwischen den Diffusionskonstanten der Gesamtstreuung D_{auto} (■) und der Einfachstreuung D_{cross} (□) bei allen Streuwinkeln (60 - 130°).

Die Datensätze der Diffusionskonstante der Gesamtstreuung D_{auto} wurden nach dem gleichen Verfahren analysiert wie die der Einfachstreuung D_{cross} (siehe Kapitel 5.2.2.1). Ziel war es herauszufinden, ob sich die kleinen Unterschiede zwischen D_{auto} und D_{cross} auch in den Fitparametern der zwei Diffusionskonstanten widerspiegeln. Die Ergebnisse für die Fitparameter von D_{auto} sind in Tabelle 5.2.4 zu finden. Für den kritischen Exponenten ν (der einen winkelgemittelten Wert von 0.627 ± 0.004 hat) kann im Rahmen des Fehlers kein Unterschied zu dessen Wert aus der Analyse von D_{cross} festgestellt werden (siehe Kapitel 5.2.2.1). Die Amplitude der Korrelationslänge nimmt mit Abnahme des Streuwinkels leicht zu. Der über alle Winkel gemittelte Wert von $\xi_0 = 0.289 \pm 0.007$ ist geringfügig größer als der aus Kapitel 5.2.2.1. Für R_D findet man, dass dieser mit kleiner werdendem Streuwinkel stark zunimmt. Dies war bei der Analyse von D_{cross} nicht der Fall (Tabelle 5.2.2). R_D spielt nur im kritischen Anteil der Diffusionskonstante ΔD eine Rolle [Gl. (5.2.8)], und im asymptotischen Bereich ist $D \cong \Delta D$.¹¹¹ Wenn man Gl. (5.2.8) betrachtet, stellt man fest, dass eine größere Diffusionskonstante $D_{auto} > D_{cross}$ bei gleicher Temperatur und weitgehend gleichen ξ_0 - und ν -Werten einen größeren Wert für R_D als Folge hat. Die Zunahme der Differenz zwischen D_{auto} und D_{cross} mit kleiner werdendem Winkel spiegelt sich in der Zunahme von R_D mit der Abnahme des Streuwinkels wieder.

Tabelle 5.2.4 Die Fitparameter R_D , die Amplituden der Korrelationslänge ξ_0 und die kritischen Exponenten ν , die aus den Fits der Diffusionskonstante der Gesamtstreuung D_{auto} mit der Formel von Bhattacharjee *et al.* [Gl. (5.2.6)] bei allen Streuwinkeln erhalten wurden.

Streuwinkel/ $^\circ$	R_D	ξ_0/nm	ν
60	1.305 ± 0.008	0.331 ± 0.008	0.621 ± 0.004
70	1.236 ± 0.007	0.306 ± 0.008	0.626 ± 0.005
80	1.190 ± 0.006	0.295 ± 0.007	0.627 ± 0.004
90	1.154 ± 0.006	0.289 ± 0.008	0.627 ± 0.005
100	1.132 ± 0.005	0.280 ± 0.007	0.629 ± 0.004
110	1.111 ± 0.005	0.272 ± 0.007	0.630 ± 0.004
120	1.099 ± 0.005	0.277 ± 0.007	0.626 ± 0.005
130	1.090 ± 0.005	0.266 ± 0.007	0.631 ± 0.005

In Abb. 5.2.6 ist die Diffusionskonstante der Gesamtstreuung D_{auto} für einen Streuwinkel von 60° in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur dargestellt. Die durchgezogene Kurve ist der Fit mit den Parametern aus Tabelle 5.2.4. Man kann sehen, dass die Beschreibung der Punkte sehr gut ist.

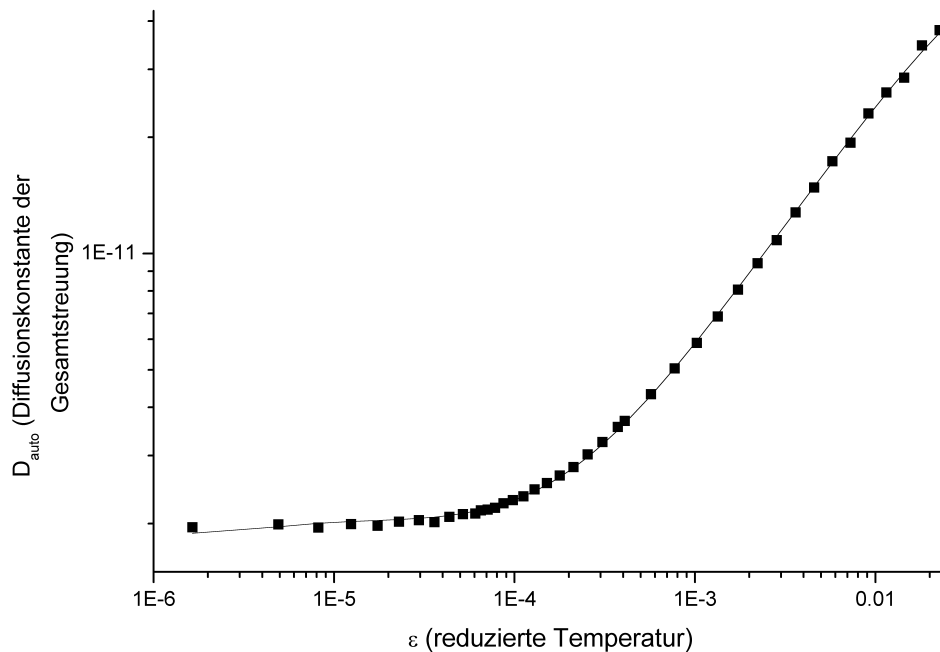


Abb. 5.2.6 Die Diffusionskonstante der Gesamtstreuung D_{auto} dargestellt für einen Streuwinkel von 60° in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε . Die durchgezogene Linie ist der Fit des Datensatzes mit der Formel von Bhattacharjee *et al.* [Gl. (5.2.6)].

5.2.2.3 Die Bestimmung der Abfallkonstante Γ_m und der Diffusionskonstante D_m der Mehrfachstreuung

Da die Diffusionskonstanten der Gesamtstreuung D_{auto} und der Einfachstreuung D_{cross} zuvor berechnet wurden (Kapitel 5.2.2.2 bzw. 5.2.2.1) und R bereits bekannt ist (Kapitel 5.1.3.2), kann nun eine effektive Diffusionskonstante der Mehrfachstreuung D_m mit Hilfe der Gl. (5.2.18) ermittelt werden. Dafür müssen aber die Diffusionskonstanten D_{auto} und D_{cross} bei denselben Temperaturen bekannt sein. Leider sind die Temperaturen aus den Messungen mit der Einstrahlapparatur verschieden von den Messungen mit der 3D-Kreuzkorrelationsapparatur. Daher wurde D_{auto} für die reduzierten Temperaturen der Messung an der Kreuzkorrelationsapparatur mit Hilfe der Fitparameter aus Tabelle 5.2.4 berechnet. Die Bestimmung der Diffusionskonstante der Mehrfachstreuung D_m war nur in den Fällen möglich, wo ein Unterschied zwischen D_{auto} und D_{cross} vorhanden war, also bei kleinen Streuwinkeln ($60 - 90^\circ$) und bei kleinen reduzierten Temperaturen (siehe Abb. 5.2.5). Aus D_m kann anschließend die Abfallkonstante der Mehrfachstreuung Γ_m berechnet werden [Gl. (5.2.4)]. In Tabelle 5.2.5 sind für einen Streuwinkel von 60° die ermittelten Diffusionskonstanten D_m und die Abfallkonstanten Γ_m der Mehrfachstreuung zusammen mit den reduzierten Temperaturen ε der 3D-Kreuzkorrelationsapparaturmessung zu finden.

Tabelle 5.2.5 Die Diffusionskonstanten D_m und die Abfallkonstanten Γ_m der Mehrfachstreuung für einen Streuwinkel von 60° zusammen mit den reduzierten Temperaturen ε der 3D-Kreuzkorrelationsapparaturmessung.

ε	$D_m \cdot 10^{12}/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	$\Gamma_m \cdot 10^3/\text{s}^{-1}$	ε	$D_m \cdot 10^{12}/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	$\Gamma_m \cdot 10^3/\text{s}^{-1}$
0.0020112	290.3	56.09	1.326E-4	4.074	0.7872
0.0016187	250.7	48.450	1.170E-4	3.905	0.7546
0.0010546	133.1	25.72	1.053E-4	3.735	0.7218
8.541E-4	61.88	11.96	9.61E-5	3.532	0.6826
6.941E-4	89.03	17.20	8.22E-5	3.431	0.6630
5.668E-4	17.61	3.404	7.44E-5	3.367	0.6505
4.683E-4	11.16	2.157	6.27E-5	3.278	0.6335
3.872E-4	10.51	2.031	5.23E-5	3.055	0.5902
3.230E-4	8.318	1.607	4.30E-5	2.830	0.5469
2.717E-4	6.141	1.187	3.50E-5	2.722	0.5259
2.307E-4	5.883	1.137	2.82E-5	2.593	0.5010
1.977E-4	5.240	1.012	2.23E-5	2.484	0.4799
1.724E-4	5.204	1.006	1.47E-5	2.383	0.4604
1.510E-4	4.559	0.8810	8.5E-6	2.215	0.4281

Die für verschiedene Streuwinkel ($60\text{-}90^\circ$) ermittelte Abfallkonstante Γ_m ist in Abb. 5.2.7 in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur ε dargestellt. Grund dieser Auftragung war die von Sevenard *et al.*⁹⁶ beobachtete Winkelunabhängigkeit der Abfallkonstante der Mehrfachstreuung bei wässrigen Lösungen mit 126 nm Latex-Teilchen. Wie man sehen kann, ist das Verhalten von Γ_m im Falle der kritischen Probe des Systems 3MP/NaBr/H₂O mit 16.5 Massen% Salz verschieden von dem Verhalten der „klassischen“ Latex-Streupartikel. Bei großen reduzierten Temperaturen ist eine winkelunabhängige Streuung von Γ_m zu beobachten. Diese temperaturbegrenzte Winkelunabhängigkeit ist dadurch zu erklären, dass in diesem Temperaturbereich die „kritischen Streuelemente“ (die Korrelationslänge ξ) die selbe Größenordnung haben wie die „klassischen“ Latex-Streupartikel. Dadurch sind die Ergebnisse aus diesem Temperaturbereich im Einklang mit denen von Sevenard *et al.*. Da die Mehrfachstreuung in diesem Temperaturbereich sehr gering ist, war die Bestimmung von Γ_m schwierig und mit einer Unsicherheit verbunden. In Folge dessen streuen die Punkte in der Auftragung. Bei Annäherung an die kritische Temperatur unterscheiden sich die Werte für Γ_m bei den verschiedenen Streuwinkeln, so dass am asymptotischen Limit eine klare Winkelabhängigkeit von Γ_m zu beobachten ist. Dieses Verhalten stimmt mit der Winkelunabhängigkeit von Γ_m für kleine Streuer (Latex-Teilchen) nicht mehr überein. In der Nähe des kritischen Punktes hat die Streuintensität der kritischer Fluktuationen eine Winkelabhängigkeit, während die „klassischen“ Latex-Teilchen isotrop streuen. Die Gesamtstreuintensität I_t und der Korrekturfaktor für Mehrfachstreuung R haben in der Nähe der kritischen Temperatur eine starke Winkelabhängigkeit. Dadurch wird auch die

Streuintensität der Mehrfachstreuung I_m stark winkelabhängig sein. Das könnte der Grund für die Winkelabhängigkeit von Γ_m bei kleinen reduzierten Temperaturen sein.

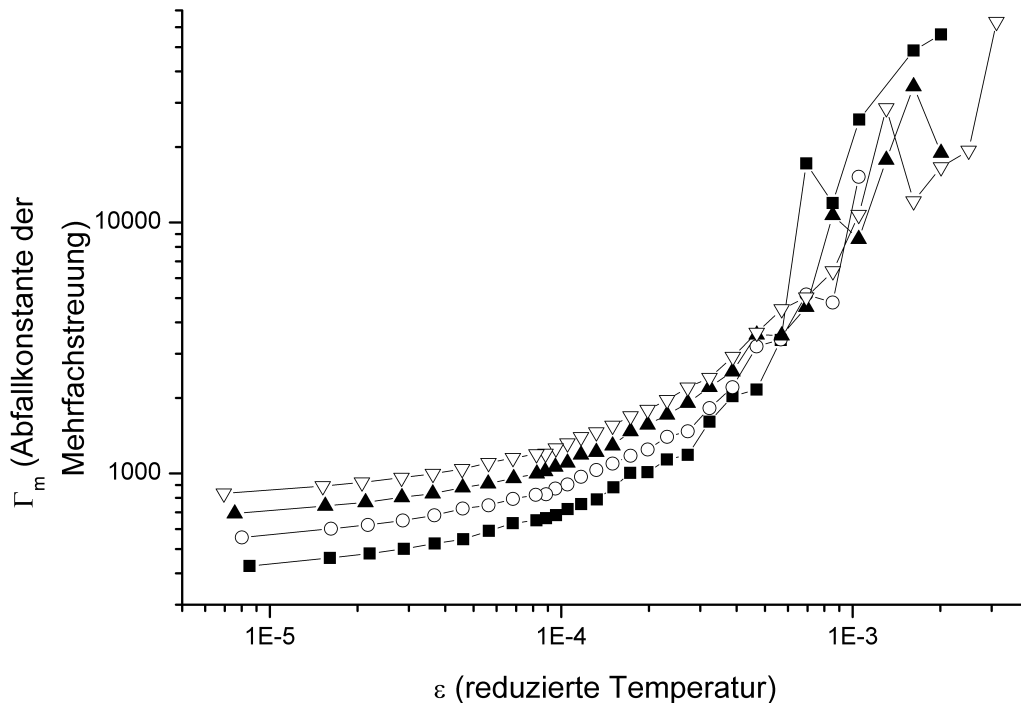


Abb. 5.2.7 Die für verschiedene Streuwinkel [60° (■), 70° (○), 80° (▲), 90°(▽)] ermittelte Abfallkonstante der Mehrfachstreuung Γ_m dargestellt in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε .

In Abb. 5.2.8 ist für die Streuwinkel von 60 - 90° die Diffusionskonstante D_m in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur dargestellt. Da bei großen reduzierten Temperaturen Γ_m winkelunabhängig ist (siehe Abb. 5.2.7), ist natürlich zu erwarten, dass $D_m = \Gamma_m/q^2$ in demselben Temperaturbereich winkelabhängig ist. Abb. 5.2.8 zeigt weit weg von T_c diese erwartete Winkelabhängigkeit von D_m . Bei Annäherung an die kritische Temperatur laufen die Diffusionskonstanten der verschiedenen Streuwinkel zusammen, so dass am asymptotischen Limit eine Winkelunabhängigkeit erreicht wird. Dieses Verhalten beweist, dass die Abfallkonstante Γ_m in der Nähe der kritischen Temperatur (siehe Abb. 5.2.7) eine q^2 -Abhängigkeit hat. Eine quantitative, theoretisch begründbare, Erklärung dafür gibt es aber noch nicht.

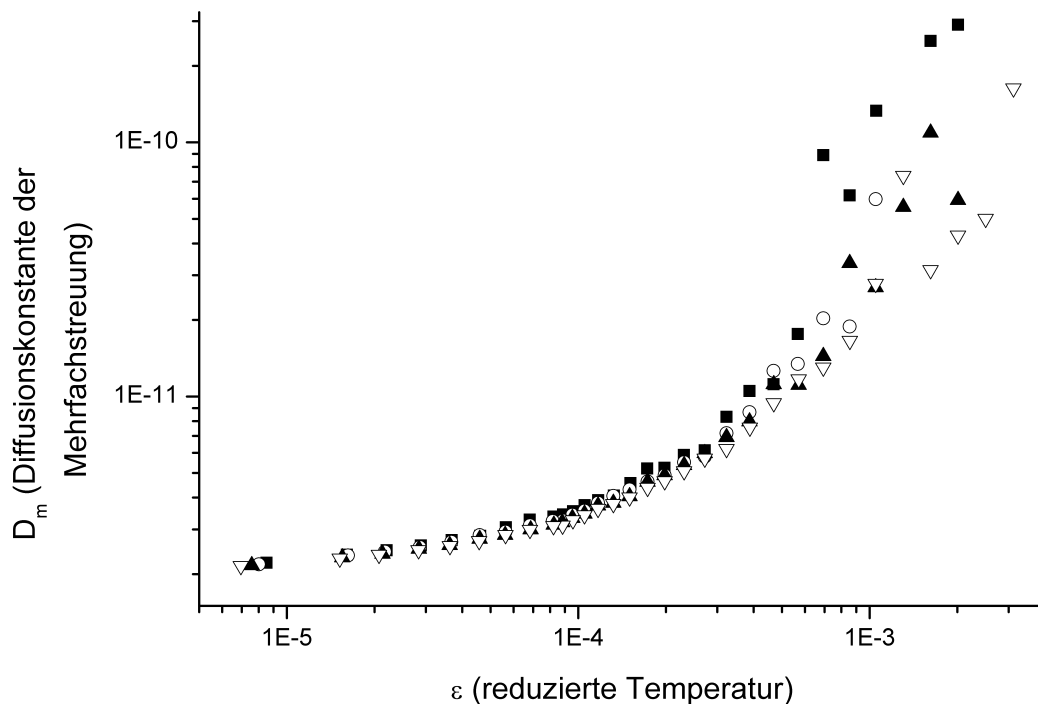


Abb. 5.2.8 Die Diffusionskonstante der Mehrfachstreuung D_m dargestellt für die Streuwinkel von 60° (■), 70° (○), 80° (▲), 90° (▽) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε .

5.2.3 Diskussion der Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung

Es wurde die Dynamik der Lichtstreuung an der kritischen Probe des Systems 3MP/NaBr/H₂O mit 16.5 Massen% Salz untersucht. Die störenden Beiträge der Mehrfachstreuung konnten mit Hilfe der 3D-Kreuzkorrelationstechnik beseitigt werden. Durch die Analyse der Diffusionskonstante der Feldkreuzkorrelationsfunktion D_{cross} bestätigte sich das Ising kritische Verhalten, das aus der Auswertung der statischen Lichtstreudaten (siehe Kapitel 5.1) erhalten wurde. Der kritische Exponent ν und die Amplitude der Korrelationslänge ξ_0 sind weitgehend gleich zu den mit statischer Lichtstreuung gefundenen Werten.

In der Nähe der kritischen Temperatur konnte bei kleinen Streuwinkeln (60° - 90°) ein Unterschied zwischen den Diffusionskonstanten der Gesamtstreuung D_{auto} und der Einfachstreuung D_{cross} festgestellt werden, wobei $D_{auto} > D_{cross}$ ist. Diese Differenz ist eine Folge der Mehrfachstreuung. Es stellte sich die Frage, ob sich die Mehrfachstreuung auch auf die kritischen Fitparameter auswirkt. Dazu wurde die Diffusionskonstante der Gesamtstreuung D_{auto} , die auch einen Mehrfachstreuungsanteil enthält, nach der Formel von Bhattacharjee *et al.* analysiert, um dann die Fitparameter (Tabelle 5.2.4) mit denen aus der

Analyse der Diffusionskonstante der Einfachstreuung D_{cross} (Tabelle 5.2.2) vergleichen zu können. Es stellte sich heraus, dass der kritische Exponent ν und die Amplitude der Korrelationslänge ξ_0 von der Mehrfachstreuung nicht beeinflusst werden, da der Temperaturbereich in dem ν und ξ_0 eine wichtige Rolle spielen bei großen reduzierten Temperaturen liegt, also in einem Bereich, wo keine Mehrfachstreuung zu beobachten ist. Die Differenz zwischen D_{auto} und D_{cross} wird nur in den Werten von R_D sichtbar. Die Zunahme von R_D mit der Abnahme des Streuwinkels ist eine Konsequenz der zunehmenden Differenz zwischen D_{auto} und D_{cross} mit kleiner werdendem Winkel (siehe Tabelle 5.2.4 und 5.2.2).

Die Mehrfachstreuung wirkt sich im Falle der dynamischen Streuung nicht auf den effektiven Wert des kritischen Exponenten ν aus. Das kritische Verhalten, das dadurch bestimmt wird, kann mit größter Sicherheit als richtig angenommen werden. Man kann also sagen, dass die Auswertung der dynamischen Lichtstreudaten im Gegensatz zur Auswertung der statischen Daten nur wenig von der Mehrfachstreuung beeinflusst wird.

Es konnten die effektiven Abfallkonstanten Γ_m und die Diffusionskonstanten D_m der Mehrfachstreuung ermittelt werden. Bei großen reduzierten Temperaturen ist Γ_m winkelunabhängig. Dieses Verhalten stimmt mit den Ergebnissen von Sevenard *et al.*⁹⁶ überein, die eine Winkelunabhängigkeit der Abfallkonstante der Mehrfachstreuung „klassischer“ Latex-Teilchen nachweisen. In der Nähe der kritischen Temperatur dagegen wurde eine $1/q^2$ Winkelabhängigkeit von Γ_m gefunden, was im Gegensatz zum Verhalten von Γ_m für „klassische“ Streupartikel steht. Für die Winkelabhängigkeit von Γ_m bei kleinen reduzierten Temperaturen konnte bisher keine quantitative Theorie entwickelt werden. Die Entwicklung von Simulationsmethoden und theoretischen Arbeiten, die das dynamische Verhalten der Lichtstreuung mit Mehrfachstreuung behandeln, ist notwendig zum Verständnis dieses Ergebnisses. Experimentell sollte darüber hinaus das Verhalten von Γ_m bei großen reduzierten Temperaturen durch Messungen an kritischen Systemen mit einer größeren Trübung besser bestimmt werden.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das kritische Verhalten des System 3-Methylpyridin/H₂O/NaBr mit verschiedenen Messmethoden untersucht.

Durch die Erstellung der Phasendiagramme und der anschließende Bestimmung der kritischen Punkte bei verschiedenen Salzkonzentrationen (10, 12, 14, 16, 16.5, 17, 18, 19 Massen% NaBr) konnte der von Anisimov *et al.*³⁴⁻³⁶ gefundene „dip“ in der Lage der kritischen Punkte nicht bestätigt werden.

Die Viskositätsmessungen, die an den kritischen Proben der zuvor erwähnten Salzkonzentrationsreihen durchgeführt wurden, ergaben eine kritische Anomalie, wie sie für Ising-Verhalten typisch ist. Aus der anschließenden Analyse der Daten wurden für die kritischen Exponenten der Viskosität Werte erhalten, die dem theoretischen Ising-Wert sehr ähnlich sind. Außerdem konnte keinerlei Abhängigkeit der Kritikalität von der NaBr Konzentration festgestellt werden.

Dieselbe Schlussfolgerung, nämlich dass Ising kritisches Verhalten vorliegt, ergab auch die Analyse der Brechungsindexdaten. Dabei wurden die kritischen Proben der 10, 14, 16, 16.5 und 17 Massen% NaBr-Konzentrationsreihen untersucht. Mit Hilfe des 3D-Phasendiagramms, das mit der visuellen Methode bestimmt wurde, konnte eine Methode zur Abschätzung der Konzentrationen der drei Komponenten in den zwei koexistierenden Phasen entwickelt werden. Die Koexistenzkurven, die mit Hilfe der abgeschätzten Konzentrationen erstellt wurden, stimmen im experimentell analysierten Konzentrationsbereich mit den visuell bestimmten Phasendiagrammen sehr gut überein.

Die zuvor erwähnten kritischen Proben (der 10, 14, 16, 16.5 und 17 Massen% NaBr-Reihen) wurden auch durch winkelabhängige statische und dynamische Lichtstreuemessungen mit der Einstrahlapparatur untersucht. Am Anfang der Messungen konnte in den Proben die Existenz von Inhomogenitäten nachgewiesen werden. Durch eine nähere Analyse wurde festgestellt, dass diese Störungen nach ungefähr einer Woche verschwanden. Man muss hier erwähnen, dass die Lichtstreuergebnisse von Anisimov *et al.*³⁴⁻³⁶ vermutlich durch solche Inhomogenitätsbeiträge verfälscht wurden.

Da die Lichtstreuemessungen dieser Arbeit nach einer Wartezeit von ~ 8 Tagen gestartet wurden, als keine Inhomogenitäten mehr zu sehen waren, sind die so erhaltenen Ergebnisse von denen von Anisimov *et al.* vollkommen verschieden. Außerdem konnte durch eine mK Temperierung auch der Bereich in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur untersucht werden. Dieser Temperaturbereich wurde von Anisimov *et al.* in der Datenanalyse

gar nicht berücksichtigt. Die erforderlichen Mehrfachstreuungskorrekturen wurden auf der Basis von Monte-Carlo Simulationsergebnissen durchgeführt.

Durch die Analyse des kritischen Verhaltens konnte Ising-Verhalten, sowohl bei den Proben mit einem kleinen Salzgehalt (z.B. 10 Massen% NaBr), als auch bei denen, die viel Salz enthielten (z.B. 17 Massen% NaBr), nachgewiesen werden. Dieses stimmt mit den Ergebnissen von Anisimov *et al.* nicht überein, die einen Übergang von Ising (bei kleinen Salzkonzentrationen) zu Mean-Field trikritischem Verhalten (bei 16.5-17 Massen% NaBr) berichteten.

Die kritische Probe mit 16.5 Massen% NaBr, die Konzentration bei der Anisimov *et al.*³⁴⁻³⁶ den trikritische Punkt vermuteten, wurde auch mit Hilfe der 3D-Kreuzkorrelationsapparatur gemessen. Die Mehrfachstreuungskorrekturen der statischen Lichtstreudaten konnten nun auch mit Hilfe der Amplitude der Kreuzkorrelationsfunktion durchgeführt werden. Beim Vergleich der so korrigierten Daten mit denen, die durch eine Monte-Carlo Simulation korrigiert wurden, konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Das ist ein Beweis dafür, dass die 3D-Kreuzkorrelationsapparatur eine gute Trennung der Mehrfachstreuung von der Einfachstreuung ermöglicht und dass sich das kritische Verhalten der Proben mit der Zeit nicht ändert.

Die Auswertung der Diffusionskonstante der Einfachstreuung, die aus der Kreuzkorrelationsfunktion erhalten wurde, ergab auch klares Ising kritisches Verhalten. Durch den Vergleich der Diffusionskonstante der Einfachstreuung mit dem der Gesamtstreuung konnten bei kleinen Winkeln (60-90°) in der Nähe der kritischen Temperatur kleine Unterschiede festgestellt werden. Diese Differenzen wurde dem Mehrfachstreuungsanteil des Lichtes zugeordnet. Es war möglich eine sogenannte Diffusionskonstante D_m und Abfallkonstante Γ_m der Mehrfachstreuung zu ermitteln, deren Winkelabhängigkeit mit der Teilchengröße (Korrelationslänge) und der hohen Turbidität zu erklären ist.

Mit keiner der verwendeten Methoden konnten die Ergebnisse von Anisimov *et al.* bestätigt werden. Die Messungen dieser Arbeit schließen die Existenz des vermuteten trikritischen Punktes aus.

7 Literaturverzeichnis

- 1 A. A. Povodyrev, M. A. Anisimov, J. V. Sengers, W. L. Marshall und J. M. H. Levelt Sengers, *Int. J. Thermophys.*, 1999, **20**, 1529.
- 2 C. Kim und M. E. Fisher, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 11785.
- 3 K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 333.
- 4 M. E. Fisher, *J. Stat. Phys.*, 1994, **75**, 1.
- 5 M. E. Fisher, *J. Phys. Condens. Matter*, 1996, **8**, 9103.
- 6 G. Stell, *J. Stat. Phys.*, 1995, **78**, 197.
- 7 G. Stell, *J. Phys. Condens. Matter*, 1996, **8**, 9329.
- 8 H. Weingärtner und W. Schröer, *Adv. Chem. Phys.*, 2001, **116**, 1.
- 9 J. M. H. Levelt Sengers, A. H. Harvey und S. Wiegand in *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, eds. J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, H. J. White, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- 10 M. A. Anisimov, *Critical phenomena in Liquids and Liquid Crystals*, Gordon and Breach, Philadelphia, 1991.
- 11 J. L. Bischoff und R. Rosenbauer, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, **52**, 2121.
- 12 A. H. Harvey und J. M. H. Levelt Sengers, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **156**, 415.
- 13 K. S. Pitzer und J. C. Tanger IV, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **156**, 418.
- 14 T. Narayanan und K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 9170.
- 15 T. Narayanan und K. S. Pitzer, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73**, 3002.
- 16 T. Narayanan und K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 8118.
- 17 M. Kleemeier, S. Wiegand, T. Derr, V. Weiss, W. Schröer und H. Weingärtner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 27.
- 18 M. Kleemeier, *Dissertationsarbeit*, Universität Bremen, 1999.
- 19 M. Kleemeier, S. Wiegand, W. Schröer und H. Weingärtner, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 3085.
- 20 M. Plikat, *Diplomarbeit*, Universität Bremen, 1995.
- 21 W. Schröer, M. Kleemeier, M. Plikat, V. C. Weiß und S. Wiegand, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1996, **8**, 9321.

- 22 S. Wiegand, Dissertationsarbeit, Universität Bremen, 1993.
- 23 M. Kleemeier, W. Schröer und H. Weingärtner, *J. Mol. Liquids*, 1997, **73/74**, 501.
- 24 R. R. Singh und K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 6775.
- 25 K. C. Zhang, M. E. Briggs, R. W. Gammon und J. M. H. Levelt Sengers, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 8692.
- 26 S. Wiegand, J. M. H. Levelt Sengers, K. C. Zhang, M. E. Briggs und R. W. Gammon, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 2777.
- 27 S. Wiegand, R. F. Berg und J. M. H. Levelt Sengers, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 4533.
- 28 S. Wiegand, M. E. Briggs, J. M. H. Levelt Sengers, M. Kleemeier und W. Schröer, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 9038.
- 29 H. L. Bianchi und M. L. Japas, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 10472.
- 30 K. Gutkowski, M. A. Anisimov und J. V. Sengers, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 3133.
- 31 M. A. Anisimov und J. V. Sengers in *Steam, Water and Hydrothermal Systems*, eds. P. Tremaine, P. G. Hill, D. E. Irish und P. V. Balakrishnan, Nat. Res. Council Press, Ottawa, 2000, S. 328.
- 32 G. M. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 325.
- 33 B. V. Prafulla, T. Narayanan und A. Kumar, *Phys. Rev. A*, 1992, **46**, 7456.
- 34 L. A. Bulavin, A. V. Oleinikova und A. V. Petroviiiskijj, *Intern. J. Thermophys.*, 1996, **17**, 137.
- 35 A. Oleinikova, L. Bulavin und V. Pipich, *Chem. Phys. Lett.* 1997, **278**, 121.
- 36 J. Jacob, A. Kumar, M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev und J. V. Sengers, *Phys. Rev. E*, 1998, **58**, 2188.
- 37 J. Jacob, M. A. Anisimov, A. Kumar, V. A. Agayan und J. V. Sengers, *Int. J. of Thermophys.*, 2000, **21**, 1321.
- 38 M. A. Anisimov, J. Jacob, A. Kumar, V. A. Agayan und J. V. Sengers, *Phys. Rev Lett.*, 2000, **85**, 2336.
- 39 H. Weingärtner, T. Merkel, U. Maurer, J.-P. Conzen, H. Glassbrenner und S. Käshammer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 1579.
- 40 M. A. Anisimov, S. B. Kiselev, J. V. Sengers und S. Tang, *Physica A*, 1992, **188**, 487.
- 41 M. A. Anisimov und J. V. Sengers in *Supercritical Fluids*, eds. E. Kiran, P. G. Debenedetti und C. J. Peters., Kluwer, Amsterdam, 2000, S. 89.

- 42 M. A. Anisimov, V. A. Agayan und E. E. Gorodetskii, *JETP Lett.* 2000, **72**, 578.
- 43 J. K. Bhattacharjee, R. A. Ferrell, R. S. Basu und J. V. Sengers, *Phys. Rev. A* , 1981, **24**, 1469.
- 44 H. Hao und R. Ferrell, unveröffentlicht, zitiert nach J. F. Douglas *Macromolecules*, 1992, **25**, 1468.
- 45 R. F. Berg und M. R. Moldover, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 1926.
- 46 R. F. Berg und M. R. Moldover, *J. Chem. Phys.* , 1988, **89**, 3694.
- 47 A. Zielesny und D. Woermann, *J. Chem. Soc. Farad. Trans*, 1994, **90**, 2215.
- 48 A. Oleinikova und M. Bonetti, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 3111.
- 49 P. Pfeuty und G. Toulouse, *Introduction to the Renormalization Group and to Critical Phenomena*, Wiley, London, 1977.
- 50 R. Folk und G. Moser, *Phys. Rev. E*, 1994, **49**, 3128.
- 51 B. P. Lee und M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 2906.
- 52 V. C. Weiss und W. Schröder, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 4867.
- 53 E. Luijten, M. E. Fisher und A. Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 185701.
- 54 NIST, Internet Datensammlung, <http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi>.
- 55 *Landold Börnstein, Reine Stoffe in kondensierter Phasen - Anorganische Verbindungen*, Springer Berlin, Heidelberg, 2001, S. 485.
- 56 D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 1463.
- 57 A. Onuki, K. Yamazaki und K. Kawasaki, *Ann. Phys.*, 1981, **131**, 217.
- 58 C. Houessou, P. Guenoun, R. Gastaud, F. Perrot und D. Beysens, *Phys. Rev. A*, 1985, **32**, 1818.
- 59 V. Sengers, D. Bedeaux, P. Mazur und S. C. Greer, *Physica A*, 1980, **104**, 573.
- 60 J. L. Tveekrem, S. C. Greer und D. T. Jacobs, *Macromolecules*, 1988, **21**, 147.
- 61 D. Buckingham und C. Graham, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, 1974, **336**, 275.
- 62 M. Wagner, O. Stanga und W. Schröder, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 5300.
- 63 L. Koo und M. S. Green, *Phys. Rev. A*, 1981, **23**, 2650.
- 64 B. Widom, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.*, 1972, **16**, 161.

- 65 G. Orkoulas, M. E. Fisher und A.Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. E*, 2001, **63**, 51507.
- 66 S. C. Greer, B. K. Das, A. Kumar und E. S. R. Gopal, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 4554.
- 67 P. Damay und F. Leclercq, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 590.
- 68 L. Japas und J. M. H. Levelt Sengers, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5361.
- 69 R. B. Griffiths und J. C. Wheeler, *Phys. Rev., A*, 1970, **2**, 1047.
- 70 K. I. Gutkovski, H. L. Bianchi und M. L. Japas, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 2808.
- 71 *Landolt Börnstein*, Springer-Verlag Berlin, New Series III/38B, 1996, S. 131; II/8, 1962, S. 2.
- 72 M. A. Anisimov, A. F. Kostko und J. V. Sengers, *Phys. Rev. E*, 2002, **65**, 051805.
- 73 F. Kostko, M. A. Anisimov und J. V. Sengers, *Phys. Rev. E*, 2002, **66**, 20803.
- 74 M. Nakata, T. Dobashi, Y. Inaakuma und K. Yamamura, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 6617.
- 75 M. A. Anisimov in *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in disordered substances*, eds. V. V. Brazhkin, S. V. Ryzhov und H.E. Stanley, Kluwer, Amsterdam, 2001.
- 76 J. Jacob, A. Kumar, S. Asokan, D. Sen, R. Chitra und S. Mazumder, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **180**, 3044.
- 77 A. Oleinikova und H. Weingärtner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 955.
- 78 T. Narayanan und A. Kumar, *Phys. Rep.*, 1994, **249**, 218.
- 79 J. N. Shaumeyer, R. W. Gammon und J. V. Sengers, Kapitel 8 Light Scattering, in *Measurements of Transport properties of Fluids*, ed. W. A. Wakeham, A. Nagashima und J. V Sengers, IUPAC Chemical data series No. 37, Blackwell, Oxford, 1991, S. 197.
- 80 W. Schröer, *J. Mol. Liquids*, 2002, **98/99**, 225.
- 81 V. G. Puglielli und N. C. Ford, *Phys. Rev. Lett.*, 1970, **25**, 143.
- 82 R. F. Chang, H. Burstyn und J. V. Sengers, *Phys. Rev. A*, 1979, **19**, 866.
- 83 M. E. Fisher und J. S. Langer, *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **20**, 665.
- 84 M. E. Fisher und R. J. Burford, *Phys. Rev.*, 1967, **156**, 583.
- 85 C. Bagnuls und C. Bevellier, *Phys. Rev. B*, 1981, **24**, 1226.
- 86 J. Liu und M. E. Fisher, *J. Stat. Phys.*, 1990, **58**, 431.

- 87 J. V. Sengers und M. R. Moldover, *Phys. Lett. A*, 1978, **66**, 44.
- 88 D. T. Jacobs, *Phys. Rev. A*, 1986, **33**, 2605.
- 89 C. Bagnuls and C. Bevellier, *Phys. Rev. B*, 1985, **32**, 7209.
- 90 J. K. G. Dhont, *Physica A*, 1985, **120**, 375.
- 91 J. G. Shanks und J. V. Sengers, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 885.
- 92 K. Schätzel, *J. Mod. Optics*, 1991, **38**, 1849.
- 93 A. E. Bailey und D. S. Cannell, *Phys. Rev. E*, 1994, **50**, 4853.
- 94 L. B. Aberle, P. Hülstede, S. Wiegand, W. Schröer und W. Staude, *Appl. Opt.*, 1998, **37**, 6511.
- 95 E. Overbeck und C. Sinn, *J. Mod. Opt.*, 1999, **46**, 303.
- 96 E. Sevenard und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1900.
- 97 J. Rička, *Appl. Optics*, 1998, **32**, 2860.
- 98 M. Kleemeier, Dissertationsarbeit, Universität Bremen, 1999.
- 99 M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 100 O. Koch, Dissertationsarbeit, Universität Bremen, 2000.
- 101 J-M. Schröder, S. Wiegand, L. B. Aberle, M. Kleemeier und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 3287.
- 102 M. P. Hernandez, F. Ortega und R. G. Rubio, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 4428.
- 103 C. Baaken, L. Belkoura, S. Fusenig, T. Müller-Kirschbaum und D. Woermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 150.
- 104 A. Zielesny, L. Belkoura und D. Woermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 579.
- 105 L. B. Aberle, M. Kleemeier, P. Hülstede, S. Wiegand, W. Schröer und W. Staude, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 1999, **32**, 22.
- 106 M. A. Anisimov und A. F. Kostko, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 107 H. L. Friedman, *J. Solution Chem.*, 1972, **2**, 354.
- 108 K. Gutkowski, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 109 G. Eden und W. Schröer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 411.

- 110 E. Jakeman, in *Photon Correlation and Light beating Spectroscopy*, eds. H. Z. Cummins und E. R. Pike, Plenum Press, New York, 1973, S. 75.
- 111 H. C. Burstyn, J. V. Sengers, J. K. Bhattacharjee und R. A. Ferrell, *Phys. Rev. A*, 1983, **28**, 1567.
- 112 K. Kawasaki, in *Phase Transitions and Critical Phenomena Vol. 5a*, eds. C. Domb und M. S. Green, Academic, New York, 1976, S. 165.
- 113 G. Paladin und L. Peliti, *J. Phys. (Paris) Lett.*, 1982, **43**, L15.
- 114 H. C. Burstyn, J. V. Sengers und P. Esfandiari, *Phys. Rev. A*, 1980, **22**, 282.
- 115 S. H. Chen, C. C. Lai, J. Rouch und P. Tartaglia, *Phys. Rev. A*, 1983, **27**, 1086.
- 116 D. Beysens, in *Phase Transitions: Cargèse 1980*, eds. M. Levy, J. C. Le Guillou und J. Zinn-Justin, Plenum, New York, 1982.
- 117 D. Beysens und A. Bourgou, in *Proceedings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties*, eds. J. V. Sengers, American Society of Mechanical Engineers, New York, 1982, S. 383.
- 118 H. Güttinger und D. S. Cannell, *Phys. Rev. A*, 1980, **22**, 285.
- 119 R. F. Chang und T. Doiron, in *Proceedings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties*, eds. J. V. Sengers, American Society of Mechanical Engineers, New York, 1982, S. 458.
- 120 K. Hamano, T. Namura, T. Kawazura und N. Kuwahara, *Phys. Rev. A*, 1982, **26**, 1153.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name	Stanga	
Vorname	Olimpiu Nicolae	
Geburtsdatum und -ort	02. 10. 1977	Deva; Rumänien
Familienstand	ledig	

Schulbildung

09. 1984 - 06. 1988	Grundschule Nr.1	Deva; Rumänien
09. 1988 - 06. 1992	Gymnasium: Schule Nr.1	Deva; Rumänien
09. 1992 - 06. 1996	„Decebal“ Gymnasium, intensiv Englischklasse	Deva; Rumänien
06. 1996	Abitur	Deva; Rumänien

Studium

10. 1996 - 06. 2000	Studium der Chemie „Babes - Bolyai“ Universität; Fakultät für Chemie und Chemieingenieurwesen	Klausenburg; Rumänien
06. 2000	Diplomarbeit Titel: Neue hypervalente Organobismut Verbindungen	Klausenburg; Rumänien
06. 2000	Lizenzdiplom in Chemie	Klausenburg; Rumänien
seit - 11. 2000	Arbeit an der Dissertation; Universität Bremen; AG Prof. Dr. Wolfram Schröer PhD	Bremen; Deutschland

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- 1 Tricriticality in the ternary system 3-methylpyridine/water/NaBr? Measurements of the viscosity
M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 5300-5306
- 2 Tricriticality in the ternary system 3-methylpyridine/water/NaBr? The coexistence curves
M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1225-1234
- 3 Corresponding states analysis of the critical points in binary solutions of room temperature ionic liquids
M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 3943-3950
- 4 Hypervalent 5-Bi-12 derivatives containing dichalcogenoimidodiphosphinato ligands. Crystal structure and solution behaviour of $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{BiCl}[(\text{XPR}_2)(\text{YPR}'_2)\text{N}]$ (X, Y = O, S, Se; R, R' = Me, Ph)
L. Balazs, O. Stanga, H. J. Breunig und C. Silvestru, *Dalton Trans.*, 2003, **11**, 2237-2242
- 5 Tricriticality in the ternary system 3-methylpyridine/water/NaBr? The light-scattering intensity
M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 580-589
- 6 Critical viscosity near the liquid-liquid phase transition in the solution of the ionic liquid 1-methyl-3-hexylimidazolium tetrafluoroborate in 1-pentanol
M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 1750-1757
- 7 The liquid-liquid coexistence of binary mixtures of the room temperature ionic liquid 1-methyl-3-hexylimidazolium tetrafluoroborate with alcohols
M. Wagner, O. Stanga und W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, zur Veröffentlichung geschickt.

Beiträge zu Tagungen und Konferenzen

- 07. -12. September, 2001 Molecular Liquids: Water at the new Milenium Euro Conference, Obernai, Frankreich Posterbeitrag
- 12. - 15. September, 2001 Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kiev, Ukraine Vortrag
- 09. - 11. Mai, 2002 101. Bunsentagung, Potsdam, Deutschland Vortrag
- 28. Juli - 02. August, 2002 17th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics Posterbeitrag
- 07. - 15. September, 2002 Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations, Rhodos, Griechenland Posterbeitrag
- 14. - 18. September, 2002 5th Liquid Matter Conference of the European Physical Society, Konstanz, Deutschland Posterbeitrag
- 16. Dezember, 2002 GDCh - Kolloquium des Ortsverbandes Bremen, Deutschland Vortrag
- 05. - 10. September, 2003 Molecular Liquids: Routes from Local Order to Large-Scale Cooperativity Euro Conference, Castelvecchio Pascoli, Italien Posterbeitrag
- 12. Dezember, 2003 Physikalisch-chemisches Kolloquium, Universität Bremen, Deutschland Vortrag
- 15. Dezember, 2003 GDCh - Kolloquium des Ortsverbandes Bremen, Deutschland Vortrag

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wolfram Schröder PhD für die Überlassung des interessanten Themas, die sehr gute Betreuung und der ständigen Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Wolf-Dieter Stohrer danke ich für seine Bereitschaft, sich als Gutachter dieser Arbeit zur Verfügung zu stellen.

Den ehemaligen und jetzigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe: Cornelia Rybarsch-Steinke, Dr. Oliver Koch, Dipl. Ing. Evguenia Sevenard, Dipl. Chem. Dragos Saracsan und Dipl. Chem. Jan Köser gilt mein Dank für das freundliche, hilfsbereite und kooperative Arbeitsklima. An dieser Stelle bedanke ich mich ganz besonders bei meiner Kollegin Dipl. Chem. Monika Wagner für die wunderbare Zusammenarbeit, die zum Gelingen dieser Arbeit im hohen Maße beigetragen hat.

Für die NMR Aufnahmen danke ich den ehemaligen und jetzigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. J. Breunig.

Der Universität Bremen danke ich für die finanzielle Unterstützung durch ein Promotionsabschlussstipendium.

Mein besonderer und herzlicher Dank gilt meinen Eltern.