

Optische Untersuchung diffusiver Transportvorgänge in mehrkomponentigen Fluiden

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

von

Andreas Johannes Königer

aus Sulzbach-Rosenberg

- 1. Gutachter: Prof. Dr. W. Köhler
- 2. Gutachter: Prof. Dr. E. Rössler
- 3. Gutachter: Prof. Dr. D. Braun

Tag der Einreichung: 18.07.2012
Tag des Kolloquiums: 12.10.2012

meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Thermodiffusion in ternären Mischungen	3
2.1. Einleitung	3
2.2. Theorie	4
2.2.1. Entropieproduktion und Onsager-Koeffizienten	4
2.2.2. Phänomenologische Gleichungen für Wärme- und Massentransport	5
2.2.3. Relation zwischen den Onsager- und Diffusionskoeffizienten	6
2.2.4. Zeitentwicklung der Temperatur- und Konzentrationsfelder	7
2.2.5. Spezialfall ternärer und binärer Mischungen	8
2.2.6. Anschauliche Bedeutung der Kreuzdiffusion	8
2.3. Transformation von D_{ik} und $D'_{T,i}$	9
2.4. Experiment	11
2.4.1. Messprinzip	11
2.4.2. Aufbau	13
2.4.3. Probenpräparation und Durchführung	15
2.4.4. Kontrastfaktoren	17
2.4.5. Auswertung	22
2.5. Ergebnisse und Diskussion	26
2.5.1. Anpassung der Kontrastfaktoren	26
2.5.2. Soret-Koeffizienten	28
2.5.3. Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten	33
2.6. Ausblick	35
2.6.1. Präzise interferometrische Brechungsindexmessung	36
2.6.2. Holographische Experimente als Alternative	38
3. Binäres Referenzsystem Wasser/Isopropanol	41
3.1. Einleitung	41
3.2. Experimentelle Methoden	42
3.2.1. Beamdeflection	42
3.2.2. Digitales Interferometer	45
3.2.3. Thermogravitationssäule und Sliding Symmetric Tubes	45
3.3. Ergebnisse	48
3.3.1. Kontrastfaktoren	48
3.3.2. Transportkoeffizienten Beamdeflection	51

3.3.3.	Diskussion und Vergleich mit anderen Messmethoden	54
3.3.4.	Vorgeschlagene Referenzwerte	58
4.	PS/PNIPAM–Kolloide	61
4.1.	Einleitung	61
4.2.	Systemeigenschaften	62
4.3.	Probenpräparation	63
4.4.	Parametrisierung des Brechungsindex	64
4.5.	Messkurve	67
4.6.	Ergebnisse	70
5.	Goldkolloide in einem konvergenten Gauß-Strahl	75
5.1.	Einleitung	75
5.2.	Lichtkräfte	76
5.3.	Experiment und Simulation	78
5.3.1.	Mikroskopaufbau	78
5.3.2.	Prinzip des Experiments und Durchführung	79
5.3.3.	Probe und Präparation	82
5.3.4.	Langevin-Gleichung	85
5.4.	Ergebnisse und Diskussion	86
5.4.1.	Deterministisches Modell	86
5.4.2.	Stochastische Bewegung	94
5.4.3.	Teilchenverlust der Falle	102
5.4.4.	Durchmesser der Kolloidwolke	105
5.4.5.	Manipulation der Kolloidwolke	108
5.4.6.	Auswirkung der Temperaturerhöhung	111
5.5.	Einfluss der Kolloidgröße	117
5.6.	Experimentelle Probleme und Ausblick	118
6.	Zusammenfassung	121
7.	Summary	125
A.	Programme	129
B.	Brechungsindizes der ternären Mischungen	131
C.	Transportkoeffizienten Wasser/Isopropanol	133
D.	Dichteparametrisierung PS/PNIPAM	135
E.	Streuung und Absorption von Goldkolloiden nach der Mie-Theorie	137

Abbildungsverzeichnis

2.1. Anschauliche Bedeutung der Kreuzdiffusion	9
2.2. Schematisch dargestelltes Beamdeflection-Experiment	11
2.3. Zusammenhang zwischen Absorption und Dispersion	12
2.4. Aufbau der Zweifarb-Beamdeflection-Apparatur	13
2.5. Aufbau der Diffusionszelle	14
2.6. Aufbau der $(\partial n/\partial T)$ -Messung	18
2.7. Signal einer $(\partial n/\partial T)$ -Messung	19
2.8. Brechungsindizes der ternären Mischung nC ₁₂ -IBB-THN	20
2.9. Beamdeflection-Signale nC ₁₂ -IBB-THN	22
2.10. Normierte Beamdeflection-Signale nC ₁₂ -IBB-THN	25
2.11. Konzentrationsgradienten nC ₁₂ -IBB-THN	29
2.12. Monte-Carlo-Simulationen zur Fehlerfortpflanzung	32
2.13. Aufbau des Mehrwellenlängen-Interferometers	37
2.14. Wellenlängenabhängiger Brechungsindex	38
2.15. Zweifarb-TDFRS-Signal	40
3.1. Messzelle für Wasser/Isopropanol	43
3.2. Strahlableitung Wasser/Isopropanol	44
3.3. Mach-Zehnder-Interferometer	45
3.4. Thermogravitationssäule	46
3.5. Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)$ von Wasser/Isopropanol	50
3.6. Kontrastfaktor $(\partial n/\partial c)$ von Wasser/Isopropanol	50
3.7. Diffusionskoeffizient Wasser/Isopropanol (OBD)	52
3.8. Soret-Koeffizient Wasser/Isopropanol (OBD)	52
3.9. Thermodiffusionskoeffizient Wasser/Isopropanol (OBD)	53
3.10. Vergleich D – Wasser/Isopropanol	55
3.11. Vergleich S_T – Wasser/Isopropanol	56
3.12. Vergleich D_T – Wasser/Isopropanol	57
4.1. Schema der temperaturabhängigen PS/PNIPAM-Größe	63
4.2. Hydrodynamischer Radius der PS/PNIPAM-Teilchen	64
4.3. Brechungsindizes PS/PNIPAM	65
4.4. Beamdeflection-Signale bei verschiedenen Temperatursprüngen	68
4.5. Beamdeflection-Signal PS/PNIPAM	69
4.6. Transportkoeffizienten PS/PNIPAM	72

4.7. Thermoeffusionskoeffizient PS/PNIPAM	73
5.1. Mikroskopaufbau	79
5.2. Skizze der Goldkolloide in der Messzelle	80
5.3. Abschwächeinheit	81
5.4. REM-Aufnahme eine Au-Kolloidprobe	82
5.5. Extinktionsspektrum der Goldkolloidsuspension	84
5.6. Transitzeit ($2w(h) = 10.6 \mu\text{m}$)	89
5.7. Transitzeit bei verschiedenen Strahldurchmessern	90
5.8. Linien kritischer Strahlungskraft	91
5.9. 1D Potential entlang der optischen Achse	92
5.10. 2D Potential senkrecht zur optischen Achse	93
5.11. Zwei Trajektorien	94
5.12. Kumulative Verteilungsfunktion der Transitzeit	96
5.13. Verteilung der Kolloide	97
5.14. Teilchenzahl in der Falle I	98
5.15. Skizze des Diffusionsmodells	99
5.16. Konzentrationsprofil am Küvettenboden	101
5.17. Teilchenzahl in der Falle II	101
5.18. Farbkodierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit	103
5.19. Verlustrate	104
5.20. Hysterese des Durchmessers der Kolloidwolke	106
5.21. Mikroskopbilder zu der Hysteresekurve aus Abbildung 5.20.	107
5.22. Verschiebung der optischen Falle	109
5.23. Falle beliebiger Form	110
5.24. Zerlegung einer Teilchenwolke	111
5.25. Temperaturprofil eines Goldkolloids	112
5.26. Spiegelkolloid in der Saphirplatte	113
5.27. Bilderserie mit Deckplatte aus Quarzglas	114
5.28. REM-Aufnahme einer schlechten Au-Kolloidprobe	118
E.1. Wirkungsquerschnitt für Absorption und Streuung	137
E.2. Strukturfaktor der Goldkolloide	138

Tabellenverzeichnis

2.1. Chemikalien der ternären Mischungen	16
2.2. Kontrastfaktoren	21
2.3. Gemessene Transportkoeffizienten	27
2.4. Streuung der Soret-Koeffizienten	31
2.5. Vergleich $D'_{T,i}$	34
2.6. Vergleich $S'_{T,i}$	34
2.7. Vergleich mit TDFRS	39
3.1. Kontrastfaktoren Wasser/Isopropanol	49
3.2. Transportkoeffizienten Wasser/Isopropanol	51
3.3. Vorgeschlagene Referenzwerte Wasser/Isopropanol	59
4.1. Systemparameter der PS/PNIPAM-Kolloide	62
4.2. Kontrastfaktoren der PS/PNIPAM-Lösung	66
4.3. Transportkoeffizienten der PS/PNIPAM-Lösung	70
5.1. Typische Systemparameter	87
5.2. Verlustraten der Falle	103
5.3. Wärmeleitfähigkeiten	115
B.1. Brechungsindizes des Systems $n_{C_{12}} - IBB - THN$	131
B.2. Brechungsindizes des Systems $MN - n_{C_8} - n_{C_{10}}$	132
C.1. Transportkoeffizienten aus Mondragon	133
C.2. Transportkoeffizienten aus Brüssel	134
C.3. Transportkoeffizienten aus Mikrogravitationsexperimenten	134

1. Einleitung

Diffusiver Massentransport ist für viele physikalische Probleme in Flüssigkeitsmischungen von fundamentaler Bedeutung. Neben der isothermen Diffusion, die durch Konzentrationsgradienten getrieben wird, spielt dabei auch häufig der nach seinen Entdeckern benannte Ludwig-Soret- oder kurz Soret-Effekt [1] eine wichtige Rolle. Er beschreibt die Kreuzkopplung zwischen Temperatur- und Konzentrationsgradienten und ist deshalb auch als Thermodiffusion bekannt.

Mit ihm lässt sich die Verteilung der Komponenten in Erdöllagerstätten berechnen [2], die Anreicherung komplexer Biomoleküle während der präbiotischen Evolution erklären [3] und die Zusammensetzung des Magmas im Erdinneren auf geophysikalischen Zeitskalen veranschaulichen [4]. Technisch wird Thermodiffusion zur Fraktionierung polydisperser Polymere in der sogenannten „Thermischen Feld-Fluss-Fraktionierung“ [5] verwendet.

Obwohl bereits einige experimentelle Daten existieren und dadurch systematische Trends bekannt sind (z.B. [6, 7]), fehlt bislang ein detailliertes Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen. Durch weitere Untersuchungen des diffusiven Transports in Flüssigkeitsmischungen hofft man zu einer mikroskopischen Theorie zu gelangen, die ausgehend von dem molekularen Aufbau ihrer Komponenten in der Lage ist, makroskopische Transportkoeffizienten verlässlich vorherzusagen.

Auch diese Arbeit beschäftigt sich mit diffusivem Massentransport und untersucht diesen in optischen Experimenten. Dabei wird sowohl eine optische Detektion der Transportprozesse verwendet, als auch eine gezielte Manipulation von Teilchenbewegung durch Impulsübertragung bei Absorption und Streuung.

In Kapitel 2 werden die Transportgleichungen mit den Methoden der Nichtgleichgewichtsthermodynamik für Multikomponentensysteme entwickelt und eine Möglichkeit zur optischen Messung von Diffusion und Thermodiffusion in ternären Mischungen wird aufgezeigt. Es folgt ein Kapitel mit systematischen Messungen des binären Systems Wasser/Isopropanol bei verschiedenen Temperaturen und im vollen Konzentrationsbereich. Im Rahmen einer internationalen Kooperation beinhaltet dieses Kapitel den Vergleich mit aktuellen Messergebnissen zweier anerkannter Laboratorien in Brüssel und Mondragon. Anschließend beschäftigt sich Kapitel 4 mit Diffusion und Thermodiffusion einer verdünnten Lösung aus thermosensitiven Kolloiden in Wasser. Im fünften Kapitel wird die Bewegung von Goldkolloiden in einer optischen Falle behandelt. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Kapiteln, in denen Kolloide bzw. Flüssigkeitsmoleküle durch Thermodiffusion in Bewegung gesetzt werden, wirken hier durch den Strahlungsdruck im Laserfeld externe mechanische Kräfte,

1. Einleitung

die eine gerichtete Bewegung der Kolloide bewirken. Wesentliche Eigenschaften der Falle werden unter Berücksichtigung von Diffusion der Kolloide im Feld der Laserstrahlung untersucht.

2. Thermodiffusion in ternären Mischungen

2.1. Einleitung

Die meisten biologisch und technisch relevanten Transportprozesse finden in vielkomponentigen Systemen statt. Dort ergeben sich aus der Kopplung der diffusiven Massenströme neue Effekte mit Transportkoeffizienten die von denen der binären Mischungen abweichen. Trotzdem werden praktisch alle Systeme wie binäre Mischungen behandelt, hauptsächlich aus dem Grund, weil kaum experimentelle Daten über die Diffusions- und Soret-Koeffizienten in Mischungen mit mehr als zwei Mischungskomponenten existieren. Auch die Grundlagenforschung hat sich bislang praktisch nur mit binären Mischungen beschäftigt.

Kempers [8] hat als einer der Ersten eine thermodynamische Theorie der Thermodiffusion in Multikomponentmischungen formuliert. Später folgte eine Theorie von Ghorayeb und Firoozabadi [9] mit der Jaber [10] Thermodiffusionskoeffizienten von Alkanmischungen aus Dodekan, Butan und Methan vorher sagte. Die Autoren konnten ihre Theorien und Vorhersagen aus Mangel an experimentellen Daten allerdings nicht überprüfen. Die Bedeutung der Kreuzdiffusion in Konvektionsexperimenten wurde von Larre [11] am Beispiel von Wasser-Ethanol-Isopropanol-Mischungen in einer Rayleigh-Bénard-Zelle diskutiert. Ryzhkov und Shevtsova haben die Bedeutung der Kreuz- und Thermodiffusion für Konvektionsvorgänge weiter untersucht [12] und auf die Messungen in Thermogravitationsäulen [13] angewendet. Galliéro [14] führte Molekulardynamiksimulationen für ternäre Alkanmischungen durch. Kita [15] und Luettmer-Strathmann [16, 17] haben Polyethylenoxid in Lösungsmittelgemischen aus Wasser und Ethanol sowohl experimentell, als auch unter Anwendung einer eigenen Theorie untersucht. Dabei wurde Kreuzdiffusion vernachlässigt und das Polymer wie in einer binären Mischung behandelt. Die ersten Messungen an echt ternären Systemen stammen von Platten [18] und Leahy-Dios [19] unter Verwendung einer Thermogravitations säule. Fünf Jahre später hat Blanco [20] den Konzentrationsbereich und die Messgenauigkeit der Thermogravitationsmessungen erweitert. Van Vaerenbergh [21] und Srinivasan [22] führten Mikrogravitationsexperimente im Forschungssatelliten FOTON-M3 mit ternären und quaternären Mischungen bei hohem Druck (5 MPa) durch. Eslamian hat die Ergebnisse mit Modellrechnungen, basierend auf den Theorien von Kempers und Ghorayeb, verglichen [23]. Beide Theorien waren nicht in der Lage die Vorzeichen der Soret-Koeffizienten richtig vorherzusagen. Zeitgleich mit dem Entstehen dieser Arbeit werden

weitere Mikrogravitationsexperimente auf der Raumstation ISS (International Space Station) mit ternären Mischungen geplant und durchgeführt.

Ziel dieses Kapitels ist die Etablierung der Zweifarb-Beamdeflection-Methode zur Messung von Transportkoeffizienten in ternären Mischungen. Dazu wird der Aufbau der Anlage detailliert beschrieben und die Arbeitsgleichungen zur Auswertung der Daten entwickelt. Anhand erster Messungen an zwei Mischungen, die vorher mit Thermogravitationsssäulen untersucht wurden [18–20], wird die Genauigkeit der einzelnen Koeffizienten diskutiert. Am Ende des Kapitels wird der Bau eines Präzisionsinterferometers zur Brechungsindexbestimmung vorgeschlagen, wodurch eine signifikante Steigerung der Messgenauigkeit erreichbar ist. Als Alternative zur Zweifarb-Beamdeflection wird die Möglichkeit einer holographischen Messmethode aufgezeigt.

2.2. Theorie

Zunächst werden theoretische Grundlagen beschrieben, die zum Verständnis der diffusiven Transportprozesse in mehrkomponentigen Mischungen erforderlich sind. Die Darstellung orientiert sich dabei an den Monographien von Haase [24] und de Groot und Mazur [25], ist aber im Vergleich dazu deutlich gekürzt. Auf eine exakte und vollständige Herleitung der Gleichungen wird verzichtet und es wird lediglich die Idee und das prinzipielle Vorgehen skizziert. Außerdem werden im Rahmen dieser Arbeit nur homogene, isotrope Systeme betrachtet, die sich durch lineare Gleichungen beschreiben lassen. Alle nichtlinearen Effekte werden als vernachlässigbar klein angenommen. Bei der Notation wurde auf eine größtmögliche Kompatibilität mit der Dissertation von Marianne Hartung [26] geachtet. Im zweiten Kapitel ihrer Arbeit befindet sich eine detaillierte Zusammenstellung aller Gleichungen und Herleitungsschritte.

Zur besseren Übersicht wird in allen folgenden Gleichungen die Einsteinsche Summenkonvention verwendet, bei der über alle doppelt vorkommenden Indizes zu summieren ist. Es wird jeweils von 1 bis zur Gesamtzahl aller unabhängiger Variablen summiert.

2.2.1. Entropieproduktion und Onsager-Koeffizienten

Im Gegensatz zu der Gleichgewichtsthermodynamik, die nur Aussagen über Anfangs- und Endzustand thermodynamischer Prozesse zulässt, ist die Nichtgleichgewichtsthermodynamik in der Lage den räumlich zeitlichen Verlauf der Prozesse zu erfassen. Zentraler Ausgangspunkt ist dabei die Gibbsche Fundamentalgleichung der Entropiedichte s , eine Bilanzgleichung zur Beschreibung der Entropieproduktion im System. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik muss die Produktion der Entropiedichte σ stets nicht negativ sein:

$$\sigma := \frac{ds}{dt} \geq 0. \quad (2.1)$$

Die Entropieproduktionsdichte lässt sich als Produkt von Stromdichten \vec{j} und verallgemeinerten thermodynamischen Kräften \vec{X} schreiben:

$$\sigma = \vec{j}_i \vec{X}_i . \quad (2.2)$$

Aus empirischer Erfahrung weiß man, dass die Stromdichten nahe am thermischen Gleichgewicht linear von den thermodynamischen Kräften abhängen [25]:

$$\vec{j}_i = L_{ik} \vec{X}_k . \quad (2.3)$$

Die Koeffizienten L_{ik} werden phänomenologische Koeffizienten oder Onsager-Koeffizienten genannt. Aus der Bedingung $\sigma \geq 0$ (Gl. 2.1) folgt mit den Gleichungen 2.2 und 2.3 unmittelbar, dass die Matrix L_{ik} positiv semidefinit sein muss. Außerdem gelten die Onsager-Relationen, die besagen, dass L_{ik} für Systeme mit Invarianz unter Zeitumkehr symmetrisch ist [27, 28]:

$$L_{ik} = L_{ki} . \quad (2.4)$$

2.2.2. Phänomenologische Gleichungen für Wärme- und Massentransport

Betrachtet man eine K -komponentige Flüssigkeitsmischung unter Abwesenheit externer Kräfte, hydrodynamischer Strömungen und chemischer Reaktionen, so lässt sich die Gibbsche Fundamentalgleichung als

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{j}_Q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \vec{j}_k \cdot \{\nabla (\mu_k - \mu_K)\}_T \quad (2.5)$$

schreiben, wobei μ_k das chemische Potential der k -ten Komponente, \vec{j}_Q der Wärmestrom und \vec{j}_k die Massenströme von $K - 1$ unabhängigen Mischungskomponenten sind. Der Strom der abhängigen K -ten Komponente ist durch die Massenerhaltung bestimmt:

$$\vec{j}_K = -\sum_{k=1}^{K-1} \vec{j}_k . \quad (2.6)$$

Folglich lassen sich die phänomenologischen Gleichungen als

$$\vec{j}_Q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{qk} \frac{\{\nabla (\mu_k - \mu_K)\}_{p,T}}{T} , \quad (2.7)$$

$$\vec{j}_i = -L_{iq} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{ik} \frac{\{\nabla (\mu_k - \mu_K)\}_{p,T}}{T} \quad (2.8)$$

2. Thermodiffusion in ternären Mischungen

schreiben¹. Das chemische Potential der Komponente K lässt sich bei konstantem Druck p mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Beziehung eliminieren,

$$(\nabla\mu_K)_{p,T} = -\frac{1}{c_K} \cdot c_k (\nabla\mu_k)_{p,T} , \quad (2.9)$$

wobei c_k die Massenbrüche der Komponenten sind. Die Konzentration der abhängigen Komponente ist durch

$$c_K = 1 - \sum_{k=1}^{K-1} c_k \quad (2.10)$$

gegeben.

2.2.3. Relation zwischen den Onsager- und Diffusionskoeffizienten

Aus praktischen Gründen ist es ratsam anstelle der Gradienten im chemischen Potential die experimentell leichter zugänglichen Gradienten der Konzentrationsvariablen c_k für eine Beschreibung der Transportvorgänge zu verwenden. Mit der Substitution

$$(\nabla\mu_k)_{p,T} = \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial c_l} \right)_{p,T,c_{m \neq l}} \nabla c_l \quad (2.11)$$

und unter Verwendung von 2.9 und 2.10 lassen sich die phänomenologischen Gleichungen 2.7 und 2.8 in der Form

$$\vec{j}_Q = -\kappa_0 \nabla T - \rho T D'_{F,i} \left[\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial c_l} \right)_{p,T,c_{m \neq l}} + \frac{1}{c_K} c_k \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial c_l} \right)_{p,T,c_{m \neq l}} \right] \nabla c_l , \quad (2.12)$$

$$\vec{j}_i = -\rho D_{ik} \nabla c_k - \rho D'_{T,i} \nabla T \quad (2.13)$$

schreiben. Der erste Term in Gleichung 2.12 beschreibt die Wärmeleitung in einem System mit homogener Zusammensetzung und Wärmeleitfähigkeit κ_0 . Der erste Summand in Gleichung 2.13 beschreibt unter Verwendung der Konzentrationsmatrix D_{ik} und der Dichte ρ den diffusiven Massentransport aufgrund von Konzentrationsgradienten. Er beinhaltet sowohl Ficksche Diffusion (Diagonalelemente von D_{ik}) als auch Kreuzdiffusion (außerdiagonale Elemente von D_{ik}). Die beiden anderen Terme in den Gleichungen beschreiben die Kreuzkopplung zwischen Wärme- und Massendiffusion: den Wärmestrom aufgrund von Konzentrationsgradienten (Dufour-Effekt) und die Massenströme aufgrund von Temperaturgradienten (Thermodiffusion, Soret-Effekt). Die Transportkoeffizienten werden Thermoeffusionskoeffizienten $D'_{T,i}$ und Dufour-Koeffizienten $D'_{F,i}$ genannt. Ein Koeffizientenver-

¹Die hier gewählte Beschreibung mit dem Gradienten des chemischen Potentials bei konstanter Temperatur führt zu Onsager-Koeffizienten L_{ik} die invariant unter einer Verschiebung des Nullpunkts der Entropie und Enthalpie sind. Lässt man explizit eine lokale Temperaturabhängigkeit im chemischen Potential zu, wie bei der Beschreibung nach Landau und Lifschitz [29], ist das nicht mehr der Fall [26].

gleich mit den Gleichungen 2.7 und 2.8 liefert den Zusammenhang zwischen den Onsager-Koeffizienten und den Diffusionskoeffizienten, bzw. der Wärmeleitfähigkeit:

$$\kappa_0 = \frac{1}{T^2} L_{qq}, \quad (2.14)$$

$$D_{ik} = \frac{1}{\rho T} \sum_{l=1}^{K-1} L_{il} \frac{c_n}{c_K} \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial c_k} \right)_{p,T,c_{m \neq k}} + \frac{1}{\rho T} L_{il} \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial c_k} \right)_{p,T,c_{m \neq k}}, \quad (2.15)$$

$$D'_{T,i} = \frac{1}{\rho T^2} L_{iq}, \quad (2.16)$$

$$D'_{F,i} = D'_{T,i}. \quad (2.17)$$

Im Gegensatz zu den Onsager-Koeffizienten ist die Diffusionsmatrix D_{ik} nicht symmetrisch. Bei Kenntnis aller statischer Suszeptibilitäten $(\partial \mu_i / \partial c_k)_{p,T,c_{m \neq k}}$ lassen sich die Symmetrierelationen der Onsager-Koeffizienten jedoch ausnutzen, um die Zahl der unabhängigen Diffusionskoeffizienten zu reduzieren.

Der Dufour-Effekt kann in Flüssigkeiten im Allgemeinen vernachlässigt werden [30] und wird deshalb in allen weiteren Betrachtungen nicht mehr berücksichtigt.

2.2.4. Zeitentwicklung der Temperatur- und Konzentrationsfelder

Um aus den beiden Gleichungen 2.12 und 2.13 zwei Diffusionsgleichungen zu erhalten, benötigt man zusätzlich die Erhaltungssätze für Energie und Masse:

$$\partial_t (\rho c_p T) = \nabla \cdot \vec{j}_Q, \quad (2.18)$$

$$\partial_t (c_i \rho) = \nabla \cdot \vec{j}_i. \quad (2.19)$$

Die Größe c_p steht für die spezifische Wärmekapazität der Mischung bei konstantem Druck. Einsetzen des Teilchenstroms in die Massenerhaltung und des Wärmestroms in die Energieerhaltung liefert die erweiterten Diffusionsgleichungen für Mischungen in einem Temperaturgradienten:

$$\partial_t T = D_{th} \Delta T, \quad (2.20)$$

$$\partial_t c_i = D_{ik} \Delta c_k + D'_{T,i} \Delta T. \quad (2.21)$$

Die Größe $D_{th} = \kappa_0 \rho^{-1} c_p^{-1}$ wird thermische Diffusivität oder Temperaturleitfähigkeit genannt. Bei der Herleitung wurde angenommen, dass die Transportkoeffizienten sowie Dichte und Wärmekapazität nur schwach temperaturabhängig sind. Im stationären Fall verschwindet der Massenfluss in Gleichung 2.13 und Konzentrations- und Temperaturgradient sind proportional zueinander:

$$\nabla c_i = -(D^{-1})_{ik} D'_{T,k} \nabla T. \quad (2.22)$$

Die Proportionalitätskonstanten werden Soret-Koeffizienten $S'_{T,i}$ genannt:

$$S'_{T,i} := (D^{-1})_{ik} D'_{T,k}. \quad (2.23)$$

2.2.5. Spezialfall ternärer und binärer Mischungen

Für diese Arbeit sind die Spezialfälle ternärer ($K = 3$) und binärer ($K = 2$) Mischungen wichtig. Im ternären Fall vereinfachen sich die Massenströme (Gl. 2.13) zu

$$\vec{j}_1 = -\rho D_{11} \nabla c_1 - \rho D_{12} \nabla c_2 - \rho D'_{T,1} \nabla T, \quad (2.24)$$

$$\vec{j}_2 = -\rho D_{21} \nabla c_1 - \rho D_{22} \nabla c_2 - \rho D'_{T,2} \nabla T. \quad (2.25)$$

Die erweiterten Diffusionsgleichungen 2.21 sind definiert als

$$\partial_t c_1 = D_{11} \Delta c_1 + D_{12} \Delta c_2 + D'_{T,1} \Delta T, \quad (2.26)$$

$$\partial_t c_2 = D_{21} \Delta c_1 + D_{22} \Delta c_2 + D'_{T,2} \Delta T. \quad (2.27)$$

In einer binären Mischung gibt es nur noch eine unabhängige Konzentrationsvariable ($c_1 = c$), deren Index häufig weggelassen wird. Außerdem wird der Thermodiffusionskoeffizient etwas anders definiert um im Grenzfall $c_1 \rightarrow 0$ und $c_2 \rightarrow 0$ einen endlichen Wert für den Thermodiffusionskoeffizienten zu gewährleisten, der dann als thermophoretische Mobilität interpretiert werden kann:

$$D'_T = c_1 c_2 D_T = c(1-c) D_T. \quad (2.28)$$

Konsistent dazu definiert man

$$S'_T = c(1-c) S_T. \quad (2.29)$$

Es gibt jedoch keine einfache Möglichkeit diese Bedingung auf Mischungen mit mehr als zwei Komponenten bei ähnlicher Notation zu übertragen. Einige Autoren weichen von der hier verwendeten Notation ab und unterscheiden nicht zwischen D'_T und D_T und benennen beide Größen mit D_T (z.B. [18, 19, 22]). Mit der hier gewählten Notation ergibt sich für den binären Massenstrom

$$\vec{j} = -\rho D \nabla c - \rho c(1-c) D_T \nabla T. \quad (2.30)$$

Die Diffusionsgleichung lässt sich als

$$\partial_t c = D \Delta c + \nabla \cdot [c(1-c) D_T \nabla T] \quad (2.31)$$

schreiben.

2.2.6. Anschauliche Bedeutung der Kreuzdiffusion

Die Kreuzdiffusionselemente der Matrix D_{ik} können zu Effekten führen, die im ersten Moment gegen die Intuition sind. Selbst bei isothermen Bedingungen kann ein Teilchenstrom der Komponente i auftreten, obwohl kein Konzentrationsgradient ∇c_i vorhanden ist, wenn er durch den Gradienten einer anderen Komponente $\nabla c_{k \neq i}$ getrieben wird. In diesem Fall spricht man von osmotischer Diffusion. Es kann auch zu einem Teilchenstrom \vec{j}_i kommen, der seinen eigenen Konzentrationsgradienten ∇c_i vergrößert (umgekehrte Diffusion). Unter

normaler Diffusion versteht man einen Teilchenstrom, der dem Konzentrationsgradienten entgegengesetzt ist, wie in binären Mischungen. Abbildung 2.1 skizziert den Zusammenhang zwischen Teilchenstrom \vec{j}_1 und ∇c_1 für eine binäre (linkes Bild) und ternäre Mischung (rechtes Bild).

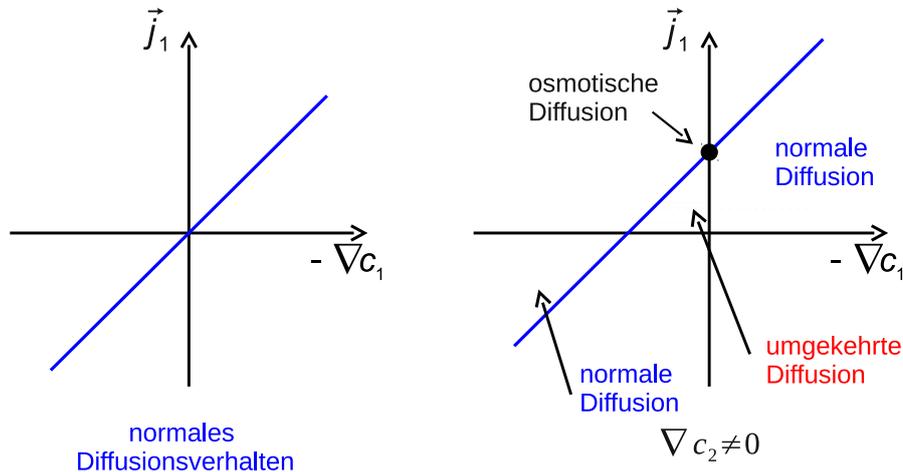


Abbildung 2.1.: Visualisierung des Einflusses der Kreuzdiffusion auf den Teilchenstrom \vec{j}_1 im Fall einer isothermen binären Mischung (links) und einer isothermen ternären Mischung (rechts), bei Vorhandensein des Gradienten ∇c_2 . In der binären Mischung ist der Massenstrom direkt proportional zum Konzentrationsgradienten und diesem entgegen gerichtet. Bei der ternären Mischung spielt der Einfluss der Kreuzdiffusion über D_{12} eine Rolle. Die Gerade, die den Zusammenhang zwischen \vec{j}_1 und ∇c_1 beschreibt ist verschoben. Dadurch geht die direkte Proportionalität verloren und es kann in manchen Bereichen zu umgekehrter Diffusion kommen, bei der Diffusionsstrom und dazugehöriger Konzentrationsgradient parallel zueinander sind.

2.3. Transformation von D_{ik} und $D'_{T,i}$

Durch Angabe der Diffusionsmatrix D_{ik} , der Thermodiffusionskoeffizienten $D'_{T,i}$ und der Basis c_i ist das System hinsichtlich Diffusion und Thermodiffusion vollständig bestimmt. Bei Wechsel von einem Satz Konzentrationsvariablen c_i zu einem neuem Satz von Konzentrationsvariablen c_i^* mit einer anderen abhängigen Komponente muss die Transportgleichung des diffusiven Massentransports transformiert werden. Man erhält

$$\vec{j}_i^* = -\rho (D_{ik}^* \nabla c_k^* + D'_{T,i} \nabla T) \quad (2.32)$$

mit

$$\vec{J}_i^* = Q_{ik} \vec{J}_k, \quad (2.33)$$

$$\nabla c_k^* = Q_{kl} \nabla c_l, \quad (2.34)$$

$$D'_{T,i}{}^* = Q_{ik} D'_{T,k}, \quad (2.35)$$

$$S'_{T,i}{}^* = Q_{ik} S'_{T,k}, \quad (2.36)$$

$$D_{ik}^* = Q_{ij} D_{jl} Q_{lk}^{-1}, \quad (2.37)$$

$$Q_{ik} = \left(\frac{\partial c_i^*}{\partial c_k} \right)_{c_{m \neq k}}. \quad (2.38)$$

Zur Veranschaulichung wird im Folgenden noch das Beispiel einer ternären Mischung angeführt, bei der die Rolle der Konzentrationsvariablen c_2 und c_3 getauscht wird. In diesem Fall erhält man eine neue Diffusionsmatrix D_{ik}^* ($c_1^* = c_1$ und $c_2^* = c_3$) die sich durch die Komponenten D_{ik} (c_1 und c_2) ausdrücken lässt:

$$D_{11}^* = D_{11} - D_{12}, \quad (2.39)$$

$$D_{12}^* = -D_{12}, \quad (2.40)$$

$$D_{21}^* = D_{22} + D_{12} - D_{21} - D_{11}, \quad (2.41)$$

$$D_{22}^* = D_{22} + D_{12}. \quad (2.42)$$

Die Thermodiffusionskoeffizienten $D'_{T,i}{}^*$ sind:

$$D'_{T,1}{}^* = D'_{T,1}, \quad (2.43)$$

$$D'_{T,2}{}^* = -D'_{T,1} - D'_{T,2}. \quad (2.44)$$

Aus dem Transformationsverhalten wird klar, dass einzelne Elemente der Diffusionsmatrix keine Rückschlüsse auf Systemeigenschaften zulassen. Selbst im Fall einer diagonalen Matrix ($D_{12} = D_{21} = 0$) erhält man bei stark unterschiedlichen Diagonalelementen ($D_{22} \gg D_{11}$) nach der Transformation einen großen Wert für die Kreuzdiffusion D_{21}^* .

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die oben beschriebene Transformationsvorschrift eine noch allgemeinere Gültigkeit besitzt [26]. Wählt man für c_i^* Molbruchbrüche x_i , so erhält man Transportgleichungen für den Teilchenstrom:

$$\frac{\vec{J}_i^{\text{mol}}}{M_i} = -n \left(D_{ik}^{\text{mol}} \nabla x_k + D'_{T,i}{}^{\text{mol}} \nabla T \right). \quad (2.45)$$

M_i ist dabei die molare Masse der i -ten Komponente und n die Teilchenzahldichte aller Komponenten. Eine Transformation auf explizit temperaturabhängige Konzentrationsvariablen, wie Massendichten ρ_i und den dazu gehörenden Volumenströmen \vec{J}_i^{vol} ist komplizierter, da hier thermische Ausdehnung berücksichtigt werden muss. Eine detaillierte Behandlung dieses Falls befindet sich in der Arbeit von Hartung [26].

2.4. Experiment

Die folgenden Seiten beinhalten eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus der Beamdeflection-Apparatur (OBD), sowie Hinweise über die Probenpräparation und Durchführung der Messungen. Außerdem wird die Messung und Auswertung der so genannten Kontrastfaktoren beschrieben. Die hier gezeigten Experimente haben große Ähnlichkeit zu den Experimenten aus der Diplomarbeit [31]. Teile dieser Arbeit werden hier übernommen, da keine Verbesserung durch eine neue Formulierung zu erwarten ist.

2.4.1. Messprinzip

Das Prinzip der Beamdeflection-Messung beruht, wie schon der Name vermuten lässt, auf der Strahlablenkung in einem Brechungsindexgradienten, der sich aufgrund von Temperatur- und Konzentrationsgradienten in einer Diffusionszelle ausbildet. Die einfachste Realisierung des Experiments ist in Abbildung 2.2 skizziert. Die Probe befindet sich in einem geringen Volumen zwischen zwei horizontalen Platten. Durch Schalten der Plattentemperaturen auf unterschiedliche Werte wird ein Temperaturgradient in der Probenschicht realisiert und führt zu einem thermisch bedingten Brechungsindexgradienten. Damit setzt auch Thermodiffusion ein und nach Gleichung 2.13 bilden sich Konzentrationsgradienten und zusätzliche Konzentrationsbeiträge zum Brechungsindexgradienten.

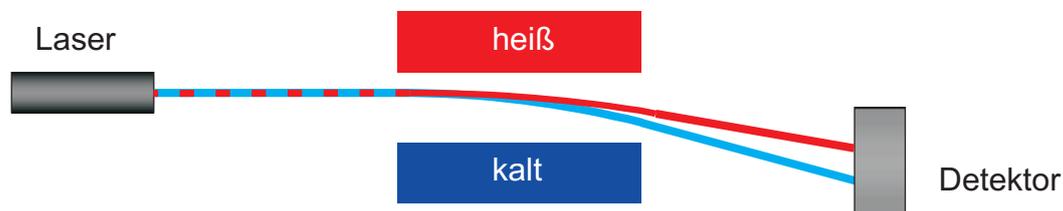


Abbildung 2.2.: Schematisch dargestelltes Beamdeflection-Experiment: Zwei Laserstrahlen verschiedener Wellenlänge werden durch den Brechungsindexgradienten in einer Flüssigkeitsschicht zwischen zwei Platten abgelenkt. Die unterschiedliche Dispersion der Flüssigkeitskomponenten hat unterschiedliche Ablenkwinkel zur Folge aus denen die Transportkoeffizienten der Probe bestimmt werden können.

Dieses Messprinzip wurde in der Literatur erstmals im Jahr 1959 von Nachtigall und Meyerhoff [32, 33] im Zusammenhang mit Diffusion in Polymerlösungen beschrieben. In den 70er Jahren wurde es dann von Giglio und Vendramini [34–37] benutzt um Transportkoeffizienten in Flüssigkeitsmischungen zu messen. Später diente es Kolodner [38] zur Untersuchung von Diffusion und Thermodiffusion in Wasser/Ethanol-Lösungen. In jüngster Zeit wird die Beamdeflection-Methode von den Arbeitsgruppen von Sengers [39], Piazza [40–42], Firoozabadi [43] und Köhler [31, 44, 45] eingesetzt. Alle genannten Arbeiten beschränken sich

2. Thermodiffusion in ternären Mischungen

auf binäre Mischungen und verwenden zur Messung des Brechungsindexgradienten nur eine Laserwellenlänge.

Um im Fall ternärer Mischungen zwei unabhängige Informationen über die Konzentrationsgradienten zu erhalten, wird nach dem Vorschlag von Haugen und Firoozabadi [46] die Ablenkung mit zwei Wellenlängen gemessen, bei denen die Komponenten der Probe unterschiedliche Dispersion zeigen. Neben der roten Wellenlänge 637 nm wird anstatt der vorgeschlagenen Infrarot-Wellenlänge 1800 nm ein blauer GaN-Diodenlaser mit 405 nm verwendet, der wesentliche Vorteile aufweist. Die blaue Laserlinie befindet sich in der Nähe der UV-Absorptionsbande vieler organischer Moleküle, was zu einer deutlich erhöhten Dispersion des Brechungsindex führt. Abbildung 2.3 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Absorption und Dispersion am Beispiel der beiden Flüssigkeiten Tetralin (THN) und Dodekan (nC_{12}). Die erhöhte Absorption des Tetralins liegt an der geringeren Bindungsenergie der delokalisierten π -Elektronen im aromatischen Ring. Durch die Kramers-Kronig-Relationen sind Absorption und Dispersion stets miteinander verknüpft. Abgesehen von diesem messtechnischen Vorteil limitiert der verwendete Detektor das nutzbare Spektrum auf Wellenlängen nahe dem sichtbaren Bereich. Außerdem sei anzumerken, dass zwei Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich die Justierung deutlich vereinfachen, was sich positiv auf die Präzision der Messergebnisse auswirken kann.

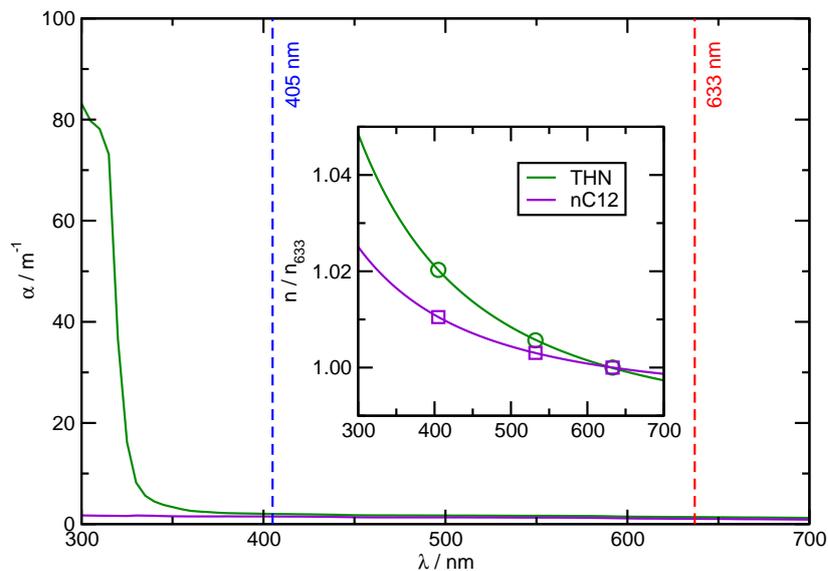


Abbildung 2.3.: Absorptionskoeffizient α der Flüssigkeiten Tetralin (THN) und Dodekan (nC_{12}). Tetralin besitzt durch die geringe Bindungsenergie der delokalisierten π -Elektronen im aromatischen Ring eine Absorptionsbande im nahen Ultraviolett und deshalb eine erhöhte Dispersion des Brechungsindex, der in der Mitte der Abbildung aufgetragen ist. Die Brechungsindizes sind dabei auf den Wert bei einer Wellenlänge von $\lambda = 633$ nm normiert.

2.4.2. Aufbau

Der Aufbau der Beamdeflection-Apparatur ist eine Weiterentwicklung und Erweiterung des in den Referenzen [31] und [44] beschriebenen Aufbaus. Abbildung 2.4 zeigt die wesentliche Anordnung der optischen Komponenten, die auf einer Aluminium-Profileschiene (*Linos, X95*) untergebracht sind. Zwei justierbare Faserkollimatoren (*Schäfter+Kirchhoff (S+K), 60FC-4-M5-33*) befinden sich am Ende dieser Schiene und an einem seitlich daran angeflanschten Stück Schiene des selben Typs. An die Kollimatoren sind über Singlemode-Fasern ein roter (637 nm) (*S+K, 51nanoFCM637*) und blauer (405 nm) Diodenlaser (*Sharp, GH04P21A2GE*) herangeführt. Beide Strahlen werden durch die Kollimatoren schwach auf den Abstand zu der Diffusionszelle (40 cm) fokussiert. Die Laserstrahlen haben im Fokus einen Durchmesser von 216 μm (rot), bzw. 139 μm (blau) bei halber Maximalintensität (FWHM). Ein würfelförmiger Strahlteiler lenkt den blauen Laserstrahl auf die Achse des roten Lasers und stellt sicher, dass ohne Probe in der Diffusionszelle beide Strahlen auch identischem Weg laufen. Zur Detektion befindet sich am hinteren Ende der Schiene, im Abstand von 1.20 m von der Messzelle eine CCD-Zeilenkamera (*Spektronic Devices, USB-Board-TCD1304*). Im Messbetrieb wird durch elektronisches Schalten der Laser abwechselnd die Ablenkung des roten und blauen Strahls bestimmt, indem ausgehend von dem Kamerabild eine Gauß-Funktion an das Strahlprofil angepasst wird. Die gesamte Anordnung ist über dünne Styropor[®]-Streifen auf einem optischen Tisch gelagert.

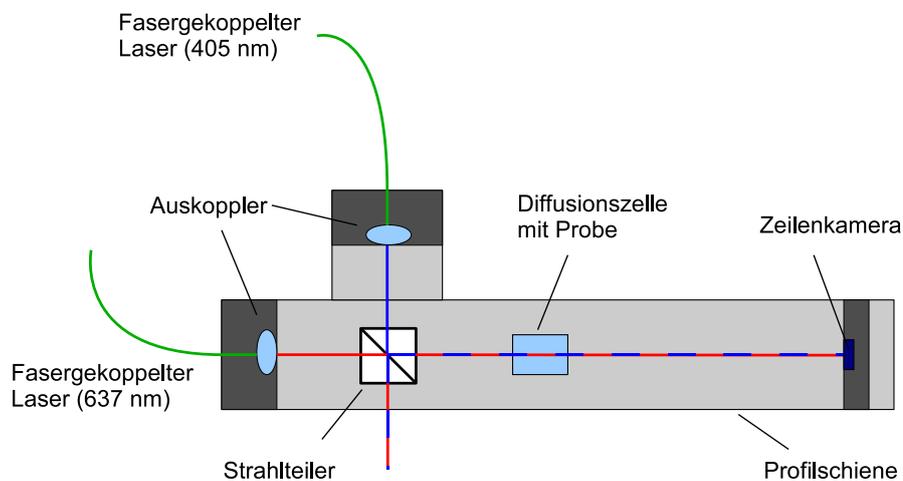


Abbildung 2.4.: Schematischer Aufbau der Beamdeflection Apparatur zur gleichzeitigen Messung mit zwei Laserwellenlängen. Zwei Laserstrahlen werden über Singlemode-Fasern an die Profilschiene geführt und mit einem Strahlteilerwürfel auf eine gemeinsame optische Achse durch die Diffusionszelle justiert. Durch alternierendes Schalten der beiden Laser ist eine nahezu gleichzeitige Messung der beiden Strahlablänkungen mit einer Zeilenkamera möglich.

2. Thermodiffusion in ternären Mischungen

Die Messzelle ist von der Mechanikwerkstatt der Universität Bayreuth gefertigt und war ursprünglich zur Messung von Polymerlösungen konzipiert [45]. Eine Zeichnung der Messzelle ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die obere Zeichnung zeigt einen vertikalen Schnitt durch die Zelle, die untere die Ansicht von oben. Ein maßgefertigtes Küvettenrohr (*Hellma*), oben und unten mit einer dünnen Teflon[®]-Folie als Dichtung belegt, ist zwischen zwei Kupferplatten geklemmt und schließt somit das Probenvolumen ein. Durch vier thermisch isolierte, gleichmäßig angezogene Schrauben wird ein leichter Druck auf die Dichtungen sichergestellt. Die optische Weglänge in der Probe beträgt 1 cm und der vertikale Abstand zwischen den beiden Kupferplatten ist $d = 1.43$ mm.

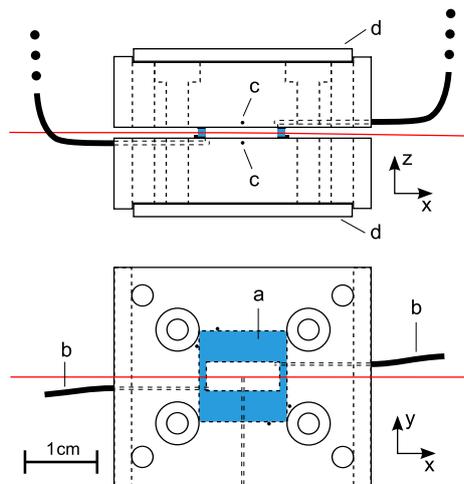


Abbildung 2.5.: Schematischer Aufbau der Diffusionszelle. Die Flüssigkeitsprobe befindet sich in einem kleinen Volumen, das durch einen Glasrahmen (a) und zwei temperierte Kupferplatten begrenzt ist. Zur Abdichtung befindet sich zwischen Glasrahmen (1.2 mm) und den Kupferplatten jeweils eine dünne (100 μ m) Teflon[®]-Folie. Die Befüllung der Zelle erfolgt durch zwei Edelstahlkapillaren (b), die in gegenüberliegenden Ecken in das Probenvolumen münden. In unmittelbarer Nähe zu den Kontaktflächen der Flüssigkeit befinden sich Thermistoren (c) in den Kupferplatten, um eine Temperaturmessung und -regelung mittels der beiden Peltier-Elemente (d) zu ermöglichen.

Die Zelle befindet sich zwischen zwei Peltier-Elementen (*Quick Cool, QC-71-1.4-8.5-M*, $P_{\max} = 40$ W, $I_{\max} = 8.5$ A). Darüber und darunter sind zwei mit Wasser durchströmte Aluminiumblöcke als Wärmequelle bzw. Wärmesenke für die Peltier-Elemente angebracht. Die Temperatur des Wassers wird durch einen Kältethermostaten (*Julabo, F32*) geregelt. Zur besseren thermischen Kopplung ist an den Oberflächen der Peltier-Elemente Wärmeleitpaste aufgebracht. Zwei Spiralfedern drücken über einen Metallbügel die Anordnung um die Messzelle zusammen.

Zur Temperaturregelung der Messzelle wird jedes der beiden Peltier-Elemente von einem Temperaturregler (*Wavelength Electronics, LFI-3751*) angesteuert. Diese Regler stellen eine

Ausgangsspannung von bis zu $\pm 8\text{ V}$ bei einem maximalen Strom von $I_{\max} = 5\text{ A}$ zur Verfügung. Zur Temperaturmessung sind zwei $10\text{ k}\Omega$ -Thermistoren (*Epcos, B57540G103J*) in der Messzelle angebracht und an die Temperaturregler angeschlossen. Zusätzlich wird der Spannungsabfall an den Thermistoren ($100\text{ }\mu\text{A}$ Konstantstrom) mit jeweils einem Präzisionsmultimeter (*Prema, DMM 5017*) ausgelesen. Damit erreicht man eine Temperaturauflösung von $10^{-4}\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Messrate von 10 Werten pro Sekunde. Sowohl die Temperaturregler als auch die Multimeter sind über serielle Schnittstellen mit dem Messrechner verbunden und können unabhängig voneinander angesteuert bzw. ausgelesen werden. Die absolute Genauigkeit der Temperaturmessung wurde durch eine Kalibrierung in einem thermostatisierten Kupferblock gegen ein hoch genaues Pt-100 Thermometer sichergestellt [31]. Sie liegt bei $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$, wobei die Abweichung zwischen den beiden Thermistoren noch wesentlich geringer ist (wenige mK). Die erreichbare Temperaturstabilität liegt bei $\pm 2\text{ mK}$. Die Auflösung der Temperaturmessung beträgt 10^{-4} K .

Die verschraubte Messzelle wird von außen durch zwei Edelstahlkapillaren befüllt. Die Kapillaren sind in seitliche Bohrungen an der Messzelle gesteckt und mit den Kupferplatten verlötet. Sie reichen bis in eine Ecke des Probenvolumens und treffen dort mit je einer weiteren Bohrung zusammen, die von der Grenzfläche senkrecht in die Richtung des Peltier-Elements zeigt. Diese Befüllöffnung ist in Abbildung 2.5 angedeutet und befindet sich bei den beiden Platten in jeweils gegenüberliegenden Ecken. An die anderen Enden der Kapillaren können über ein Luer-Lock System zwei gasdichte Spritzen (*Hamilton*) geschraubt werden. Durch die Spritze an der unteren Platte wird die Messzelle mit der Probe gefüllt.

Die gesamte Steuerung des Experiments und die Messwerterfassung erfolgt durch den Messrechner. Eine kurze Beschreibung der verwendeten Programme befindet sich im Anhang A.

2.4.3. Probenpräparation und Durchführung

Alle Konzentrationen c_i der ternären Mischungen sind in dieser Dissertation stets als Massenbrüche angegeben, die sich auf die Masse der Gesamtlösung beziehen. Die Chemikalien sind den Originalflaschen unter Schutzgasatmosphäre (Argon) entnommen und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Tabelle 2.1 enthält eine Auflistung aller verwendeter Chemikalien mit Hersteller und spezifizierter Reinheit.

Unmittelbar vor den jeweiligen Messungen wurden aus diesen Stammlösungen die Proben mit den gewünschten Konzentrationen in einem Schraubdeckelglas hergestellt. Dazu wurde eine Waage der Firma Sartorius mit einer Grundgenauigkeit von 1 mg verwendet. Die Masse der fertigen Probe lag durchschnittlich bei etwa 4 g .

Zur Kontrolle wurde vor und nach allen Messungen der Brechungsindex der Probe kontrolliert. Innerhalb der Genauigkeit des verwendeten Abbe-Refraktometers war er nach allen Messungen unverändert.

Für die Beamdeflection-Messungen wurden symmetrische Mischungen mit gleichen Massenbrüchen aller Komponenten verwendet. Bei der Vorbereitung der Messung wurde auf

2. Thermodiffusion in ternären Mischungen

Tabelle 2.1.: Liste der Chemikalien, die in den ternären Mischungen verwendet wurden.

Name	Abk.	Hersteller	Reinheit
Dodekan	nC ₁₂	Aldrich	99+%
Isobutylbenzol	IBB	Aldrich	99%
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen	THN	Acros Organics	98+%
1-Methylnaphthalen	MN	Acros Organics	97%
Oktan	nC ₈	Aldrich	99+%
Dekan	nC ₁₀	Fluka	98+%

eine blasenfreie Befüllung der Messzelle geachtet. Nach Einbau der Zelle in die Anlage wird die Justierung wie in [31] beschrieben überprüft und die beiden Plattentemperaturen für etwa 2 Stunden auf den gleichen Wert gesetzt. Danach begann die eigentliche Messung, bei der zunächst für 1000s die Strahlablenkung im thermischen Gleichgewicht aufgezeichnet wurde. Im Anschluss erfolgte der Temperatursprung an beiden Platten und wurde für 3000s beibehalten. Die gesamte Prozedur wurde für jedes der beiden Systeme mehrmals mit verschiedenen Temperaturunterschieden wiederholt. Typische Messkurven sind in Abbildung 2.9 zu sehen.

2.4.4. Kontrastfaktoren

Voraussetzung für die Auswertung der Beamdeflection-Experimente ist die genaue Kenntnis der Ableitungen $(\partial n/\partial T)_{p,c_1,c_2}$ und $(\partial n/\partial c_i)_{p,T,c_k \neq i}$, der so genannten Kontrastfaktoren, für die beiden Wellenlängen der Diodenlaser (405 nm und 637 nm). Der rote Diodenlaser emittiert nahe genug an der Linie des Helium-Neon-Lasers (633 nm) um für die Messung der Kontrastfaktoren die Helium-Neon-Wellenlänge verwenden zu können. Im Folgenden wird die Messung und Auswertung der Kontrastfaktoren und Brechungsindizes beschrieben. Alle Brechungsindizes und Kontrastfaktoren der Probenflüssigkeiten, die im Rahmen dieser Dissertation verwendet wurden, sind selbst gemessen und nicht aus der Literatur entnommen. Für eine kompaktere Schreibweise werden im Folgenden häufig die Indizes mit den konstant gehaltenen Größen bei den Ableitungen weggelassen.

Kontrastfaktoren $(\partial n/\partial T)$

Der Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)$ wird durch ein Interferometer bestimmt. Das Prinzip dieser Messung kann in [47] und [48] detailliert nachgelesen werden.

Der Messaufbau ist in Abbildung 2.6 dargestellt. An zwei identisch aufgebauten Interferometern wird mit einem He-Ne-Lasers (*Melles Griot*, 0.5 mW) und einem Diodenlaser (*Sharp, GH04P21A2GE*), der knapp über der Laserschwelle betrieben wird, gearbeitet. Die folgende Beschreibung bezieht sich auf ein Interferometer. Der Laserstrahl passiert unter einem Winkel von 45° ein Glasplättchen und trifft auf eine Glasküvette (*Hellma*, Schichtdicke 10 mm) mit der Probe. Ein Teil der Laserstrahlung wird an der Grenzfläche Luft–Glas reflektiert. Ein weiterer Teil der Strahlung läuft durch Küvette und Probe, wird am anderen Ende der Küvette an der Grenzfläche Glas–Luft reflektiert und durchläuft erneut die Küvette mit Probe. Am Glasplättchen werden diese beiden² Teilstrahlen reflektiert und auf eine Photodiode gelenkt. Die Glasküvette befindet sich in einem thermostatisierten Messingblock, der über einen Thermostaten (*Julabo*) temperiert wird. Die Temperatur im Messingblock wird mittels Pt-100-Widerstand an einem Multimeter (*Keithley, 2700*) gemessen.

Die Messung wird durch einen Messrechner gesteuert. Dieser verfährt die Temperatur des Thermostaten in einer linearen Rampe mit $4^\circ\text{C}/\text{h}$ und zeichnet dabei die Pt-100-Temperatur und das Signal an der Photodiode auf. Um eventuelle systematische Fehler durch Aufheizeffekte erkennen zu können, wird die Temperaturrampe bei allen Messungen in beiden Richtungen durchlaufen.

Mit der Temperaturänderung der Probe ändert sich auch ihr Brechungsindex und damit der optische Weg, den der Laserstrahl durch die Küvette zurücklegen muss. Da sich somit auch die Phase der beiden Teilstrahlen relativ zueinander ändert, kommt es durch Interferenz an der Photodiode zu einer Intensitätsmodulation.

²Die Reflexion der Laserstrahlung an den Grenzflächen zwischen der Probe und der Küvette können bei dieser Betrachtung vernachlässigt werden, da der Unterschied zwischen Brechungsindex der Probe und der Glasküvette kleiner ist, als der zwischen Glas und Luft.

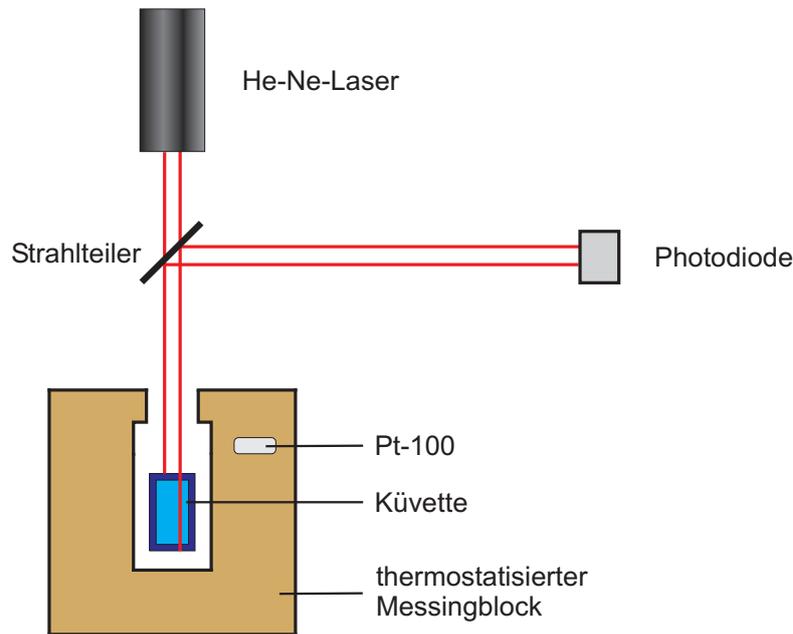


Abbildung 2.6.: Aufbau des Interferometers zur Messung des Kontrastfaktors $(\partial n/\partial T)$.

Abbildung 2.7(a) zeigt die gemessene Intensität einer Messung in einem solchen Intervall. Die mittlere Intensität ist rot eingezeichnet. Da die Laserintensität während der Messung geringfügig schwanken kann, wird sie durch ein quadratisches Polynom beschrieben, das an die Messdaten angepasst wird. Jeder Schnittpunkt dieses Polynoms mit der Intensitätskurve entspricht einer zusätzlichen Phasendifferenz $\Phi = \pi$ zwischen den Teilstrahlen. Für das Beispiel der gemessenen Intensität ist die Phasendifferenz in der Abbildung 2.7(b) dargestellt. Der Nullpunkt ist dabei willkürlich festgelegt.

Die Phasenverschiebung der Teilstrahlen errechnet sich aus den optischen Weglängen in dem Probenvolumen und in den beiden Küvettenfenstern. Es gilt:

$$\Phi(T) = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{HeNe}}} (4n_{\text{W}} l_{\text{W}} + 2nl) , \quad (2.46)$$

wobei n_{W} der Brechungsindex des Glasfensters, l_{W} deren Dicke, n der Brechungsindex der Probe und l deren Schichtdicke ist. Alle vier Größen sind temperaturabhängig und müssen bei der Auswertung mitberücksichtigt werden. Dazu leitet man die Gleichung 2.46 nach der Temperatur ab, und löst das Ergebnis nach $(\partial n/\partial T)$ auf. Man erhält:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right) = \frac{\lambda}{4\pi l} \frac{\partial \Phi}{\partial T} - 2 \frac{l_{\text{W}}}{l} \frac{\partial n_{\text{W}}}{\partial T} - 2 \frac{n_{\text{W}}}{l} \frac{\partial l_{\text{W}}}{\partial T} - \frac{n}{l} \frac{\partial l}{\partial T} . \quad (2.47)$$

Den ersten Term, auf der rechten Seite der Gleichung, erhält man durch Ableiten eines Polynoms zweiten Grades, das man an die gemessene Phasenverschiebung (Abbildung 2.7(b)) anpasst. Die drei weiteren Terme sind durch Herstellerangaben bekannt.

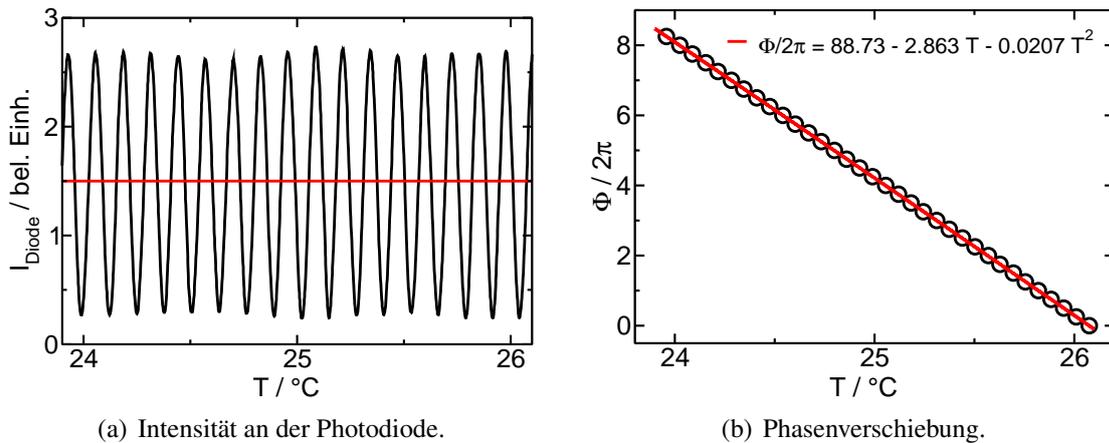


Abbildung 2.7.: Intensität und Phasenverschiebung aus einer $(\partial n / \partial T)$ -Messung mit dem Interferometer aus Abbildung 2.6.

Für die Bestimmung der Ableitung $(\partial n / \partial T)$ wird ein kleines symmetrisches Temperaturintervall ($\pm 2^\circ\text{C}$) um $T = 25^\circ\text{C}$, bzw. $T = 22.5^\circ\text{C}$ verwendet. Bei größeren Temperaturintervallen wird die gemessene Phasenverschiebung auch durch höhere Ableitungen merklich beeinflusst, und die hier beschriebene Methode würde falsche Ergebnisse liefern. Der Fehler der Messungen wird im Wesentlichen durch die Ungenauigkeit der Weglänge innerhalb der Probe bestimmt und liegt typischerweise bei 0.1%.

Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)$

Die Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_{k \neq i}}$ werden auf indirektem Weg aus den Brechungsindizes bestimmt. Dazu werden die Brechungsindizes mehrerer Konzentrationen c_1 und c_2 zwischen 0.29 und 0.38 gemessen. Für beide Wellenlängen werden Abbe-Refraktometer verwendet. Die Funktionsweise ist in der Literatur [49] beschrieben. Im Fall der Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ handelt es sich dabei um ein automatisches Refraktometer (*Anton Paar, ABEMAT-WR*) mit einer Auflösung von $\Delta n = 10^{-6}$ (Genauigkeit $\pm 4 \times 10^{-5}$). Bei 405 nm kommt ein Abbe-Refraktometer (*ATG, Typ B*) zum Einsatz, das mit Laserlicht (*Sharp, GH04P21A2GE*) diffus beleuchtet wird. Die Arbeitstemperatur wird mit einem externen Thermostaten (*Julabo*) eingestellt und direkt am Refraktometer durch ein Thermometer mit einer Genauigkeit von $\pm 0.2^\circ\text{C}$ kontrolliert. Die Ablesegenauigkeit der Brechungsindexskala liegt bei 5×10^{-4} . Das heißt, der Fehler im Brechungsindex, der aus der ungenauen Temperaturmessung resultiert ($\approx 2 \times 10^{-5}$), kann vernachlässigt werden, da er eine Größenordnung kleiner ist als die Ablesegenauigkeit des Refraktometers.

2. Thermodiffusion in ternären Mischungen

Die Ableitungen $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_{k \neq i}}$ werden aus einer linearen Entwicklung der Brechungsindizes um die Zusammensetzung der Mischung bestimmt:

$$n(c_1 + \delta c_1, c_2 + \delta c_2) = n(c_1, c_2) + \left(\frac{\partial n}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} \delta c_1 + \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)_{p,T,c_1} \delta c_2 + O(\delta c_{1,2}^2). \quad (2.48)$$

In dem untersuchten Konzentrationsbereich war es nicht nötig quadratische Terme in Gleichung 2.48 mit zu berücksichtigen. Abbildung 2.8 zeigt die gemessenen Brechungsindizes zusammen mit der linearen Parametrisierung bei der Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt darin, dass es um z.B. $(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$ zu bestimmen nicht notwendig ist, die Konzentration c_1 auf Kosten der Referenzkomponente c_3 zu variieren und gleichzeitig c_2 konstant zu lassen. Stattdessen können Proben mit beliebigen Konzentrationen verwendet werden, die nicht längs der Koordinatenlinien variiert sind. Die erzielbare Genauigkeit ist dabei hauptsächlich von der Genauigkeit der Brechungsindexmessung abhängig und kann bei der Wellenlänge 633 nm auf etwa 0.1% und bei 405 nm auf ca. 1% geschätzt werden.

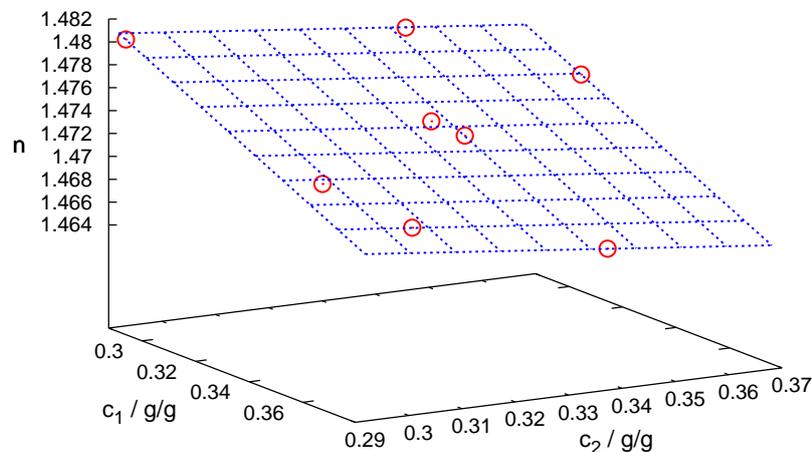


Abbildung 2.8.: Brechungsindizes ternärer Mischungen aus Dodekan (c_1), Isobutylbenzol (c_2) und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 633 \text{ nm}$. Die gestrichelt gezeichnete Ebene stellt eine lineare Anpassung an die Messwerte nach Gleichung 2.48 dar, aus der auch die Kontrastfaktoren $\partial n / \partial c_i$ bestimmt sind. Alle Konzentrationen sind Massenbrüche.

Ergebnis Kontrastfaktoren

Tabelle 2.2 enthält alle Kontrastfaktoren, die zur Auswertung der beiden ternären Beamdeflection-Messungen erforderlich sind.

Tabelle 2.2.: Kontrastfaktoren der beiden gemessenen Mischungen für die Wellenlängen $\lambda = 405 \text{ nm}$ und $\lambda = 633 \text{ nm}$. Der geringe Unterschied zu den 633 nm , die in der Beamdeflection-Messung verwendet werden, ist vernachlässigt.

	nC ₁₂ – IBB – THN		MN – nC ₈ – nC ₁₀	
	633 nm	405 nm	633 nm	405 nm
c_1		0.333		0.332
c_2		0.334		0.335
$(\partial n / \partial T)_{p,c_1,c_2}$	$-4.574 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$-4.829 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$-4.740 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$-5.096 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$	-0.1201	-0.1431	0.1721	0.2069
$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$	-0.0495	-0.0475	-0.0195	-0.0109

2.4.5. Auswertung

Abbildung 2.9 zeigt, exemplarisch für das System nC₁₂–IBB–THN, die gemessenen Strahl-
ablenkungen für symmetrische Temperatursprünge von $+\delta T$ und $-\delta T$ ($\delta T = 700$ mK) an
der oberen, bzw. unteren Kupferplatte. Variation der Sprungtemperatur δT zwischen 200 mK
und 700 mK hat keinen signifikanten Einfluss auf die Form der Strahlablenkungen. Wegen
der höheren Auflösung und des geringeren Rauschens werden deshalb nur die Messungen
mit den größten Temperaturdifferenzen für die Auswertung verwendet.

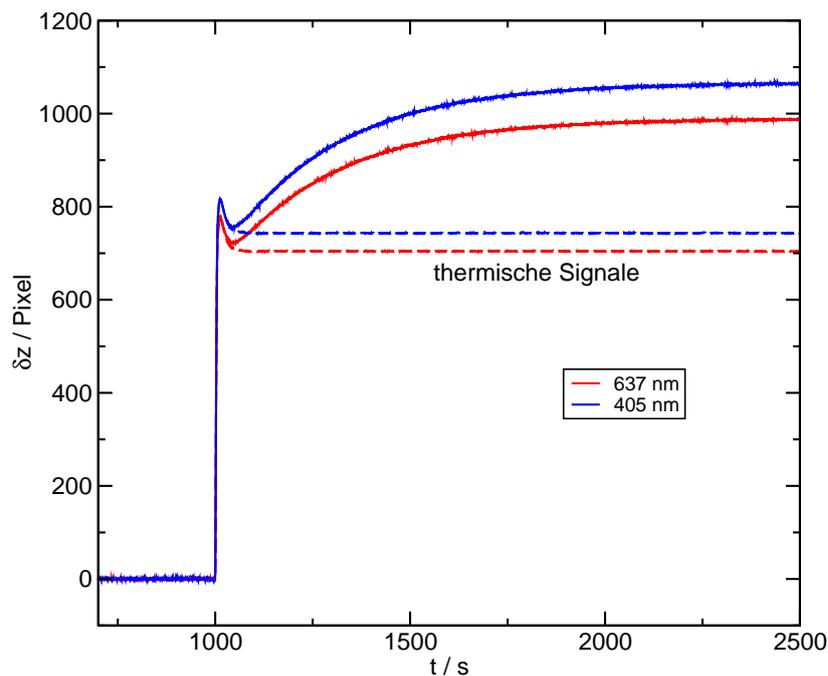


Abbildung 2.9.: Gemessene Strahlablenkung bei 405 nm und 637 nm für das System nC₁₂–
IBB–THN. Die gestrichelten Linien zeigen jeweils die thermischen Bei-
träge zu den Ablenkungen, die gemessen würden, falls kein Soret-Effekt
vorhanden wäre.

Die Auswertung erfolgt numerisch und beruht auf einem vollständigen mathematischen Mo-
dell der Messung.³ Ausgehend von dem zeitabhängigen Temperaturverlauf an den beiden
Platten werden die Diffusions- und Thermoeffizienten D_{ik} und $D'_{T,i}$ als Fitpa-
rameter in einem iterativen Verfahren angepasst, bis damit die gemessenen Strahl-
ablenkungen reproduziert werden können. Dazu wird zunächst aus den gemessenen Temperaturen
als zeitabhängige Randbedingung das Temperaturfeld $T(\vec{r}, t)$ in der Flüssigkeitsschicht mit
der Wärmeleitungsgleichung berechnet:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{\text{th}} \Delta T . \quad (2.49)$$

³Das Programme zur Auswertung ist zusammen mit dem Messskript im Anhang A aufgeführt.

Berücksichtigt werden sowohl die Wärmeleitung in der Kupferplatte zwischen Sensor und Flüssigkeitsschicht als auch die endliche Ansprechzeit der Thermistoren, wie in [31] beschrieben. Bei der Auswertung wurde für die thermische Diffusivität der Probe D_{th} ein fester Wert ($8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) angenommen, der typisch für organische Flüssigkeiten ist, da er auch bei größerer Variation keinen Einfluss auf die Auswertung der anderen Transportkoeffizienten hat. Durch Einsetzen von $T(\vec{r}, t)$ in die Diffusionsgleichungen 2.26 und 2.27 werden die Konzentrationsfelder $c_1(\vec{r}, t)$ und $c_2(\vec{r}, t)$ berechnet. Sind die drei Felder $\Delta T(\vec{r}, t)$, $c_1(\vec{r}, t)$ und $c_2(\vec{r}, t)$ bekannt, wird der vertikale Brechungsindexgradient (z -Richtung) in der Probe berechnet,

$$\frac{\partial n}{\partial z} = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\frac{\partial n}{\partial c_1} \right) \frac{\partial c_1}{\partial z} + \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right) \frac{\partial c_2}{\partial z}, \quad (2.50)$$

und für beide Wellenlängen über das Gaußsche Strahlprofil $I(z)$ gemittelt [31]:

$$\left\langle \frac{\partial n}{\partial z} \right\rangle = \int_0^d dz \cdot I(z) \cdot \frac{\partial n}{\partial z} \left[\int_0^d dz \cdot I(z) \right]^{-1}. \quad (2.51)$$

Damit ist auch der Strahlversatz auf der Kamera bekannt,

$$\delta z = l \left\langle \frac{\partial n}{\partial z} \right\rangle \left(\frac{l}{2n} + \frac{l_w}{n_w} + \frac{l_d}{n_{\text{air}}} \right), \quad (2.52)$$

und kann mit der Messung verglichen werden. Die Länge der Probe l , die Dicke der Glasfenster l_w und der Abstand zwischen Zelle und Kamera l_d , sowie die Brechungsindizes der Probe n , der Fenster n_w und der Luft n_{air} werden als ein gemeinsamer Parameter mit angepasst.

Bei Durchführung der Auswertung wurde darauf geachtet, dass die Eigenwerte der Diffusionsmatrix stets positiv sind, was zu den folgenden Nebenbedingungen führt [50]:

$$\begin{aligned} D_{11} + D_{22} &> 0, \\ D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21} &> 0, \\ (D_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}D_{21} &\geq 0. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Diese Forderung geht letzten Endes auf den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik zurück und stellt eine positive Entropieproduktion sicher. In allen experimentellen Beobachtungen wurden bis jetzt nur positive Diagonalelemente der Diffusionsmatrix beobachtet [50], weshalb diese Eigenschaft auch hier explizit gefordert wird [19]:

$$\begin{aligned} D_{11} &> 0, \\ D_{22} &> 0. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Ein prinzipielles Problem der iterativen Auswertung scheint zu sein, dass die Information über die Konzentrationsamplitude in den beiden Diffusionsgleichungen 2.26 und 2.27 relativ leicht von den Thermoeffusionskoeffizienten zu den Kreuzdiffusionskoeffizienten, und umgekehrt, verlagert werden kann ohne die Qualität des Fits stark zu beeinflussen. Das Problem

2. Thermodiffusion in ternären Mischungen

wird entschärft, indem zusätzliche Information aus einem TDFRS-Experiment (*Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering*) [51, 52] verwendet wird. Dieses Experiment regt nur eine räumliche Fourier-Mode an. Unmittelbar nach Schalten der Anregung, wenn noch keine Diffusions- und Kreuzdiffusionsströme vorhanden sind, kann aus der Anfangssteigung des Konzentrationssignals ein mittlerer Thermodiffusionskoeffizient,

$$\langle D'_T \rangle = \sum_{i=1}^{K-1} D'_{T,i} \left(\frac{\partial n}{\partial c_i} \right) \left[\sum_{i=1}^{K-1} \left(\frac{\partial n}{\partial c_i} \right) \right]^{-1}, \quad (2.55)$$

bestimmt werden. n ist hier der Brechungsindex, der zum Auslesen der transienten Beugungsgitters verwendet wird (633 nm). Mit Hilfe von Gleichung 2.55 kann die Auswertung um einen freien Fitparameter reduziert werden, indem $D'_{T,2}$ durch $D'_{T,1}$ und $\langle D'_T \rangle$ ausgedrückt wird.

Das beschriebene Verfahren zur Auswertung, mit der numerischen Integration der Transportgleichungen hat gegenüber einer analytischen Funktion zur Beschreibung der Ablenkungen große Vorteile. Zum einen wird der unvermeidbare⁴ Überschwinger der Temperaturregler vollständig berücksichtigt, zum anderen wird die Information im Messsignal besser ausgenutzt. Die Fluktuationen der Plattentemperaturen im Millikelvin-Bereich werden nicht als Rauschen, sondern als Teil des Messsignals behandelt, das durch den numerischen Algorithmus der Auswertung propagiert und in Form von Fluktuationen der Strahlablänkungen mitberücksichtigt wird. Ein Vergleich zwischen numerischer Lösung mit dem Ergebnis der Transportkoeffizienten ist in Abbildung 2.10 zu sehen.

⁴Die Regelung der Plattentemperaturen mit einfachen PID-Reglern führt immer zu einem Überschwingen der Temperatur nach einem Sprung der Solltemperatur. Erste Versuche, die Temperatur nicht zu Regeln sondern geschickt zu steuern zeigen ein vielversprechendes Ergebnis, konnten aber im Rahmen dieser Arbeit noch nicht berücksichtigt werden.

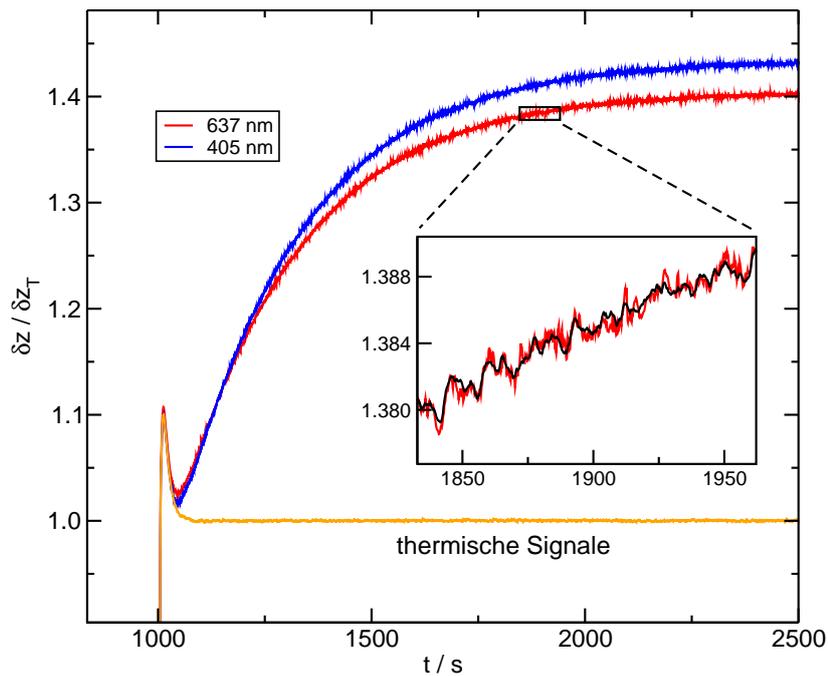


Abbildung 2.10.: Die Beamdeflection-Signale aus Abbildung 2.9 sind normiert auf die jeweiligen thermischen Amplituden (nC₁₂-IBB-THN). Auf der hier dargestellten Zeit- und Ablenkungsskala sind die gemessenen Ablenkungen und die numerische Lösung nicht zu unterscheiden. Ein Detailausschnitt zeigt die gemessene Amplitude zusammen mit dem Ergebnis der numerischen Auswertung (schwarz). Die Auswirkungen der kleinen Temperaturfluktuationen an den Platten ist hervorragend reproduziert (siehe Text).

2.5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.3 enthält die Ergebnisse der numerischen Auswertung für die beiden untersuchten Systeme. Die Werte sind durch Mittelung über mehrere Einzelmessungen entstanden. Im Fall des System nC_{12} –IBB–THN konnte neben den beiden Thermodiffusions und Soret-Koeffizienten die Diffusionsmatrix vollständig bestimmt werden. Bei dem System MN– nC_8 – nC_{10} konnten nur die Koeffizienten $D'_{T,1}$ und $S'_{T,1}$ verlässlich bestimmt werden. Zusätzlich zu den beiden abhängigen Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten sind für beide Systeme auch die abhängigen Größen $D'_{T,3}$ und $S'_{T,3}$ als negative Summe der beiden jeweils abhängigen Größen berechnet. Für nC_{12} –IBB–THN sind auch die beiden Eigenwerte \hat{D}_i der Diffusionsmatrix angegeben.

Anders als bei binären Systemen, kann die Genauigkeit der verschiedenen Transportkoeffizienten bei ternären Systemen stark unterschiedlich sein. Um diese Tatsache und ihre Konsequenzen für die untersuchten Systeme besser darstellen zu können, werden die Koeffizienten im Folgenden separat behandelt und ihr Einfluß auf die Form der Messsignale wird diskutiert.

2.5.1. Anpassung der Kontrastfaktoren

Das Amplitudenverhältnis zwischen den beiden Strahlablenkungen, direkt nach Schalten des Temperaturgradienten ($t \approx 1010$ s in Abb. 2.9), ist einzig durch das Verhältnis der beiden Kontrastfaktoren ($\partial n / \partial T$) bestimmt. Zu diesem Zeitpunkt trägt der Prozess der langsamen Massendiffusion noch nicht zum Signal bei. Auch ein nur geringfügig falsches Verhältnis der beiden Kontrastfaktoren führt hier zu einer Fehlanpassung der thermischen Ablenkungsamplituden. Dieser Fehler pflanzt sich in der numerischen Auswertung sehr ungünstig fort und führt zu systematischen Fehlern, weil der Fit versucht, auf Kosten der Genauigkeit der Diffusionsmatrix, einen Kompromiss zwischen den inkompatiblen Amplituden zu finden.

Die beiden Ableitungen ($\partial n / \partial T$) sind mit einer ausreichenden Genauigkeit von 0.1% gemessen. Schon ein Fehler von 0.5% führt zu deutlichen systematischen Abweichungen. Versuche während der Auswertung haben gezeigt, dass man im Fall unzureichender Genauigkeit dennoch verlässliche Ergebnisse erhält, wenn einer der beiden Kontrastfaktoren als zusätzlicher Fitparameter behandelt und nicht gemessen wird. Bei dem System nC_{12} –IBB–THN weicht ein frei angepasster zweiter Kontrastfaktor nur um 0.1% von dem gemessenen ab was die ermittelten Transportkoeffizienten unverändert lässt.

Tabelle 2.3.: Gemessene Transportkoeffizienten. Alle Werte sind über mehrere Einzelmessungen gemittelt. Bei dem System nC₁₂ – IBB – THN ist nC₁₂ Komponente 1 und IBB ist Komponente 2, $T = 25^\circ\text{C}$. Bei dem System MN – nC₈ – nC₁₀ ist MN Komponente 1 und nC₈ Komponente 2, $T = 22.5^\circ\text{C}$. Die abhängigen Koeffizienten $D'_{T,3}$ und $S'_{T,3}$ sind aus der negativen Summe der jeweils abhängigen Koeffizienten berechnet. Die geklammerten Werte weisen eine große Ungenauigkeit auf und sind nicht verlässlich. \hat{D}_1 und \hat{D}_2 sind die Eigenwerte der Diffusionsmatrix. Die Tabelle entspricht dem Stand der Publikation [53]. Nach heutigem Kenntnisstand können auch die Diffusions und Thermodiffusionskoeffizienten des Systems nC₁₂ – IBB – THN mit großen Messfehlern behaftet sein. Ein genaues Verständnis der Fehlerfortpflanzung steht noch aus.

		nC ₁₂ -IBB-THN	MN-nC ₈ -nC ₁₀
c_1		0.333	0.332
c_2		0.334	0.335
D_{11}	$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	6.70	
D_{12}	$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	0.43	
D_{21}	$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	-1.08	
D_{22}	$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	11.1	
\hat{D}_1	$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	6.81	
\hat{D}_2	$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	11.0	
$D'_{T,1}$	$10^{-12} \text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$	-0.81	2.8
$D'_{T,2}$	$10^{-12} \text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$	-0.93	(0.3)
$D'_{T,3}$	$10^{-12} \text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$	1.74	(-3.1)
$S'_{T,1}$	10^{-3} K^{-1}	-1.15	3.3
$S'_{T,2}$	10^{-3} K^{-1}	-0.96	(0.3)
$S'_{T,3}$	10^{-3} K^{-1}	2.11	(-3.6)

2.5.2. Soret-Koeffizienten

Obwohl die Soret-Koeffizienten in dem numerischen Fit bestimmt werden, können sie direkt aus den stationären Amplituden der Ablenkung δz^∞ , und damit vollkommen unabhängig von den anderen Transportkoeffizienten, bestimmt werden. Im stationären Zustand und bei kleinen Temperaturunterschieden zwischen den Platten ($\delta T S'_{T,i} \ll 1$) sind die Konzentrationen lineare Funktionen von z mit konstanten Ableitungen $\partial c_i^\infty / \partial z$. In diesem Fall kann man auf die räumliche Mittelung über das Laserprofil (Gl. 2.51) verzichten und die Strahlablenkung (Gl. 2.50 und 2.52) kann auf den rein thermischen Beitrag zur Ablenkung,

$$\delta z_T = l \left(\frac{l}{2n} + \frac{l_w}{n_w} + \frac{l_d}{n_{\text{air}}} \right) \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (2.56)$$

normiert werden. Drückt man die Konzentrationsgradienten wie in Gleichung 2.22 mit den Soret-Koeffizienten (Gl. 2.23) aus, erhält man zwei lineare Gleichungen,

$$\left(\frac{\delta z^\infty}{\delta z_T} - 1 \right)_k = \sum_{l=1}^2 A_{kl} S'_{T,l}, \quad k = 1, 2 \quad (2.57)$$

mit der Kontrastfaktormatrix

$$A_{kl} = - \left[\left(\frac{\partial n}{\partial c_l} \right) \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)^{-1} \right]_k. \quad (2.58)$$

Für den Index $k = 1$ werden die Kontrastfaktoren bei der Wellenlänge $\lambda_1 = 637$ nm und für $k = 2$ bei $\lambda_2 = 405$ nm genommen. Gleichung 2.57 kann von links mit der inversen Matrix $(A^{-1})_{kl}$ multipliziert werden, um die beiden Soret-Koeffizienten $S'_{T,i}$ zu erhalten. Multiplikation mit den bekannten Temperaturgradienten liefert die stationären Konzentrationsgradienten,

$$\frac{\partial c_l^\infty}{\partial z} = -S'_{T,l} \frac{\partial T}{\partial z}, \quad l = 1, 2 \quad (2.59)$$

$$\frac{\partial c_3^\infty}{\partial z} = -\frac{\partial c_1^\infty}{\partial z} - \frac{\partial c_2^\infty}{\partial z}. \quad (2.60)$$

Die Soret-Koeffizienten auf diese Art zu erhalten, erfordert eine genaue Kenntnis der thermischen Ablenkungsamplituden. Im Prinzip können diese aus Gleichung 2.56 berechnet werden. Dabei sind Effekte wie Wärmediffusion in die Glasfenster, die den mittleren Temperaturgradienten in der Probe etwas reduzieren, nicht enthalten. Diesen Effekt kann man mit berücksichtigen, wenn man die Zelle mit einer Reinsubstanz kalibriert. Dabei hat sich ein Korrekturfaktor von 0.97 für δz_T ergeben. Bei beiden Systemen nC₁₂-IBB-THN und MN-nC₈-nC₁₀ sind die nach Gleichung 2.57 bestimmten Werte praktisch identisch zu denen aus dem vollständigen numerischen Modell.

Eine ähnliche Auswertung der beiden Ablenkungssignale $\delta z(t)$ zur Bestimmung der Zeitentwicklung der Konzentrationsgradienten ist nicht praktikabel. Der Grund dafür ist die Nichtlinearität der Temperatur- und Konzentrationsprofile für endliche Zeiten t , die nur im asymptotischen Limes verschwindet. Nur durch Berechnung des gesamten Konzentrationsprofils für jeden Zeitschritt ist es möglich, die Nichtlinearität durch Integration über das Strahlprofil richtig zu berücksichtigen. Abbildung 2.11 zeigt die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsgradienten in der Symmetrieebene der Zelle als Antwort auf die gemessenen Plattentemperaturen. Die Vorzeichen sind so gewählt, dass ein positiver Konzentrationsgradient parallel zu dem Temperaturgradienten ist und einen negativen Soret-Koeffizienten bedeutet und umgekehrt.

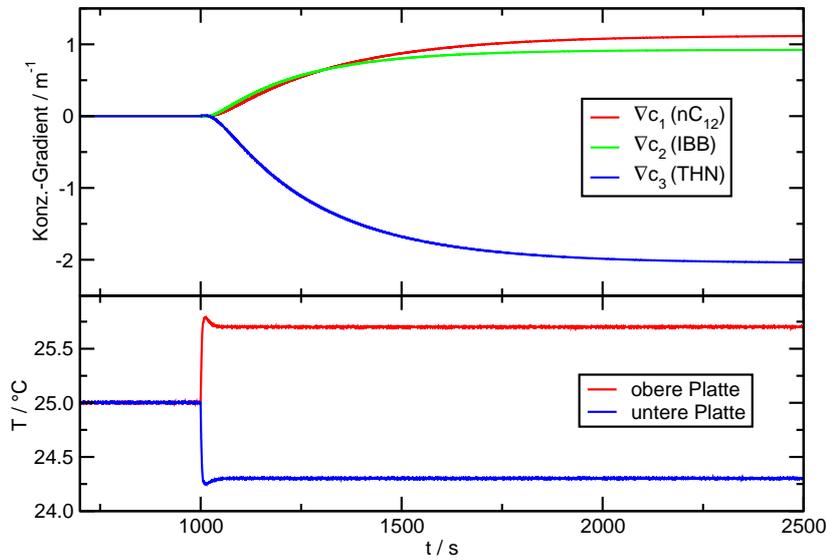


Abbildung 2.11.: Zeitliche Entwicklung der drei Konzentrationsgradienten in der Symmetrieebene der Flüssigkeitsschicht (oben), als Antwort auf die Sprünge in den Plattentemperaturen (unten). Die Konzentrationsgradienten sind das Ergebnis der numerischen Auswertung (siehe Text).

Fehlerabschätzung

Fehler bei der Bestimmung der Soret-Koeffizienten lassen sich entweder auf Ungenauigkeiten in der Kontrastfaktormatrix \mathbf{A} oder in dem normierten Konzentrationsanteil der Strahlablenkung $\delta \vec{\xi}$ zurückführen. Der Vektor $\vec{\xi}$ enthält Einträge der beiden Wellenlängen k :

$$\xi_k = \left(\frac{\delta z^\infty}{\delta z_T} - 1 \right)_k = \left(\frac{\delta z_c}{\delta z_T} \right)_k. \quad (2.61)$$

Mit Gleichung 2.57 gilt:

$$\vec{S}'_T = \mathbf{A}^{-1} \vec{\xi}. \quad (2.62)$$

Alle realen Größen sind jedoch mit Fehlern behaftet und lassen sich in der Form

$$\vec{\xi}^* = \vec{\xi} + \vec{\varepsilon}_\xi, \quad (2.63)$$

$$\mathbf{A}^* = \mathbf{A} + \underline{\varepsilon}_A \quad (2.64)$$

schreiben. Ist nur $\vec{\xi}^*$ fehlerbehaftet, ist eine relativ einfache Fehlerabschätzung über die Kondition der Matrix \mathbf{A} möglich [54]:

$$\frac{\|\vec{\varepsilon}_S\|}{\|\vec{S}'_T\|} = \text{cond} \mathbf{A} \frac{\|\vec{\varepsilon}_\xi\|}{\|\vec{\xi}\|}, \quad (2.65)$$

mit

$$\text{cond} \mathbf{A} := \frac{\|\mathbf{A}\|}{\|\mathbf{A}^{-1}\|}. \quad (2.66)$$

Die Kondition stellt ein einfaches Kriterium dar, die Eignung der beiden Wellenlängen für eine Messung zu quantifizieren. Im Fall der beiden untersuchten Mischungen erhält man unter Verwendung der euklidischen Norm in den Gleichungen 2.65 und 2.66:

$$\text{nC}_{12}\text{-IBB-THN:} \quad \text{cond} \mathbf{A} = 28.4, \quad (2.67)$$

$$\text{MN-nC}_8\text{-nC}_{10}: \quad \text{cond} \mathbf{A} = 33.4. \quad (2.68)$$

Eine Fehlerabschätzung der Soret-Koeffizienten ist allerdings nur möglich, wenn auch die Unsicherheit der Kontrastfaktoren berücksichtigt wird. Definiert man

$$\mathbf{B} := \mathbf{A}^{-1}, \quad (2.69)$$

so lässt sich die fehlerbehaftete inverse Kontrastfaktormatrix in der Form

$$\mathbf{B} + \underline{\varepsilon}_B = (\mathbf{A} + \underline{\varepsilon}_A)^{-1} \quad (2.70)$$

schreiben. In Kombination mit Gleichung 2.62 erhält man einen Ausdruck für den Fehler der Soret-Koeffizienten \vec{S}'_T :

$$\vec{\varepsilon}_S = \mathbf{B} \vec{\varepsilon}_\xi + \underline{\varepsilon}_B \left(\Delta \vec{\xi} + \vec{\varepsilon}_\xi \right). \quad (2.71)$$

Monte-Carlo-Simulationen

Ausgehend von den Gleichungen 2.71 und 2.70 werden in Monte-Carlo-Simulationen die Auswirkungen von Fehlern der Kontrastfaktormatrix und der Konzentrationsamplituden der Beamdeflection-Signale berechnet, indem zufällige, normalverteilte Fehler $\underline{\varepsilon}_A$ und $\vec{\varepsilon}_n$ verwendet werden. Als Standardabweichung der Fehlerverteilung ist 1 Prozent bzw. 0.1 Prozent Fehler in den experimentellen Größen Δn_i und A_{ik} angenommen. Abbildung 2.12 zeigt die Ergebnisse der Simulation für die beiden Systeme. Zusätzlich ist die relative Streuung der Soret-Koeffizienten um die Mittelwerte für die vier berechneten Fälle in Tabelle 2.4 enthalten. Die linken Bilder mit 1 Prozent Fehler entsprechen in etwa den tatsächlichen

Messunsicherheiten. Die Soret-Koeffizienten $S'_{T,1}$ und $S'_{T,3}$ der Mischung nC₁₂-IBB-THN weisen eine Streuung von etwa 8 Prozent auf, die Streuung um $S'_{T,2}$ ist mit 28 Prozent noch deutlich größer. Eine binäre Beamdeflection Mischung bei vergleichbaren Konzentrationsamplituden würde zu einem Fehler von 2 Prozent führen. Andere Messverfahren sind mitunter deutlich schlechter. Ein internationaler Vergleichstest [55] hat im binären Fall Abweichungen von bis zu 7 Prozent zwischen unterschiedlichen Messverfahren ergeben.

Bei dem System MN-nC₈-nC₁₀ wird deutlich, dass nur über den Wert $S'_{T,1}$ eine verlässliche Aussage gemacht werden kann. Reduziert man den Fehler auf 0.1 Prozent in der Simulation (Abb. 2.12(d) und 2.12(b)) wird die Signifikanz aller Soret-Koeffizienten deutlich besser. Insbesondere im Fall der verwendeten Kontrastfaktoren ist dieses Szenario jedoch unrealistisch.

Tabelle 2.4.: Streuung der Soret-Koeffizienten basierend auf 1000 einzelner Monte-Carlo-Simulationen. Es sind Fehler der Kontrastfaktoren und der Konzentrationsamplituden von 1% und 0.1% angenommen.

		$S'_{T,1}$	$S'_{T,2}$	$S'_{T,3}$
C ₁₂ -IBB-THN	1% Fehler	8.4%	27.9%	8.0%
	0.1% Fehler	0.87%	2.84%	0.82%
MN-C ₈ -C ₁₀	1% Fehler	3.18%	38.2%	37.4%
	0.1% Fehler	0.32%	42.14%	3.8%

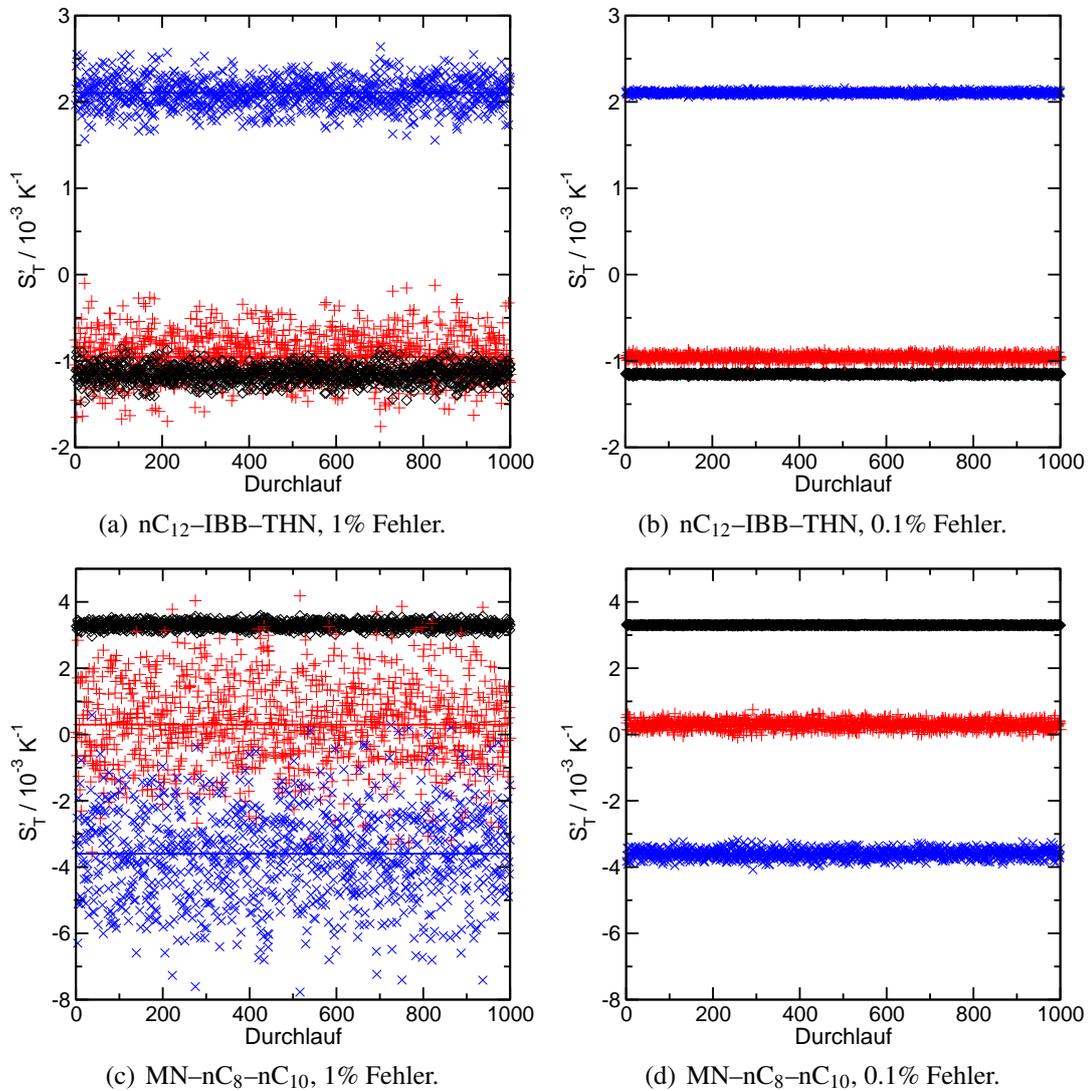


Abbildung 2.12.: Monte-Carlo-Simulation der Fehlerfortpflanzung für die Soret-Koeffizienten ($S_{T,1}\diamond$, $S_{T,2}+$ und $S_{T,3}\times$). Für die beiden untersuchten Systeme ($n\text{C}_{12}\text{-IBB-THN}$ oben, $\text{MN-nC}_8\text{-nC}_{10}$ unten) werden jeweils Ungenauigkeiten der Kontrastfaktoren $\partial n/\partial c$ und Konzentrationsamplituden $\delta\vec{z}_c$ von 1% (links) und 0.1% (rechts) angenommen.

2.5.3. Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten

Die Einträge der Diffusionsmatrix sind prinzipiell stärker mit Fehlern behaftet als die Soret-Koeffizienten, da man das Zeitverhalten der Ablenksignale in zwei Beiträge mit sehr ähnlicher Zeitkonstante zerlegen muss, die zu den Eigenwerten der Diffusionsmatrix gehören:

$$\tau_i = \frac{d^2}{\pi^2 \hat{D}_i}. \quad (2.72)$$

Im Fall des Systems nC₁₂–IBB–THN sind die Eigenwerte \hat{D}_1 und \hat{D}_2 wegen der kleinen Kreuzdiffusionskoeffizienten fast identisch zu den Diagonalelementen der Diffusionsmatrix D_{11} und D_{22} (Tabelle 2.3). Bei dem System MN–nC₈–nC₁₀ ist der Kontrastfaktor ($\partial n / \partial c_2$) so klein, dass eine aussagekräftige Aufspaltung der Signale in Beiträge der beiden Konzentrationen nicht möglich ist. Die Ursache dafür liegt in den praktisch gleichen Brechungsindizes von nC₈ und nC₁₀. Selbst im binären Fall ist die Mischung aus nC₈ und nC₁₀ deshalb nicht messbar. Ohne die vollständige Information über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationsgradienten zu besitzen, können die Koeffizienten der Diffusionsmatrix nicht bestimmt werden. Bei den Thermodiffusionskoeffizienten ist in dem Fall nur eine Aussage über den Koeffizienten $D'_{T,1}$ möglich, $D'_{T,2}$ und $D'_{T,3}$ sind mit großen Fehlern behaftet. Die Situation ist hier ähnlich wie bei den Soret-Koeffizienten (Abschnitt 2.5.2). Allerdings fehlt hier noch ein vollständiges Modell zur Fehlerfortpflanzung. Kleine systematische Fehler in der Strahlablenkung wirken sich durch den numerischen Fit in komplizierter Weise auf die Diffusionsmatrix und die Thermodiffusionskoeffizienten aus.

Vergleich mit Messwerten aus der Literatur

In Tabelle 2.5 sind den Thermodiffusionskoeffizienten dieser Arbeit Werte aus der Literatur gegenübergestellt. Für nC₁₂–IBB–THN existieren zwei verschiedene Datensätze in den Arbeiten von Leahy-Dios [19] und Blanco [20], die beide aus dem gleichen Labor stammen und mit Thermogravitationssäulen gemessen sind. In Tabelle 2.5 sind die neueren Daten aus [20] ausgewählt, die die Autoren selbst als die genaueren ausweisen. Daten zu MN–nC₈–nC₁₀ sind nur in [19] zu finden. Generell ist die Übereinstimmung nur mittelmäßig. $D'_{T,1}$ hat in beiden Systemen einen Wert, der zu den Literaturdaten kompatibel ist. Im Gegensatz dazu passt bei $D'_{T,2}$ nicht einmal das Vorzeichen zusammen. Der kleine Kontrastfaktor ($\partial n / \partial c_2$) zieht im Fall des Systems MN–nC₈–nC₁₀, wie oben beschrieben, große Messunsicherheit für $D'_{T,2}$ nach sich. $D'_{T,3}$ wird jeweils als negative Summe der beiden anderen Koeffizienten berechnet und ist damit für nC₁₂–IBB–THN verlässlich und für MN–nC₈–nC₁₀ mit den gleichen Problemen belastet wie $D'_{T,2}$. In den Messungen an den Thermogravitationssäulen wird neben dem Brechungsindex die Dichte der Mischung zur Konzentrationsbestimmung verwendet, was bei diesem System prinzipielle Vorteile gegenüber Beamdeflection aufweist, bei dem System nC₁₂–IBB–THN jedoch keine Vorteile bietet. In beiden Fällen ist die Auswertung der Messungen in der Literatur [19, 20] problematisch, da der Effekt der

2. Thermodiffusion in ternären Mischungen

Kreuzdiffusion vernachlässigt wird.

Tabelle 2.5.: Vergleich zwischen den gemessenen Thermodiffusionskoeffizienten dieser Arbeit und denen aus der Literatur [19, 20] (in $10^{-12} \text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$). Die Werte in Klammern weisen eine hohe Unsicherheit auf.

	nC ₁₂ -IBB-THN		MN-nC ₈ -nC ₁₀	
	diese Arbeit	Lit. [20]	diese Arbeit	Lit. [19]
$D'_{T,1}$	-0.81	-1.02 ± 33	2.8	2.17
$D'_{T,2}$	-0.93	0.15	(0.3)	-1.19 ± 66
$D'_{T,3}$	1.74	0.87 ± 43	(-3.1)	-0.98 ± 6

In der Publikation von Leahy-Dios [19] ist zusätzlich zu den Thermodiffusionskoeffizienten eine Diffusionsmatrix für das System MN–nC₈–nC₁₀ angegeben, die mit der Methode „open ended capillary“ [56] gemessen wurden. Die Eigenwerte der Matrix sind mit den Messungen dieser Arbeit allerdings nicht kompatibel. Bei dem System nC₁₂–IBB–THN sind keine Diffusionskoeffizienten veröffentlicht.

Für die Soret-Koeffizienten sind in der Literatur keine Vergleichswerte explizit zu finden. Aus den Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten in [19] können die Soret-Koeffizienten berechnet werden:

$$S'_{T,i} = (D^{-1})_{ik} D'_{T,k}. \quad (2.73)$$

Das Ergebnis der Berechnung befindet sich zusammen mit den Soret-Koeffizienten dieser Arbeit in der Tabelle 2.6. Die Übereinstimmung ist erwartungsgemäß gering, da bereits die Diffusionskoeffizienten nicht kompatibel waren.

Tabelle 2.6.: Vergleich zwischen den gemessenen Soret-Koeffizienten dieser Arbeit und berechneten Werten, basierend auf Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten in der Literatur [19] (in 10^{-3} K^{-1}). Die Werte in Klammern weisen einen hohen Unsicherheit auf.

	MN-nC ₈ -nC ₁₀	
	diese Arbeit	Lit. [19]
$S'_{T,1}$	3.3	1.42
$S'_{T,2}$	(0.3)	-0.86
$S'_{T,3}$	(-3.6)	-0.56

Im Gegensatz zu den ternären Mischungen sind die symmetrischen binären Mischungen aus nC₁₂, IBB und THN ausgiebig untersucht [44, 55] und gelten als international anerkannte

Referenzsysteme. Ein direkter Vergleich zwischen den binären und ternären Transportkoeffizienten ist nicht möglich. Es können jedoch ähnliche Trends beobachtet werden. In den beiden binären Mischungen nC_{12} –THN und IBB–THN hat THN einen positiven Thermoeffusionskoeffizienten, ist also thermophob, was auch zu dem thermophoben Verhalten von THN ($D'_{T,3} > 0$) in der ternären Mischung passt. Eine ähnliche Beobachtung macht man für IBB, das in beiden binären Mischungen IBB–THN und IBB– nC_{12} und in der ternären Mischung ($D'_{T,2} < 0$) thermophil ist. nC_{12} ist in nC_{12} –THN thermophil und in IBB– nC_{12} thermophob. In der ternären Mischung ist es auch thermophob, jedoch etwas schwächer als IBB ($D'_{T,2} < D'_{T,1} < 0$).

2.6. Ausblick

Die Messungen an den beiden ternären Systemen in dieser Arbeit gehören neben den Experimenten an Thermogravitationssäulen [18–20] zu den ersten Messungen von Thermoeffusion in ternären Mischungen überhaupt. Folglich wird es in Zukunft auf diesem Gebiet noch viele interessante Fragestellungen zu behandeln geben. Eine zentrale Rolle sollte dabei die Frage spielen, ob es möglich ist, durch Definition einer Mischungsregel [11] die Thermoeffusions- oder Soret-Koeffizienten einer ternärer Mischung aus den Koeffizienten der entsprechenden binären Mischungen vorzuberechnen. Eine solche Mischungsregel ist vor allem dann attraktiv, wenn sie für eine große Klasse verschiedener Systeme verifiziert ist und mit ihr verlässliche Vorhersagen möglich sind. Unter der selben Voraussetzung kann man langfristig hoffen durch Kenntnis binärer Systeme auch auf Multikomponentensysteme (mehr als drei Komponenten) zu schließen. Unter Umständen lässt sich dazu auch das additive Modell von Gerhard Wittko [57] für binäre Systeme, oder die modifizierte Form von Steffen Hartmann [58], die Überführungswärmen anstatt der Soret-Koeffizienten verwendet, auf ternäre Systeme verallgemeinern. All das ist aber nur dann sinnvoll, wenn die Messgenauigkeit der verschiedenen Messmethoden soweit gesteigert werden kann, dass konsistente Daten produziert werden.

Insbesondere im Fall der Beamdeflection-Messung, die zumindest prinzipiell in der Lage ist neben den Soret-Koeffizienten auch die Diffusionsmatrix und die Thermoeffusionskoeffizienten zu bestimmen, fehlt derzeit noch ein vollständiges Modell zur Fehlerabschätzung. Dabei kann es vor allem hilfreich sein genau zu analysieren, welche Koeffizienten mit hoher Genauigkeit bestimmbar sind und welche nur ungenau zu messen sind. Aufgrund der experimentellen Verkettung mit der Matrix der Kontrastfaktoren ist es naheliegend, dass bestimmte Linearkombinationen aus den Koeffizienten, die das System in der natürlichen Basis des Experiments beschreiben, viel genauer messbar sind. Eine separate und zuverlässige Messung der Diffusionsmatrix in einem unabhängigen Experiment, wie der Pulsverbreiterung (Taylor-Dispersion) [59, 60], die in diesem Zusammenhang von Valentina Shevtsova vorgeschlagen wurde, liefert durch die Eigenvektoren der Matrix eine mögliche Basis die viele experimentelle Vorteile mit sich bringt. Insbesondere ist damit theoretisch möglich alle Soret-Koeffizienten mit nur einer Wellenlänge zu bestimmen, vorausgesetzt,

die Eigenmoden der Zeitentwicklung lassen sich trennen.

2.6.1. Präzise interferometrische Brechungsindexmessung

Wie bereits in Kapitel 2.5.2 dargestellt, ist die Genauigkeit der Soret-Koeffizienten durch die Genauigkeit der Kontrastfaktormatrix limitiert. Zum Zeitpunkt der Messungen dieser Arbeit war nur eine relativ ungenaue Messung der Brechungsindizes bei 405 nm möglich, mit einem Fehler von 1×10^{-3} . Auch mit einem genaueren Refraktometer bei dieser Wellenlänge bleibt das Problem systematischer Abweichungen, die beide Wellenlängen unterschiedlich beeinflussen bestehen. Eine interessante Möglichkeit diese Problematik zu umgehen und die Genauigkeit der Brechungsindizes und damit der Kontrastfaktormatrix deutlich zu erhöhen besteht in der Konstruktion eines hochgenauen Mehrwellenlängen-Interferometers. Mit ihm wäre man in der Lage, simultan an der gleichen Probe und unter gleichen Bedingungen beide Wellenlängen zu messen. Der Autor schlägt für diese Aufgabe den Bau des Interferometers in Abbildung 2.13 vor.

Fünf fasergekoppelte Laser mit Wellenlängen von 405 nm bis 935 nm werden auf eine gemeinsame optische Achse gekoppelt und dienen als Strahlquelle für ein Michelson-Interferometer. In einem Interferometerarm durchläuft der Strahl eine geringe Wegstrecke der Probe in einer Glasspritze. Der bewegliche Spritzenkolben ist verspiegelt und dient als ein Spiegel des Interferometers. Bei einer genau bekannten und langsamen Verschiebung des Spiegels mit einem Piezotisch lässt sich der optische Weg in der Probe verändern. Die interferierenden Laserstrahlen lassen sich in einer Detektionseinheit in ihre Wellenlängen zerlegen und einzeln aufzeichnen. Aus dem Verschiebeweg und dem Interferenzsignal lassen sich die Brechungsindizes bestimmen. Durch Interpolation basierend auf der Cauchy-[61] oder Sellmeier-Gleichung [62] kann bei den verwendeten Wellenlängen auch der Brechungsindex bei jeder anderen Wellenlänge dazwischen errechnet werden. Die Verschiebung des Kolbens wird bei der Messung mit einem zweiten Michelson-Interferometer und einem Positionssensor der Firma Heidenhain überwacht. Mit einem Wellenlängenmessgerät kann während der Messungen die Stabilität der Laserwellenlängen überwacht werden. Das ganze Interferometer muss in einer großen isolierten Hülle auf 10 mK temperaturstabilisiert werden.

Derzeit wird der Aufbau dieses Interferometers von Thomas Triller im Rahmen seiner Diplomarbeit realisiert⁵. Die Brechungsindexdaten sind zur genaueren Auswertung der Beam-deflection-Messungen (405 nm und 633 nm) und von Messungen unter Mikrogravitationsbedingungen im Rahmen einer multinationalen Kooperation auf der Raumstation ISS (670 nm und 935 nm) bestimmt. Es wird eine Genauigkeit der Brechungsindizes von 10^{-5} erwartet.

⁵Das Interferometer wird von der DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Projekt 50WM1130) im Rahmen des ESA-Projekts (European Space Agency) DCMIX (Diffusion Coefficient Measurements in Ternary Mixtures) gefördert.

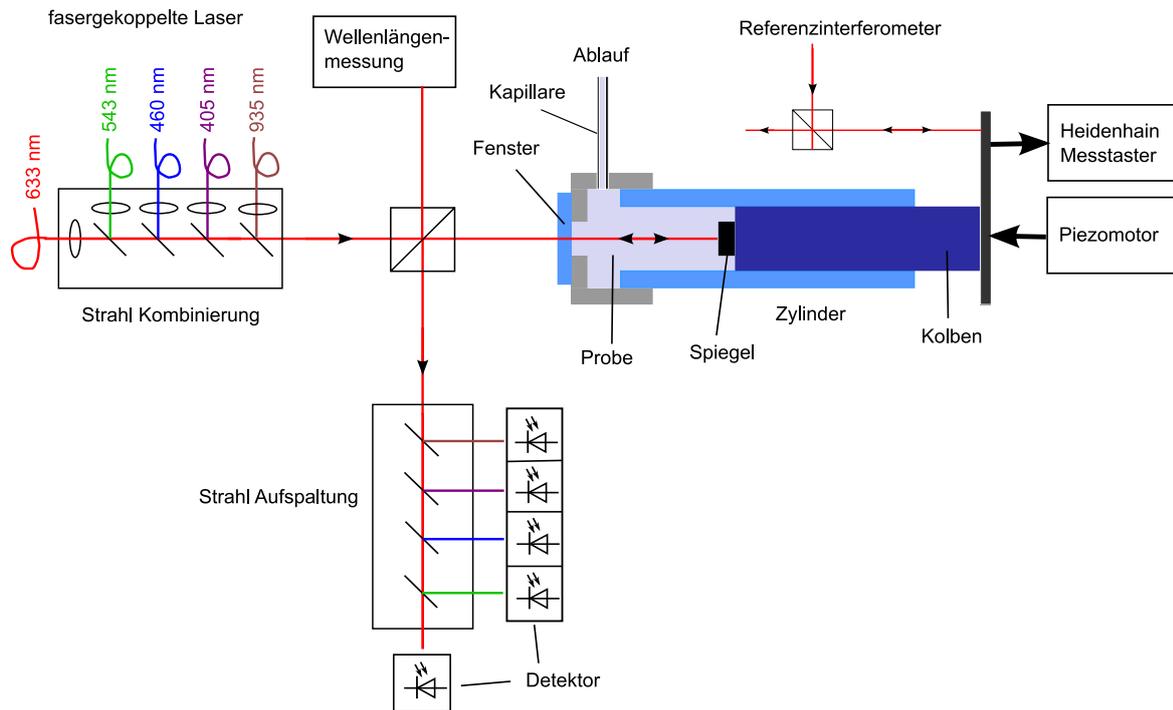


Abbildung 2.13.: Geplanter Aufbau des Mehrwellenlängen-Interferometers zur gleichzeitigen Brechungsindexmessung bei fünf Wellenlängen von 405 nm bis 935 nm. (Details siehe Text.)

Abbildung 2.14 zeigt Brechungsindizes von Toluol, die zwischen 405 nm und 684 nm mit einem Abbe-Refraktometer gemessen sind. Zur Veranschaulichung sind die Wellenlängen des geplanten Interferometers mit eingezeichnet.

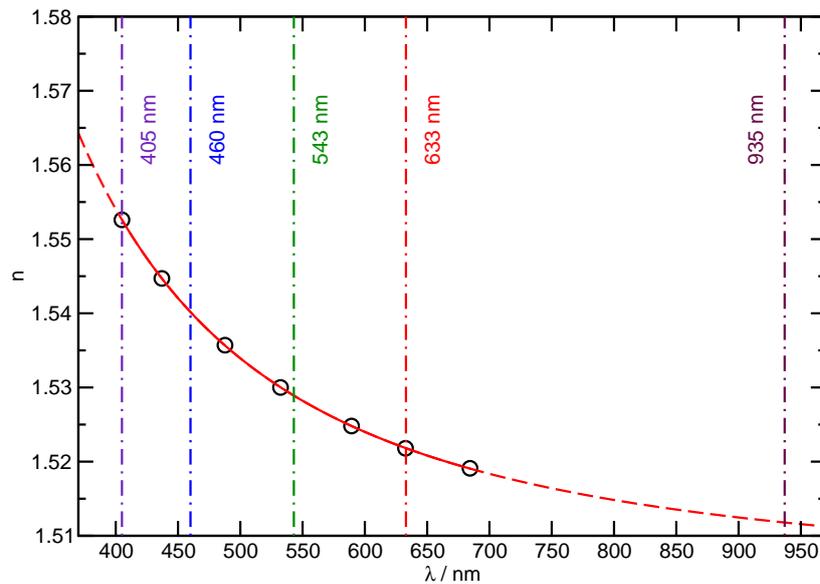


Abbildung 2.14.: Gemessene Brechungsindizes von Toluol im Bereich von 405 nm bis 684 nm. Die Werte sind mit einem Abbe-Refraktometer bei $T = 25^\circ\text{C}$ gemessen. Die rote Kurve zeigt die Anpassung einer Cauchy-Funktion an die Messdaten. Außerhalb des Messintervalls sind Brechungsindizes derzeit nur durch Extrapolation zugänglich (gestrichelte Kurve). In Form von vertikalen Linien sind die Wellenlängen des geplanten Interferometers gezeichnet, das den gesamten Bereich zwischen 405 nm und 935 nm abdeckt.

2.6.2. Holographische Experimente als Alternative

Als attraktive Alternative zu den Beamdeflection Experimenten könnte ein TDFRS-Experiment [51, 63] dienen, das gleichzeitig bei zwei Laserwellenlängen ausgelesen wird. Die Erzeugung der Temperaturgradienten erfolgt in diesem Experiment nicht durch Kontakt mit thermostatisierten Platten wie bei Beamdeflection, sondern durch Absorption von Laserlicht an einer geringen Menge Farbstoff (*Quinizarin*) in der Probe. Durch Überlagerung von zwei Laserstrahlen (Schreibstrahlen) in der Probe wird ein sinusförmiges Intensitätsgitter erreicht, das zu einer sinusförmigen Temperaturverteilung führt. Aufgrund von Thermodiffusion bilden sich dann, genau wie bei Beamdeflection, Konzentrationsgradienten aus. Eine Drehung der Polarisationssebene eines Teilstrahls um den Winkel π erlaubt eine Invertierung des Intensitätsgitters, so dass zwischen zwei Zuständen geschaltet werden kann. Temperatur- und Konzentrationsverteilung resultieren in einem Brechungsindexgitter, das durch einen Leselaser in Bragg-Bedingung detektiert wird. Bei Verwendung von zwei Leselasern unterschiedlicher Wellenlänge können die Beiträge beider Konzentrationsgradienten zum Brechungsindexgitter getrennt werden. Auf eine Beschreibung der experimentellen Details wird hier bewusst verzichtet. Sie können in [63] nachgelesen werden.

Tabelle 2.7.: Vergleich zwischen den Transportkoeffizienten, die mit Beamdeflection und TDFRS für das System nC₁₂ – IBB – THN gemessen sind. Komponente 1 ist nC₁₂ und Komponente 2 ist IBB, $T = 22.5^\circ\text{C}$.

		nC ₁₂ -IBB-THN	
		Beamdeflection	TDFRS
c_1		0.333	0.333
c_2		0.334	0.334
D_{th}	$10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$		7.6
\hat{D}_1	$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	6.81	
\hat{D}_2	$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	11.0	
$\langle \hat{D} \rangle$	$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$		7.64
$S'_{T,1}$	10^{-3} K^{-1}	-1.15	-1.35
$S'_{T,2}$	10^{-3} K^{-1}	-0.96	-0.43
$S'_{T,3}$	10^{-3} K^{-1}	2.11	1.78

Abbildung 2.15 zeigt das heterodyne Messsignal einer TDFRS-Messung an dem System nC₁₂–IBB–THN bei symmetrischer Zusammensetzung. Die Wellenlängen $\lambda_{r,1} = 633 \text{ nm}$ und $\lambda_{r,2} = 405 \text{ nm}$ wurden getrennt voneinander durchgeführt. Die Wellenlänge des Schreiblasers betrug $\lambda_w = 514.5 \text{ nm}$. Beide Signale wurden mit der Funktion

$$\zeta_{\text{het}}(t) = \delta z_T \left[1 - e^{-t/\tau_{\text{th}}} - \frac{\delta z^\infty}{\tau - \tau_{\text{th}}} \left(\tau \left[1 - e^{-t/\tau} \right] - \tau_{\text{th}} \left[1 - e^{-t/\tau_{\text{th}}} \right] \right) \right] \quad (2.74)$$

und den freien Parametern δz_T , δz^∞ , τ_{th} und τ ausgewertet. Es war bei der hier gezeigten Messung aufgrund starker Konvergenzprobleme nicht möglich ein vollständiges Modell der ternären Transportgleichungen an die Daten anzupassen. Die Soret-Koeffizienten erhält man dann genau wie bei den Beamdeflection-Signalen aus den Gleichungen 2.57. Die thermische Diffusivität D_{th} und ein mittlerer Diffusionskoeffizient $\langle \hat{D} \rangle$ berechnen sich mit dem Gitterabstand d_G zu

$$D_{\text{th}} = \frac{d_G^2}{4\pi^2 \tau_{\text{th}}}, \quad (2.75)$$

$$\langle \hat{D} \rangle = \frac{d_G^2}{4\pi^2 \tau}. \quad (2.76)$$

Tabelle 2.7 zeigt die Parameter aus Gleichung 2.74 zusammen mit den Ergebnissen der Beamdeflection-Messung. Die Koeffizienten D_{th} und $\langle \hat{D} \rangle$ sind für beide Wellenlängen mit jeweils identischen Werten angepasst.

Die Soret-Koeffizienten aus der TDFRS-Messung besitzen das gleiche Vorzeichen wie die Beamdeflection-Daten und sind von der selben Größenordnung. Auch der Mittelwert $\langle \hat{D} \rangle$ ist

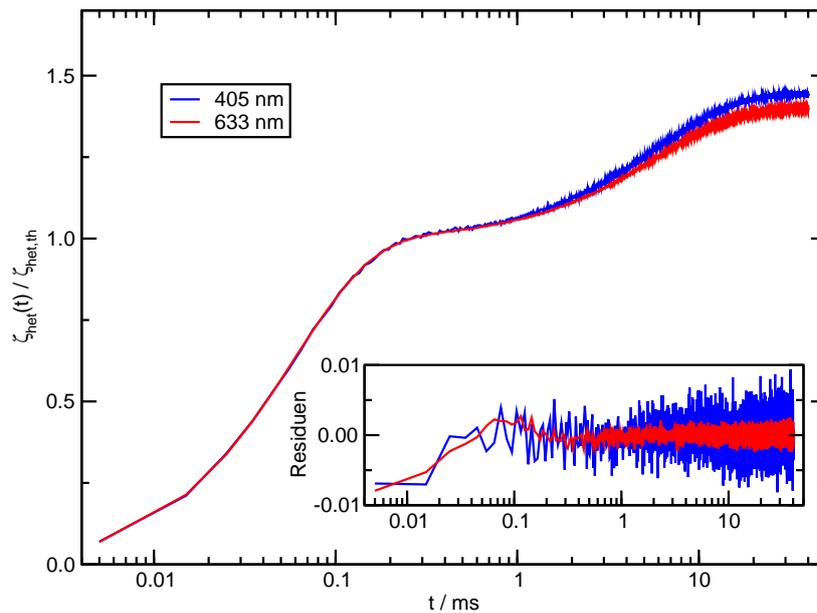


Abbildung 2.15.: Heterodynes Messsignal einer Zweifarb-TDFRS-Messung an dem System nC_{12} -IBB-THN bei symmetrischer Zusammensetzung. Die beiden Wellenlängen sind nacheinander gemessen. An beide Kurven wurde eine analytische Modellfunktion mit einer diffusiven Zeitkonstante und unterschiedlichen Amplituden angepasst.

mit den Eigenwerten \hat{D}_1 und \hat{D}_2 kompatibel. Die hier beschriebene TDFRS-Messung ist in ihrer Aussagekraft allerdings beschränkt. Die beiden Wellenlängen konnten nicht gleichzeitig gemessen werden und der Farbstoff zeigt eine geringe Absorption im Bereich des blauen Leselasers. Darüber hinaus stand für die Messung keine Singlemode-Faser für 405 nm zur Verfügung und das Streulicht musste mit einer 633 nm-Faser detektiert werden. Ob das zu Problemen führt konnte nicht abschließend geklärt werden. Für weitere Experimente mit TDFRS und ternären Systemen ist es sicherlich sinnvoll das Experiment so umzubauen, dass beide Wellenlängen gleichzeitig und mit den entsprechend richtigen Fasern ausgelesen werden können.

3. Binäres Referenzsystem Wasser/Isopropanol

3.1. Einleitung

Auch in jüngerer Zeit werden immer wieder Zweifel an der Zuverlässigkeit experimenteller Daten laut [64]. Das liegt nicht zuletzt daran, dass selbst im Fall binärer Mischungen oft große Abweichungen zwischen Transportkoeffizienten bestehen, die mit verschiedenen Messmethoden bestimmt sind [65]. Besonders für die Entwicklung mikroskopischer Theorien ist eine verlässliche und konsistente Datenbasis unverzichtbar. Aber auch die richtige Interpretation von Konvektionsexperimenten erfordert Datensätze mit geringen Fehlerbalken. Aus diesen Gründen haben sich im Jahr 1999 fünf experimentelle Arbeitsgruppen im Rahmen einer Kooperation zusammengeschlossen, um unabhängig voneinander die drei symmetrischen Mischungen aus Dodekan, Isobutylbenzol und Tetralin zu messen. Heute sind die Messungen aus den fünf Laboratorien als Fontainebleau-Benchmark [55] bekannt. Zwei Gruppen verwendeten transiente holographische Gitter (TDFRS) [51, 66] und drei Gruppen Thermogravitationssäulen (TGC) [67–69], die eine Gruppe mit Laser-Doppler-Velocimetry [67] kombinierte. Später erweiterten Königer [44] und Mialdun [70] den Datensatz um weitere Werte, die mit Beamdeflection (OBD) und digitaler Interferometrie (ODI) gemessen wurden. Die Mittelwerte aus allen Datensätzen sind international als Referenzwerte (Benchmark) anerkannt, gegen die jede neue experimentelle Technik getestet werden sollte. Die Auswahl der Systeme erfolgte unter der Vorgabe, die Substanzgruppen der aliphatischen, aromatischen und Doppelring-Moleküle abzudecken, bei gleichzeitiger Realisierung einer hohen Signalstärke bei den Messungen.

Trotz seiner Bedeutung fehlt dem Fontainebleau-Benchmark zur vollständigen Beurteilung vieler Experimente eine wasserhaltige Mischung. Diese konnten bei der Kooperation aus Mangel an experimentellen Methoden nicht berücksichtigt werden. TDFRS war wegen der Verwendung einer geringen Menge Farbstoffs in wässrigen Mischungen problematisch [71]. Erst später wurde von Wiegand [72] ein Infrarotlaser im TDFRS-Experiment verwendet mit dem bei wässrigen Mischungen auf einen Farbstoff verzichtet werden konnte. Beamdeflection und digitale Interferometrie standen zum damaligen Zeitpunkt nicht zur Verfügung.

Um diese Lücke zu schließen, wurde während der IMT-9 Konferenz (*International Meeting on Thermodiffusion*) in Toulouse beschlossen im Rahmen einer erneuten Kooperation mit Beteiligung aus Bayreuth (W. Köhler, *Universität Bayreuth*), Brüssel (V. Shevtsova, *Univer-*

sité Libre de Bruxelles) und Mondragon (M. M. Bou-Ali, *Mondragon Unibertsitatea*), die Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten des Systems Wasser/Isopropanol bei $T = 25^\circ\text{C}$ zu messen. Die experimentellen Methoden, die dabei zur Anwendung kommen sind Beamdeflection, digitale Interferometrie und Thermogravitationsäulen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist, die Beamdeflection-Daten im Rahmen der Kooperation bereitzustellen und unter Einbeziehung der Messdaten aus Brüssel und Mondragon, sowie älterer Messungen [73–75] verlässliche Referenzwerte zur Verfügung zu stellen. Damit soll es möglich sein, zusammen mit dem Fontainebleau-Benchmark neue experimentelle Methoden zu überprüfen. Außerdem wird ein konsistenter Satz an konzentrationsabhängigen Transportkoeffizienten bereitgestellt. Er kann zum Testen und Weiterentwickeln von mikroskopischen Theorien und Molekulardynamiksimulationen, die mit wässrigen Mischungen immer noch große Probleme haben [76, 77], verwendet werden. In diesem Zusammenhang ist insbesondere der Vorzeichenwechsel des Soret-Koeffizienten interessant. Darüber hinaus ist bislang unbekannt, ob ein zweiter Vorzeichenwechsel auftritt, der sich bei hoher Isopropanolkonzentration in den Messungen von Poty [74] andeutet.

3.2. Experimentelle Methoden

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Messmethoden, die Bestandteil der Kooperation sind, gegeben. Für Details sei auf die entsprechend genannte Literatur verwiesen.

3.2.1. Beamdeflection

Die Beamdeflection-Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit für die Kooperation durchgeführt wurden, erfolgten mit der in Kapitel 2.4.2 beschriebenen experimentellen Anordnung, jedoch mit einer anderen Diffusionszelle. Wasser besitzt einen Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,c}$, der etwa viermal kleiner ist als der Wert, den man bei organischen Flüssigkeiten findet. Um damit auf ähnlich große Ablenkwinkel zu kommen, ist ein entsprechend größerer optischer Weg notwendig. Die verwendete Zelle ist in Abbildung 3.1 dargestellt und wurde ursprünglich für das System Wasser/Ethanol [44], das ähnliche Kontrastfaktoren wie Wasser/Isopropanol besitzt, entworfen. Sie besitzt eine Weglänge von 40.00 mm innerhalb der Probe und einen Plattenabstand von $d = 1.022\text{ mm}$, der über zwei Glasplatten als Abstandhalter (Spacer) eingestellt wird. Anders als bei der Zelle zur Messung der ternären Mischungen befindet sich der Glasrahmen in einer eingefrästen Vertiefung und wird oben und unten gegen zwei O-Ringe aus Viton[®] gepresst, die das Probenvolumen abdichten. Thermostatisierung und Messung der Plattentemperaturen und der Strahlableitung erfolgt wie im ternären Fall. Dabei wird ausschließlich die rote Laserwellenlänge $\lambda = 637\text{ nm}$ genutzt.

Alle Messungen sind nach einer Wartezeit von einer Stunde zur Gleichgewichtseinstellung bei Einschalten eines Temperaturgradienten aufgenommen. Abhängig von der Größe der Kontrastfaktoren ist der Temperaturgradient jeweils so gewählt, dass ähnliche Werte für

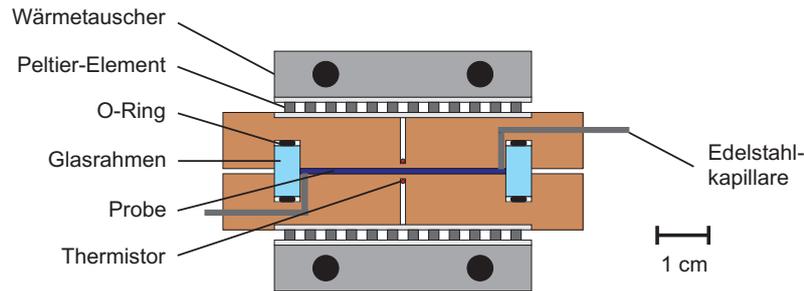


Abbildung 3.1.: Messzelle für die Beamdeflection-Messungen des Systems Wasser/Isopropanol.

die Strahlablenkung erreicht werden. Bei hoher Wasserkonzentration etwa 1 K/mm, abnehmend bis zu 0.2 K/mm bei geringer Wasserkonzentration. Abhängig von dem Vorzeichen des Soret-Koeffizienten der Mischung wird die Richtung des Temperaturgradienten so eingestellt, dass Konvektion vermieden wird. Bei negativen Soret-Koeffizienten wird die untere Platte geheizt, die obere gekühlt, bei positiven Soret-Koeffizienten umgekehrt. Die Rayleigh-Zahl Ra war dabei stets deutlich unter dem kritischen Schwellwert, der für Rayleigh-Bénard Konvektion erforderlich ist [29]:

$$Ra = \frac{g\alpha d^3 \Delta T}{\nu D_{th}} = 1708 . \quad (3.1)$$

Dabei ist g die Fallbeschleunigung, α der thermische Expansionskoeffizient, ν die kinematische Viskosität und D_{th} die thermische Diffusivität. Für eine Wasser/Isopropanol-Mischung bei $c = 0.90$ und $T = 25^\circ\text{C}$ gilt:

$$\begin{aligned} \alpha &= 21 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad [78] , \\ \nu &= 1.007 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad [78] , \\ D_{th} &= 1.435 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad [79] \quad (\text{Wasser-Wert}) . \end{aligned}$$

Mit diesen Werten ergibt sich bei der verwendeten experimentellen Anordnung ein kritischer Temperaturunterschied von $\Delta T = 112 \text{ K}$, oberhalb dem Rayleigh-Bénard-Konvektion auftreten kann. Die Temperaturunterschiede im Experiment lagen bei maximal 1 K.

Abbildung 3.2 zeigt exemplarisch fünf Strahlablenkungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ und verschiedenen Konzentrationen. Die Signale sind auf den Beitrag der thermischen Amplitude normiert.

Alle Proben wurden unmittelbar vor der Messung hergestellt. Das Isopropanol (*BDH Pro-labo*, 99.9 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Das Wasser wurde vor der Verwendung deionisiert (*Milli-Q*) und im Vakuumschrank entgast.

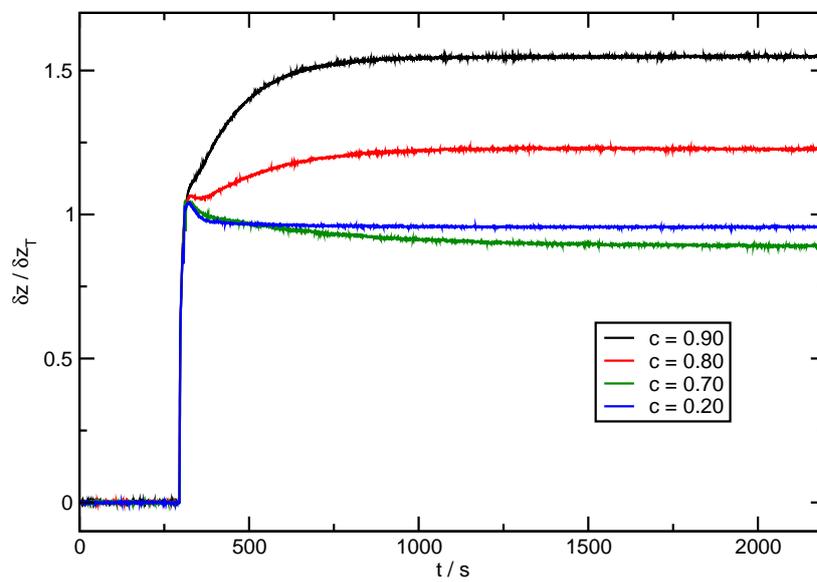


Abbildung 3.2.: Gemessene Strahlablenkung bei $T = 25^\circ\text{C}$ für verschiedene Wasserkonzentrationen. Die Signale sind auf den thermischen Beitrag zur Strahlablenkung normiert.

3.2.2. Digitales Interferometer

In Brüssel sind die Transportkoeffizienten mit einem dort entwickeltem digitalen Interferometer gemessen. Dabei handelt es sich um ein temperaturstabilisiertes Mach-Zehnder-Interferometer, das mit einem aufgeweiteten He-Ne-Laser bei $\lambda = 633 \text{ nm}$ betrieben wird. In einem Interferometerzweig befindet sich eine Diffusionszelle, die ähnlich zu der Beamdeflection-Zelle aufgebaut ist, jedoch einen größeren Plattenabstand von $d = 6.8 \text{ mm}$ besitzt. Das Interferenzsignal wird auf eine CCD-Kamera abgebildet. Eine digitale Auswertung der Interferenzbilder erlaubt zusammen mit den Transportgleichungen die Rekonstruktion des Konzentrationsprofils in dem Probenvolumen unter der Annahme einer idealen Temperaturanregung. Wie auch bei Beamdeflection ist es möglich die drei Transportkoeffizienten D , D_T und S_T in einem Experiment zu bestimmen. Vor kurzem wurde die Methode erfolgreich gegen die Fontainebleau-Referenzwerte [55] getestet. Abbildung 3.3 zeigt eine vereinfachte Darstellung des Interferometers. Details zum experimentellen Aufbau und dem Prinzip der Messung können in [80] und [70] nachgelesen werden.

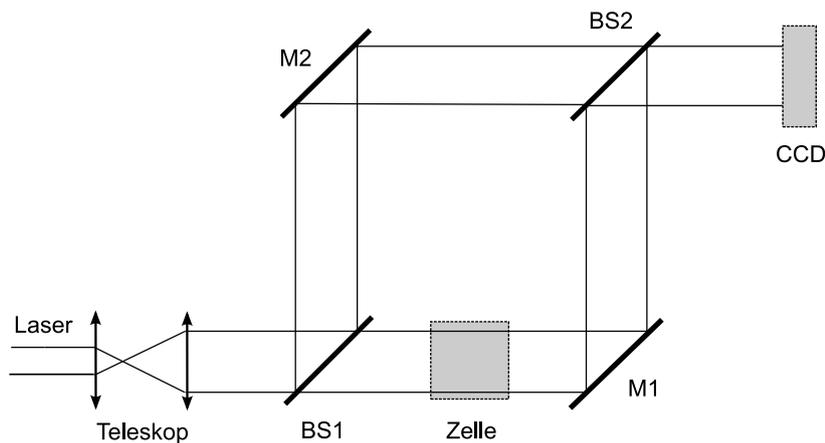


Abbildung 3.3.: Prinzipskizze des digitalen Interferometers, das in Brüssel zur Messung der Transportkoeffizienten verwendet wird. Es handelt sich um ein Mach-Zehnder-Interferometer, bestehend aus zwei Spiegeln (M1, M2) und zwei Strahlteilern (BS1, BS2). Das Brechungsindexprofil in einer Diffusionszelle wird durch Interferenz der beiden Teilstrahlen auf einer CCD-Kamera gemessen.

3.2.3. Thermogravitationssäule und Sliding Symmetric Tubes

In Mondragon werden die Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten in zwei unterschiedlichen Experimenten bestimmt. Die Soret-Koeffizienten können anschließend aus den beiden Experimenten berechnet werden.

Thermogravitationssäule

Der Thermodiffusionskoeffizient wird in einer Thermogravitationssäule gemessen. Das zugrunde liegende Prinzip wurde bereits 1938 von Clusius und Dickel [81] zur Isotopentrennung von Gasmischungen vorgeschlagen und ein Jahr später auf Flüssigkeitsmischungen angewendet [82]. An eine dünne vertikale Flüssigkeitssäule (Abb. 3.4) wird ein horizontaler Temperaturgradient angelegt. Durch Thermodiffusion entsteht ein Massenstrom in horizontaler Richtung. Diesem Strom ist eine hydrodynamische Konvektionsströmung in der Flüssigkeitsschicht überlagert. Beides trägt dazu bei, dass sich ein vertikaler Konzentrationsgradient in der Flüssigkeitssäule bildet, der durch Dichtemessung nach Probenentnahme an verschiedenen Stellen bestimmt wird. Eine theoretische Beschreibung geht auf die Arbeiten von Furry, Jones und Onsager [83] und die Verallgemeinerung auf beliebige Konzentrationen durch Majumdar [84] zurück. Die Berechnung des Thermodiffusionskoeffizienten erfolgt aus dem Konzentrationsgradienten unter Kenntnis der kinematischen Viskosität ν , des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , der Gravitationsbeschleunigung g und des Plattenabstands d :

$$D_T = \frac{gd^4\alpha}{c(1-c)504\nu} \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (3.2)$$

Weitere Details zu dem Aufbau finden sich in der Literatur [85, 86].

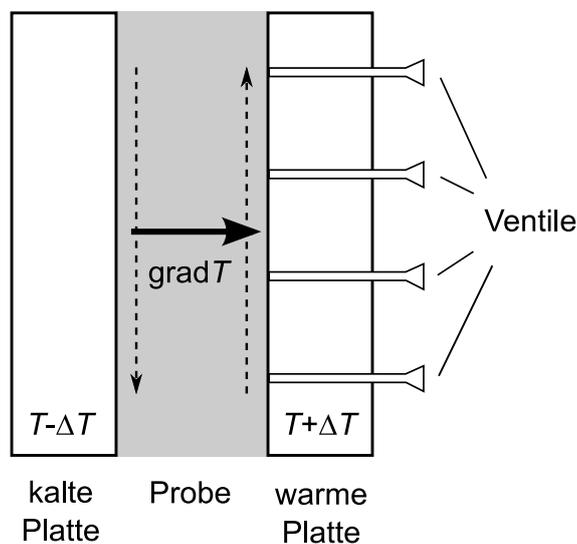


Abbildung 3.4.: Aufbau einer Thermogravitationssäule. Zwischen zwei thermostatisierten vertikalen Platten befindet sich die Probeflüssigkeit. Durch Kopplung von Thermodiffusion und Konvektion stellt sich ein vertikaler Konzentrationsgradient ein. Die Probenentnahme an einbauten Ventilen erlaubt eine Analyse der Zusammensetzung, womit auf das Konzentrationsprofil und den Thermodiffusionskoeffizienten geschlossen werden kann.

Sliding Symmetric Tubes

Zusätzlich zu den Thermodiffusionskoeffizienten werden in Mondragon Diffusionskoeffizienten der Mischungen mit der Methode der „Sliding Symmetric Tubes“ (SST) [87] gemessen. Zwei halboffene Röhren, die mit leicht unterschiedlicher Konzentration gefüllt sind, werden unter isothermen Bedingungen in Kontakt gebracht, so dass durch Diffusion ein Massenaustausch möglich ist. Nach einiger Zeit werden die Röhren wieder getrennt. Aus der mittleren Konzentration in den beiden Röhren kann dann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

3.3. Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden neben den Kontrastfaktoren $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ und $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ die Transportkoeffizienten D , D_T und S_T der Wasser/Isopropanol-Mischungen vorgestellt. Für die Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ folgt ein Vergleich mit den Messwerten aus Brüssel und Mondragon sowie mit älteren Literaturdaten. Alle Daten werden durch zwei unabhängige Spline-Funktionen approximiert, mit deren Hilfe Referenzwerte für das System berechnet werden. Die Mess- und Referenzwerte sind außerdem in der Publikation [78] zu finden.

3.3.1. Kontrastfaktoren

Sowohl für Beamdeflection als auch für die digitale Interferometrie werden genaue Werte der Ableitungen $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ und $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ benötigt. Ihr Messfehler pflanzt sich direkt in die Fehler der Soret-Koeffizienten und Thermodiffusionskoeffizienten fort. Für die Auswertung beider Methoden werden die Werte dieser Arbeit verwendet, die im gesamten Konzentrationsbereich und im Temperaturbereich $T = 15^\circ\text{C} - 35^\circ\text{C}$ gemessen sind. Die Temperaturableitung ist mit dem Interferometer aus Abbildung 2.6 (Kapitel 2.4.4) unter Verwendung des HeNe-Lasers bei $\lambda = 633\text{ nm}$ gemessen. Die Ungenauigkeit der Werte liegt unter 0.5 %. Die Kontrastfaktoren $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ sind bei der gleichen Wellenlänge aus Brechungsindexmessungen mit einem automatischen Refraktometer (*Anton Paar, ABBEMAT-WR*) auf einem feinen Konzentrationsraster bestimmt. Dazu ist die Ableitung eines approximierenden Polynoms berechnet, das an kleine Konzentrationsbereiche der Brechungsindexwerte angepasst ist. Der sich dabei ergebende Fehler liegt bei 25°C typischerweise unter 1 %. Bei 15°C und 35°C sind die Messungen mit etwas weniger Aufwand und Datenpunkten entstanden, so dass der Fehler im ungünstigsten Fall 2 % betragen kann. Alle Kontrastfaktoren sind in Tabelle 3.1 gelistet.

Die Abbildungen 3.5 und 3.6 enthalten in konzentrationsabhängiger Auftragung die gemessenen Kontrastfaktoren. Ihr qualitatives Verhalten ist ähnlich zu dem im System Wasser/Ethanol [44]. Der reine Alkohol besitzt eine Ableitung $(\partial n/\partial T)_{p,c}$, die betragsmäßig etwa viermal so groß ist wie die reinen Wassers. Sie besitzt ein Minimum bei geringer Wasserkonzentration ($c = 0.05$) und einen Wendepunkt mit ausgeprägter Änderung der Steigung bei $c = 0.75$, der Konzentration bei der ein Vorzeichenwechsel im Soret-Koeffizienten auftritt. Auch das System Wasser/Ethanol besitzt einen Wendepunkt in $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ und einen Vorzeichenwechsel im Soret-Koeffizienten bei nahezu der gleichen Konzentration ($c = 0.71$). Es liegt die Vermutung nahe, dass beide Erscheinungen eine gemeinsame Ursache auf mikroskopischer Ebene besitzen. Die Konzentrationsabhängigkeit $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ ist bei kleinen Konzentrationen $c < 0.2$ betragsmäßig sehr klein. Bei $c = 0.07$ ändert sich das Vorzeichen, was vermutlich auf ein Dichtemaximum der Mischung zurückzuführen ist. Bei Wasser/Ethanol liegt das entsprechende Extremum zwischen $c = 0.2$ und $c = 0.3$. Bei großen Wasserkonzentrationen ($c = 0.9$) besitzt der Kontrastfaktor ein Minimum. Auch das ist bei Wasser/Ethanol-Mischungen beobachtbar.

Tabelle 3.1.: Kontrastfaktoren $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ und $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ für das System Wasser/Isopropanol bei einer Wellenlänge von $\lambda = 633$ nm. Die Tabelle enthält im Vergleich zu der in Referenz [78] veröffentlichten zusätzliche Werte bei $c = 0.747$.

c , Wasser	$(\partial n/\partial T)_{p,c} / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$			$(\partial n/\partial c)_{p,T} / 10^{-2}$			
	$T =$	15 °C	25 °C	35 °C	15 °C	25 °C	35 °C
0.000		-4.141	-4.266	-4.420			
0.052		-4.243	-4.369	-4.505	0.260	0.336	0.399
0.100		-4.185	-4.324		-0.564	-0.517	
0.150		-4.125	-4.241	-4.372	-1.14	-1.02	-0.746
0.200			-4.138			-1.45	
0.250		-3.919	-4.033	-4.156	-2.09	-1.86	-1.67
0.300			-3.921	-4.040		-2.25	-2.01
0.351		-3.705	-3.809	-3.922	-2.83	-2.62	-2.42
0.409		-3.570	-3.681	-3.784	-3.26	-3.01	-2.79
0.451			-3.585			-3.30	
0.500		-3.398	-3.474	-3.560	-3.89	-3.64	-3.47
0.547			-3.359			-4.02	
0.600		-3.155	-3.217	-3.294	-4.84	-4.56	-4.38
0.650			-3.062			-5.22	
0.700		-2.782	-2.854	-2.943	-6.42	-6.04	-5.35
0.747		-2.390	-2.574	-2.691	-7.79	-6.97	-6.20
0.800		-1.863	-2.127	-2.347	-9.15	-8.18	-7.30
0.854		-1.389	-1.653	-1.974	-9.84	-8.99	-8.13
0.899		-0.9801	-1.343	-1.652	-9.92	-9.23	-8.72
0.926				-1.540		-9.14	
0.950		-0.7687	-1.135	-1.439	-9.20	-8.91	-8.43
0.975						-8.49	
1.000		-0.7200	-1.060	-1.350		-7.89	

3. Binäres Referenzsystem Wasser/Isopropanol

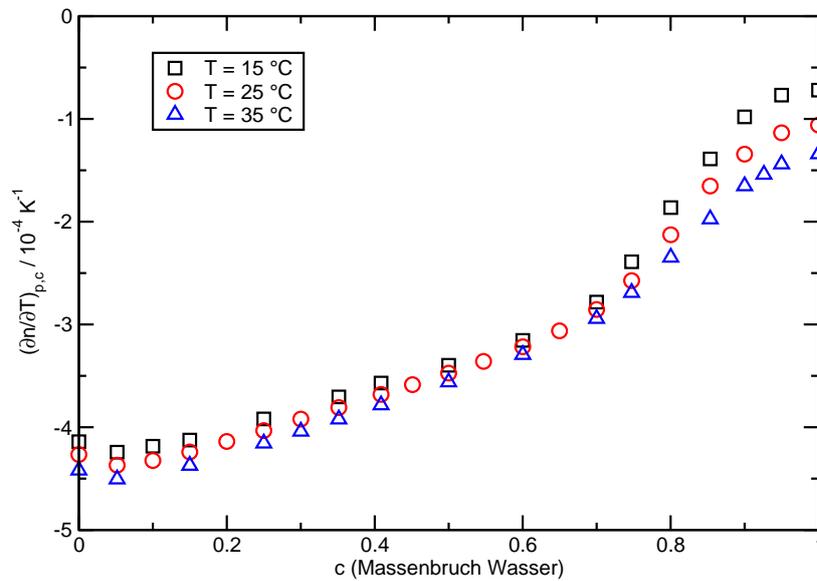


Abbildung 3.5.: Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ des Systems Wasser/Isopropanol. Der relative Fehler der Messwerte liegt unter 0.5 %. Auf eine Darstellung von Fehlerbalken wurde zur besseren Übersicht verzichtet.

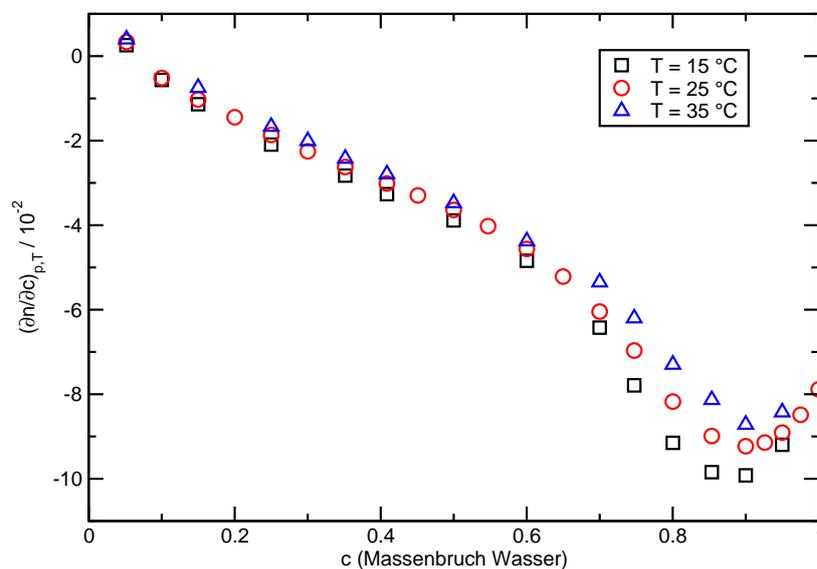


Abbildung 3.6.: Kontrastfaktor $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ des Systems Wasser/Isopropanol. Der relative Fehler liegt bei maximal 1 % ($T = 25^\circ\text{C}$), bzw. 2 % ($T = 15^\circ\text{C}$ und $T = 35^\circ\text{C}$). Auf eine Darstellung von Fehlerbalken wurde zur besseren Übersicht verzichtet.

3.3.2. Transportkoeffizienten Beamdeflection

Die Auswertung der Beamdeflection-Messung erfolgt in der gleichen Weise, die für den Fall ternärer Mischungen (2.4.5) beschrieben ist, nur dass dabei nur ein Massenstrom und Konzentrationsgradient berücksichtigt wird. Als Fitparameter innerhalb des mathematischen Modells werden dabei der Diffusions- und Soret-Koeffizient als unabhängige Parameter verwendet. Der abhängige Transportkoeffizient D_T ist durch das Produkt DS_T gegeben. Alle Messwerte sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die Abbildungen 3.7, 3.8 und 3.9 stellen die gemessenen Transportkoeffizienten graphisch dar.

Tabelle 3.2.: Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten aus Beamdeflection-Messungen. Zwei der drei Koeffizienten können als unabhängig von einander betrachtet werden. Der jeweils dritte Koeffizient lässt sich aus den anderen beiden berechnen. Die Werte in Klammern weisen eine große Ungenauigkeit auf und sind nicht verlässlich. Die Tabelle enthält im Vergleich zu der in Referenz [78] veröffentlichten zusätzliche Werte bei $c = 0.747$.

c , Wasser	$D/10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$			$D_T/10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$			$S_T/10^{-3} \text{ K}^{-1}$		
	$T = 15^\circ\text{C}$	25°C	35°C	15°C	25°C	35°C	15°C	25°C	35°C
0.052		(1.30)			(11.4)			(8.73)	
0.100								(1.40)	
0.150		(6.01)			(23.8)			(3.95)	
0.200		3.71			13.2			3.55	
0.250	1.23	3.05		4.82	12.7		3.92	4.16	
0.300		2.60			11.7			4.51	3.74
0.351	0.87	2.08	(4.85)	5.04	11.2	(19.3)	5.80	5.37	3.98
0.409	1.06	1.89	2.88	7.19	10.6	12.4	6.81	5.62	4.30
0.451		1.79			10.6			5.91	
0.500	1.04	1.64	2.35	8.19	9.57	9.53	7.87	5.83	4.05
0.547		1.58			9.04			5.72	
0.600	1.15	1.67	1.95	8.83	8.84	8.60	7.69	5.30	4.41
0.650		1.96			8.29			4.24	
0.700	1.73	2.43	3.16	6.31	5.97	3.67	3.65	2.46	1.16
0.747		3.25			-0.61		0.33	-0.19	-0.79
0.800	3.62	4.98	5.51	-14.4	-18.3	-18.0	-3.97	-3.67	-3.27
0.854	4.73	6.42	7.86	-36.9	-43.9	-46.6	-7.80	-6.83	-5.93
0.900		7.49			-66.4		-9.83	-8.87	
0.950	6.51	8.95	11.9	-72.0	-90.7	-109.9	-11.05	-10.14	-9.28

3. Binäres Referenzsystem Wasser/Isopropanol

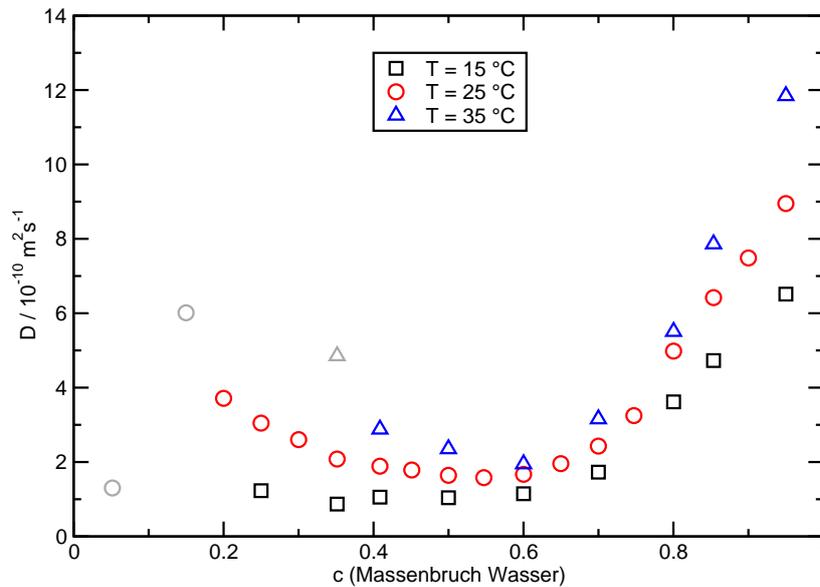


Abbildung 3.7.: Mit Beamdeflection gemessene Diffusionskoeffizienten des Systems Wasser/Isopropanol. Die grauen Symbole sind mit hohen Messfehlern behaftet und nicht verlässlich.

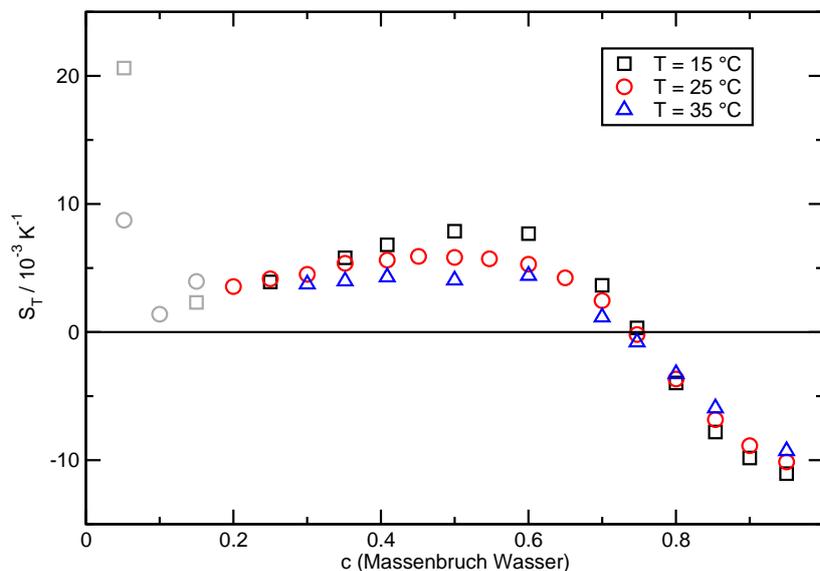


Abbildung 3.8.: Mit Beamdeflection gemessene Soret-Koeffizienten des Systems Wasser/Isopropanol. Bei $c = 0.75$ ändert der Soret-Koeffizient sein Vorzeichen. Anders als im System Ethanol/Wasser findet man einen temperaturabhängigen Nulldurchgang und einen temperaturunabhängigen Fixpunkt des Soret-Koeffizienten (siehe Text Abschnitt 3.3.3). Die grauen Symbole sind mit hohen Messfehlern behaftet und nicht verlässlich.

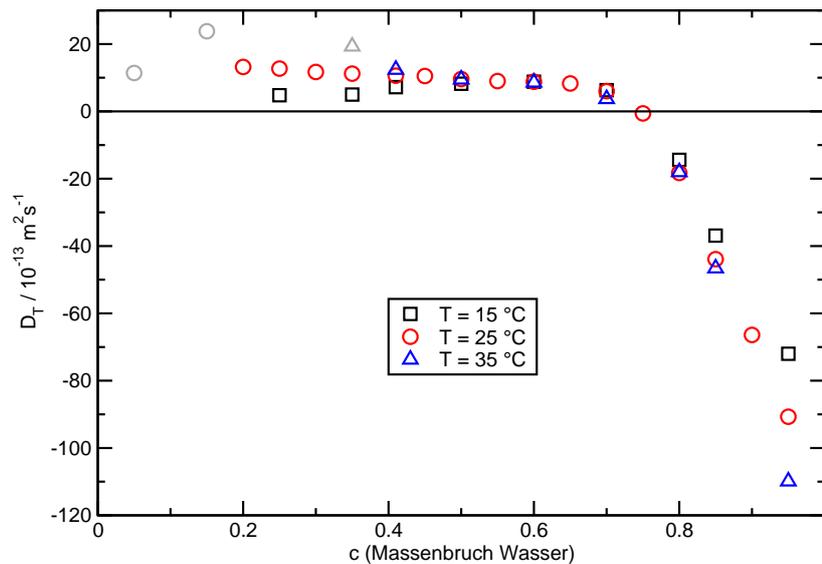


Abbildung 3.9.: Mit Beamdeflection gemessene Thermodiffusionskoeffizienten des Systems Wasser/Isopropanol. Die grauen Symbole sind mit hohen Messfehlern behaftet und nicht verlässlich.

Es existieren zwei problematische Konzentrationsbereiche, in denen eine Messung der Transportkoeffizienten schwierig ist. Der eine liegt nahe am Vorzeichenwechsel des Soret-Koeffizienten ($c = 0.75$), bei dem das Konzentrationssignal der Strahlablenkung verschwindet. Während der absolute Fehler des Soret-Koeffizienten an dem Punkt konstant bleibt divergieren die Fehler der Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten. Der zweite kritische Bereich liegt bei kleinen Wasserkonzentrationen ($c < 0.2$), bei dem der geringe Kontrastfaktor $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ eine geringe Konzentrationsamplitude der Strahlablenkung zur Folge hat. An der Nullstelle des Kontrastfaktors ist überhaupt keine Messung mit optischen Methoden möglich. Es divergieren sowohl die absoluten Fehler der Soret-Koeffizienten als auch die der Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten. Eine genaue Abschätzung der Messfehler ist schwierig. Neben den offensichtlichen Fehlerquellen wie die Fehler der Kontrastfaktoren und des Plattenabstands der Diffusionszelle und das Rauschen der Messsignale, die direkt in die Transportkoeffizienten propagieren, sind in jedem Experiment auch unbekannt systematische Fehlerquellen enthalten. Eine Fehlerrechnung basierend auf analytischen Rechnungen oder Monte-Carlo-Simulationen hat deshalb immer die Tendenz einen zu kleinen Fehler zu liefern und mehr Genauigkeit vorzugeben als tatsächlich vorhanden ist. Die folgende kurze Fehlerabschätzung erfolgt nach bestem Wissen und Gewissen und ist mehr als Richtlinie zu verstehen denn als tatsächliche obere Schranke.

Fehlerabschätzung

Bei einem hohen Verhältnis aus Konzentrationssignal zu thermischem Signal ist die Genauigkeit des Diffusionskoeffizienten im Wesentlichen durch die Genauigkeit des Plattenabstands gegeben. Er ist über die Dicke der Spacer auf 1 % genau messbar. Wegen der quadratischen Abhängigkeit der Diffusionszeit von der Dicke der Flüssigkeitsschicht (Gl. 2.72) führt dies zu einem Messfehler von 2 % für den Diffusionskoeffizienten. Der Fehler des Soret-Koeffizienten setzt sich aus den Fehlern der Kontrastfaktoren und dem Fehler der stationären Strahlablenkung im Vergleich zur thermisch bedingten Ablenkung zusammen. In Summe erhält man einen Fehler der auf maximal $\pm 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ geschätzt werden kann. Einige Messwerte sind wegen sehr kleiner Messsignale mit großen Fehlern behaftet und nicht verlässlich. Sie sind in den Abbildungen mit Symbolen geringerer Deckkraft gekennzeichnet.

3.3.3. Diskussion und Vergleich mit anderen Messmethoden

Eine besondere Bedeutung bei der Interpretation der Transportkoeffizienten hat der Vergleich mit den Messwerten aus anderen Messmethoden. Die Ergebnisse aus Brüssel und Mondragon sind in Anhang C tabelliert. Die Abbildungen 3.10, 3.11 und 3.12 enthalten die Datenpunkte aus Brüssel (ODI), Mondragon (TGC, SST) und dieser Arbeit (OBD). Zusätzlich sind Messwerte aus der Literatur geplottet. Dazu zählen Transportkoeffizienten bei zwei Konzentrationen, die unter Mikrogravitationsbedingungen (IVIDIL, *Influence of Vibration on Diffusion In Liquids*) mit einem Interferometer, ähnlich zu dem in Brüssel, auf der Raumstation ISS gemessen wurden [75, 88], Diffusionskoeffizienten von Pratt und Wakeham [73], gemessen mit der Methode „Taylor Dispersion“, und Soret-Koeffizienten von Poty et al. [74], die mit einer Durchflusszelle (Flow Cell) bei $T = 22^\circ\text{C}$ gemessen wurden.

Die Beschreibung und Interpretation der Daten erfolgt aufgeteilt in drei Konzentrationsbereiche. Dem Bereich hoher Wasserkonzentration $c > 0.75$, der durch das negative Vorzeichen des Soret-Koeffizienten gekennzeichnet ist. Dieser Bereich wird nur durch Beamdeflection vollständig charakterisiert. Daran anschließend folgt der mittlere Konzentrationsbereich $0.2 < c < 0.75$, in dem Ergebnisse aller Messmethoden vorhanden sind. Zuletzt folgt der alkoholreiche Konzentrationsbereich $c < 0.2$, in dem der Brechungsindex ein Maximum besitzt und nur schwach konzentrationsabhängig ist. Ergebnisse aus optischen Messmethoden sind hier nicht zuverlässig.

Mischungen mit hoher Wasserkonzentration $c > 0.75$

Ein negativer Soret-Koeffizient der dichteren Komponente kann zu einer instabilen Dichteschichtung innerhalb der Probe führen. Bei horizontaler Geometrie muss eine kritische Temperatur [89, 90] überschritten werden um die räumliche Symmetrie zu brechen und eine oszillatorische Instabilität in Form von Konvektion auszulösen. Durch Heizen von unten wirkt

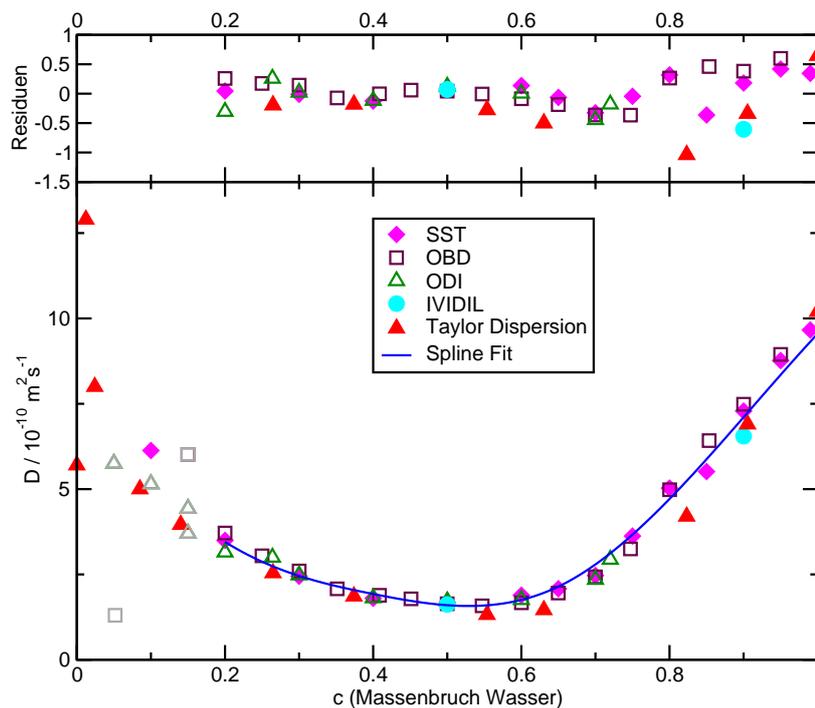


Abbildung 3.10.: Vergleich aller Diffusionskoeffizienten des Systems Wasser/Isopropanol zusammen mit einer approximierenden Spline-Funktion. Im oberen Teilbild sind die Abweichungen der Messwerte von der Spline-Funktion aufgetragen. Die Datenpunkte in grau sind stark fehlerbehaftet und nicht zuverlässig. (Abbildung aus Referenz [78].)

das Konzentrationsprofil stabilisierend und Konvektion kann unterdrückt werden, solange der thermische Beitrag zur Dichteschichtung zu klein ist, um Rayleigh-Bénard-Konvektion zu verursachen [91]. Wegen der kubischen Abhängigkeit von der Schichtdicke der Probe ist das bei Beamdeflection ($d = 1.022 \text{ mm}$) und der Flow-Cell-Methode ($d = 0.2 \text{ mm}$ [74]) kein Problem, während bei der digitalen Interferometrie ($d = 6.8 \text{ mm}$) keine konvektionsfreie Messung möglich ist. Im Fall der Thermogravitationsssäulen ist die Situation anders. Hier wird Konvektion explizit ausgenutzt, was aber nur im Fall positiver Soret-Koeffizienten (dichtere Komponente) möglich ist. Im Fall der Mikrogravitationsmessungen ist keine durch Dichte getriebene Konvektion möglich. Auch die Taylor-Dispersion Messungen [73] sind von den Problemen nicht betroffen, da sie isotherm durchgeführt werden und nur kleine Kapillardurchmesser verwenden.

Die Diffusionskoeffizienten dieser Arbeit zeigen nur eine geringe Abweichung zu den SST-Werten aus Mondragon, während Taylor-Dispersion und der IVIDIL-Wert $c = 0.90$ deutlich nach unten (etwa 15 %) abweichen (Abb. 3.10). Bei den Soret-Koeffizienten dieser Arbeit ist ein Abflachen der Kurve im Grenzfall $c \rightarrow 1$ und damit eine weitere Ähnlichkeit zu Wasser/Ethanol [38, 44] festzustellen (Abb. 3.11). Die älteren Flow-Cell-Werte sind bei einer um 3°C niedrigeren Temperatur gemessen und scheinen allgemein eine recht hohe Streu-

3. Binäres Referenzsystem Wasser/Isopropanol

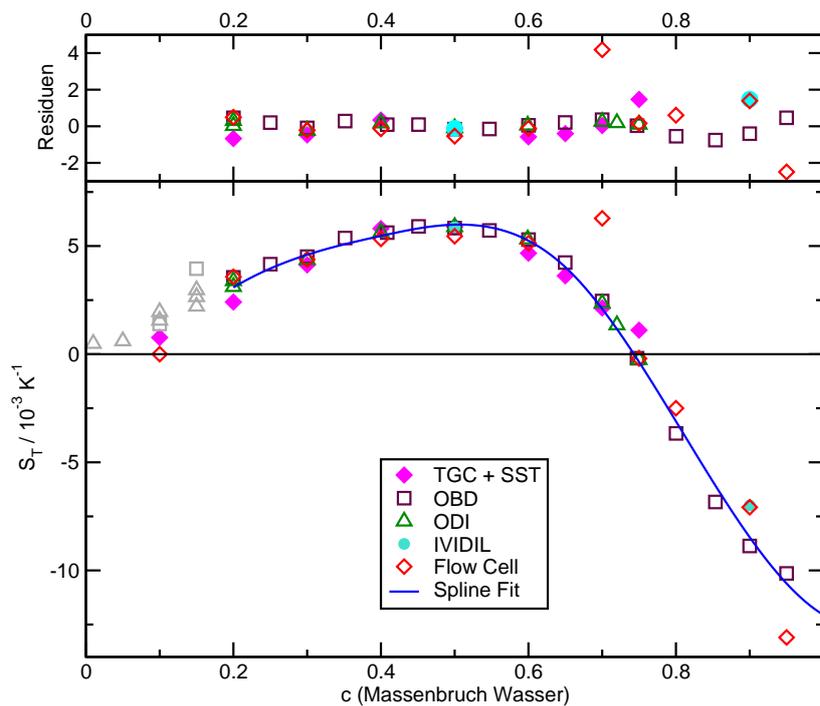


Abbildung 3.11.: Vergleich aller Soret-Koeffizienten des Systems Wasser/Isopropanol zusammen mit einer approximierenden Spline-Funktion. Im oberen Teilbild sind die Abweichungen der Messwerte von der Spline-Funktion aufgetragen. Die Datenpunkte in grau sind stark fehlerbehaftet und nicht zuverlässig. (Abbildung aus Referenz [78].)

ung zu besitzen. Auch die Mikrogravitationsmessung zeigt eine deutliche Abweichung und ist identisch zu dem Wert der Flow-Cell-Methode. Die Konzentration des Vorzeichenwechsels im System Wasser/Isopropanol wurde durch Einsetzen von Konvektion im digitalen Interferometer zu $c = 0.745$ bestimmt, einem Wert der mit den Beamdeflection-Daten sehr gut überein stimmt. Bei Berücksichtigung der temperaturabhängigen Werte (Abb. 3.8) wird deutlich, dass die Konzentration des Nulldurchgangs, anders als im System Wasser/Ethanol [44], temperaturabhängig ist. Für etwas höhere Wasserkonzentrationen findet man einen temperaturunabhängigen Schnittpunkt, der auch in vielen anderen Flüssigkeitsmischungen [92] existiert. Beide Beobachtungen stimmen mit denen von Polyakov und Wiegand [93] überein. Bei den Thermodiffusionskoeffizienten ist neben den Beamdeflection-Werten nur ein Wert aus der Mikrogravitationsmessung vorhanden. Der genau wie Diffusions- und Soret-Koeffizient von den Werten dieser Arbeit abweicht.

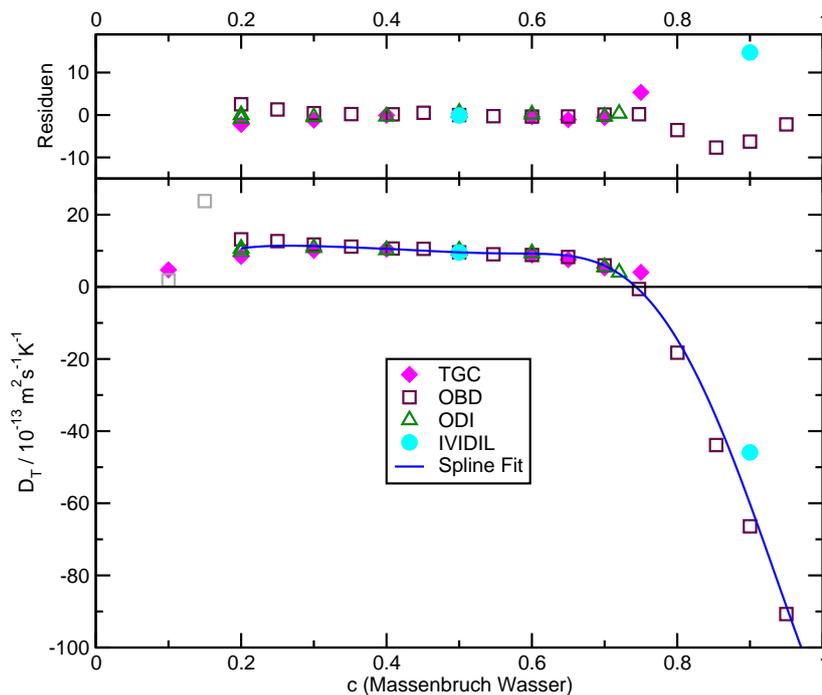


Abbildung 3.12.: Vergleich aller Thermoeffizienten des Systems Wasser/Isopropanol zusammen mit einer approximierenden Spline-Funktion. Im oberen Teilbild sind die Abweichungen der Messwerte von der Spline-Funktion aufgetragen. Die Datenpunkte in grau sind stark fehlerbehaftet und nicht zuverlässig. (Abbildung aus Referenz [78].)

Mischungen mittlerer Konzentration $0.20 < c < 0.75$

Im gesamten mittleren Konzentrationsbereich liefern die verschiedenen Messmethoden für alle drei Koeffizienten zuverlässige und konsistente Daten. Bei $c = 0.50$ sind die Werte aus der Kooperation inklusive des Mikrogravitationswerts praktisch identisch. Die Soret-Koeffizienten weichen weniger als 1 % voneinander ab. Der Diffusionskoeffizient besitzt hier ein Minimum und der Soret-Koeffizient ein Maximum. Der Thermoeffizient ist nur schwach konzentrationsabhängig und variiert in diesem Bereich zwischen 0.8×10^{-12} und $1.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$. Obwohl eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Experimente erreicht wird, beobachtet man einen unterschiedlichen Trend. Beamdeflection zeigt einen leichten Anstieg von D_T zu kleineren Konzentrationen hin, wohingegen TGC einen leicht abfallenden Koeffizienten misst. Die Werte des digitalen Interferometers liegen mit fast konstanten Werten dazwischen.

Mischungen geringer Konzentration $c < 0.20$

Im Bereich geringer Wasserkonzentrationen sind optische Messmethoden nicht mehr zuverlässig. TGC und SST liefern einen Wert bei $c = 0.10$. Die Diffusionskoeffizienten der Taylor-Dispersion sind im Vergleich dazu etwas kleiner, und zeigen im Grenzfall $c \rightarrow 0$ eine starke Streuung. Anders als bei den Flow-Cell-Messungen von Poty [74] konnte kein Hinweis auf einen zweiten Vorzeichenwechsel des Soret-Koeffizienten gefunden werden. Die optisch gemessenen Werte bei kleinen Konzentrationen zeigen zwar eine starke Streuung, sind aber durchweg positiv. Die Extrapolation des Soret-Koeffizienten zur Wasserkonzentration $c = 0$ ist mit den vorliegenden Daten jedoch nicht praktikabel.

3.3.4. Vorgeschlagene Referenzwerte

An alle Daten in den Abbildungen 3.10, 3.11 und 3.12 sind im Konzentrationsbereich $c > 0.2$ approximierende Spline-Funktionen zur Beschreibung angepasst. Die Literaturdaten sind dabei gleichberechtigt zu den Daten dieser Arbeit und denen aus Brüssel und Mondragon berücksichtigt, da in den Publikationen keine Aussage über deren Genauigkeit vorliegt.

Die Spline-Funktionen sind so konstruiert, dass alle drei Koeffizienten D , D_T und S_T durch die beiden unabhängigen Funktionen s_D und s_{S_T} für D und S_T als unabhängige Koeffizienten beschrieben werden. Die Fit-Funktion s_{D_T} für die Koeffizienten D_T ist als $s_{D_T} = s_D \cdot s_{S_T}$ definiert. Welche Koeffizienten als unabhängig betrachtet werden ist letzten Endes beliebig, da es keinen offensichtlichen Grund gibt zwei der drei Koeffizienten als elementar zu bezeichnen. Sowohl s_D als auch s_{S_T} sind als kubische Splines mit Stützstellen bei $c = 0.2, 0.4, 0.65$ und 1.0 implementiert. Der Fit-Algorithmus minimiert gleichzeitig die Summe der quadratischen Residuen der drei Koeffizienten in den Abbildungen 3.10, 3.11 und 3.12 und bestimmt die Funktionswerte der Splines an den vier Stützstellen, sowie die Ableitungen an den Rändern $c = 0.2$ und $c = 1.0$ als freie Parameter. Auf diese Art ist ein konsistenter Satz an Funktionen s_D , s_{S_T} und s_{D_T} möglich, der alle Koeffizienten gleichwertig beschreibt.

Aus den Fit-Funktionen sind im Konzentrationsintervall von $c = 0.20$ bis $c = 0.95$ Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten in einem Raster von $\Delta c = 0.05$ berechnet, die nach Auffassung aller Kooperationspartner als Referenzwerte des Systems für $T = 25^\circ\text{C}$ betrachtet werden können. Sie sind in Tabelle 3.3 zusammen mit einer Fehlerabschätzung, die sich aus der Streuung der Residuen ergibt.

Tabelle 3.3.: Referenzwerte für den Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten der binären Mischungen aus Wasser und Isopropanol bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die Werte sind aus der Spline-Approximation aus den Abbildungen 3.10, 3.11 und 3.12 berechnet. (Tabelle aus Referenz [78].)

c , Wasser	$D / 10^{-10}$ m^2s^{-1}	$D_T / 10^{-13}$ $\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$	$S_T / 10^{-3}$ K^{-1}
0.20	3.45 ± 0.2	10.66 ± 2	3.09 ± 0.5
0.25	2.87 ± 0.2	11.38 ± 1	3.96 ± 0.4
0.30	2.46 ± 0.1	11.30 ± 0.5	4.60 ± 0.4
0.35	2.16 ± 0.1	10.96 ± 0.5	5.08 ± 0.2
0.40	1.93 ± 0.1	10.53 ± 0.5	5.47 ± 0.2
0.45	1.73 ± 0.1	10.04 ± 0.5	5.81 ± 0.2
0.50	1.60 ± 0.1	9.57 ± 0.5	5.99 ± 0.3
0.55	1.59 ± 0.2	9.31 ± 0.5	5.85 ± 0.3
0.60	1.75 ± 0.2	9.21 ± 0.5	5.25 ± 0.3
0.65	2.14 ± 0.3	8.63 ± 0.5	4.02 ± 0.2
0.70	2.79 ± 0.3	5.85 ± 0.5	2.10 ± 0.2
0.75	3.67 ± 0.3	-1.33 ± 3	-0.36 ± 0.2
0.80	4.71 ± 0.3	-14.62 ± 5	-3.10 ± 0.5
0.85	5.87 ± 0.4	-34.58 ± 6	-5.89 ± 0.9
0.90	7.11 ± 0.4	-60.16 ± 10	-8.47 ± 1.5
0.95	8.35 ± 0.4	-88.53 ± 8	-10.60 ± 2.0

4. PS/PNIPAM–Kolloide

4.1. Einleitung

Doppeldiffusive Konvektionsvorgänge, bei denen Wärme- und Massentransport durch Diffusionsprozesse angetrieben bzw. ausgelöst werden, spielen sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Modellierung komplexer Transportprozesse in der Natur eine wichtige Rolle. An der Universität Bayreuth wurden im Rahmen der Forschergruppe 608 erste Konvektionsexperimente durchgeführt, mit Hilfe derer man versucht geophysikalische Vorgänge im Erdinneren, wie Magmakonvektion [94–98] besser verstehen zu können. Langfristig hofft man mit diesem Wissen Naturkatastrophen wie Vulkanausbrüche und Erdbeben vorhersagen zu können. Die besondere Schwierigkeit bei diesen Konvektionsprozessen liegt in den stark temperaturabhängigen Transporteigenschaften des Magmas, dessen Viskosität sich nahe am Glasübergang über mehrere Größenordnungen ändern kann. Außerdem können sich feste Gesteinsbrocken bilden, die bei sinkender Temperatur im aufsteigenden Konvektionsstrom anwachsen und später bei der Bewegung nach unten wieder kleiner werden. Im Laborexperiment wird die starke Viskositätsänderung durch Verwendung von Kolloidsuspensionen realisiert, die ihre Größe mit der Temperatur ändern. Man spricht von so genannten thermosensitiven Kolloiden. Zur Interpretation dieser Experimente ist die Kenntnis von Diffusions- und Soret-Koeffizienten der Suspension erforderlich.

Darüber hinaus sind thermosensitive Kolloide für eine Vielzahl von Anwendungen interessant. Sie wurden bereits erfolgreich als Träger und Sensoren für Biopolymere verwendet [99–101] und werden in diesem Zusammenhang speziell für die Krebstherapie diskutiert [102]. Ebenfalls erfolgreich war die Anwendung als Trägermaterial für thermisch schaltbare Katalysatoren [103–105] und als Reaktionszentrum für die Synthese von Metallkolloiden [106]. Ein umfangreicher Überblick über die thermosensitiven Teilchen und deren Anwendungen findet sich in dem Artikel von Nayak und Lyon [107].

Erste Messungen von Transportkoeffizienten und Kontrastfaktoren der thermosensitiven Kolloide wurden von Nadine Plack [108] als Bestandteil ihrer Zulassungsarbeit durchgeführt. Florian Winkel [109] hat Daten für eine ähnliche Suspension höherer Konzentration veröffentlicht. Rio Kita [110] hat Transportkoeffizienten einer Lösung von unvernetztem PNIPAM in Wasser mit TDFRS gemessen. Von Wongsuwarn [111] existieren Beamdeflection-Messungen vernetzter PNIPAM-Teilchen in Wasser.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Messungen und Ergebnisse der Diffusions- und Soret-Koeffizienten bei verschiedenen Temperaturen mit Beamdeflection beschrieben. Wegen der enormen Messzeit von vielen Tagen für einzelne Messpunkte und den Problemen mit Streuung an der milchig trüben Flüssigkeit beschränken sich die Messungen auf eine verdünnte Kolloidsuspension.

4.2. Systemeigenschaften

Bei den thermosensitiven Kolloiden handelt es sich um so genannte Kern-Schale-Teilchen. Sie bestehen aus einem harten Polystyrol-Kern (PS) mit Radius $R_{\text{PS}} = 40.55 \text{ nm}$ [112], auf den in wässriger Lösung ein Gelnetzwerk aus Poly(N-Isopropylacrylamid) (PNIPAM) aufgebracht ist. Die Teilchen wurden in der Arbeitsgruppe Ballauff von Miriam Siebenbürger synthetisiert. Das Massenverhältnis zwischen PS und PNIPAM beträgt $m_{\text{PS}}/m_{\text{PNIPAM}} = 1.06$ [112]. Eine Auflistung der Systemparameter findet sich in Tabelle 4.1. Bedingt durch die Synthese [113–115] tragen die PS-Kerne negative elektrische Ladungen, die durch Zugabe einer geringen Menge Kaliumchlorids ($c_{\text{KCl}} = 0.05 \text{ mol l}^{-1}$) abgeschirmt werden können.

Tabelle 4.1.: Systemparameter der PS/PNIPAM-Kolloide [112].

Größe	Symbol	Wert	Einheit
Radius der PS-Kerne	R_{PS}	40.55	nm
Dichte der PS-Kerne	ρ_{PS}	1.054	g cm^{-3}
Masse der PS-Kerne	m_{PS}	2.94×10^{-15}	g
Masse der PNIPAM-Hülle	m_{PNIPAM}	2.78×10^{-15}	g

Die Besonderheit der PNIPAM-Hülle besteht in der stark temperaturabhängigen Wechselwirkung mit dem umgebenden Wassermedium. Daraus resultiert eine temperaturabhängige Größe der Teilchen, die schematisch in Abbildung 4.1 gezeigt ist. Bei niedrigen Temperaturen ($T = 10 - 30^\circ\text{C}$) gelangen die Wassermoleküle zwischen die Polymerketten der Gelhülle und quellen diese auf. Der Radius der Hülle erhöht sich dabei. Bei steigender Temperatur nimmt die Lösemittelqualität ab¹, was ein näherungsweise lineares Schrumpfen der Hülle als Folge hat. Dieser Prozess ist vollständig reversibel und kann durch Absenken der Temperatur rückgängig gemacht werden. Ab einer Temperatur von etwa 30°C wird die Lösemittelqualität so schlecht, dass das Wasser aus dem Polymernetzwerk verdrängt wird und die Gelhülle kollabiert. Die sterische Stabilisierung der Kolloide geht damit verloren. Bei Anwesenheit von Salz führt das, wegen der abgeschirmten elektrostatischen Abstoßung zwischen den Kolloiden, zur Bildung von Aggregaten mehrerer Kolloide, die dann bei entsprechender Größe anfangen zu sedimentieren. Bei $T = 35^\circ\text{C}$ sind praktisch alle Kolloide

¹Formal lässt sich dieser Effekt durch die Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten beschreiben.

aggregiert und sedimentiert. Auch dieser Vorgang ist reversibel, kostet aber entsprechend viel Zeit, da sich das Sediment durch Diffusion wieder in der Lösung verteilen muss. Lösungen ohne Salz bleiben bis hin zu einer Temperatur von $T = 40^\circ\text{C}$ stabil.

Die temperaturabhängige Größe der Teilchen ist von Miriam Siebenbürger mit dynamischer Lichtstreuung bestimmt worden [112]. Das Ergebnis, der hydrodynamische Radius R_H , ist in Abbildung 4.2 zu finden.

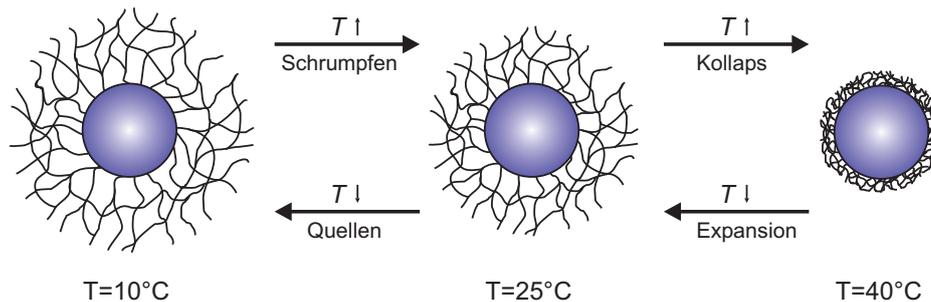


Abbildung 4.1.: Temperaturabhängige Größe der PNIPAM-Hülle. Mit steigender Temperatur nimmt die Lösungsmittelqualität des Wassers innerhalb des PNIPAM-Gels ab, so dass sich die Polymerketten enger aneinander lagern und der hydrodynamische Radius der Teilchen abnimmt. Der Prozess ist in einem weiten Temperaturbereich vollständig reversibel. (Details siehe Text). Die Abbildung wurde von Nadine Plack zur Verfügung gestellt.

4.3. Probenpräparation

Die Proben für die Beamdeflection-Messungen werden aus einer Stammlösung der Konzentration $c = 13.04\text{ g/g}$, die 50 mmol l^{-1} Kaliumchlorid enthält, hergestellt². Um sedimentierte und aggregierte Teilchen aufzuschwämmen, wird die Stammlösung zunächst kräftig geschüttelt und zum Dispergieren für kurze Zeit in ein Ultraschallbad gegeben. Die gewünschte Konzentration von $c = 0.0050\text{ g/g}$ wird durch Verdünnen mit Kaliumchloridlösung (50 mmol l^{-1}) eingestellt. Dabei ergibt sich für das Salz eine Massenkonzentration $c_{\text{KCl}} = 0.0037\text{ g/g}$. Die Zugabe des KCl-Salzes ist notwendig, um die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Kolloiden abzuschirmen. Ohne Salzzugabe reagieren die Kolloide empfindlich auf Oberflächenladungen, die während der Präparation der Probe und Messung an Glas und Kunststoffteilen entstehen können.

Gefüllt in die Beamdeflection-Messzelle bleibt die Probe über mindestens acht Wochen stabil, was durch Messung der Brechungsindizes und Transportkoeffizienten verifiziert wurde.

²Weitere Informationen zur Stammlösung und zur Konzentrationsbestimmung befinden sich in der Zulassungsarbeit von Nadine Plack [108].

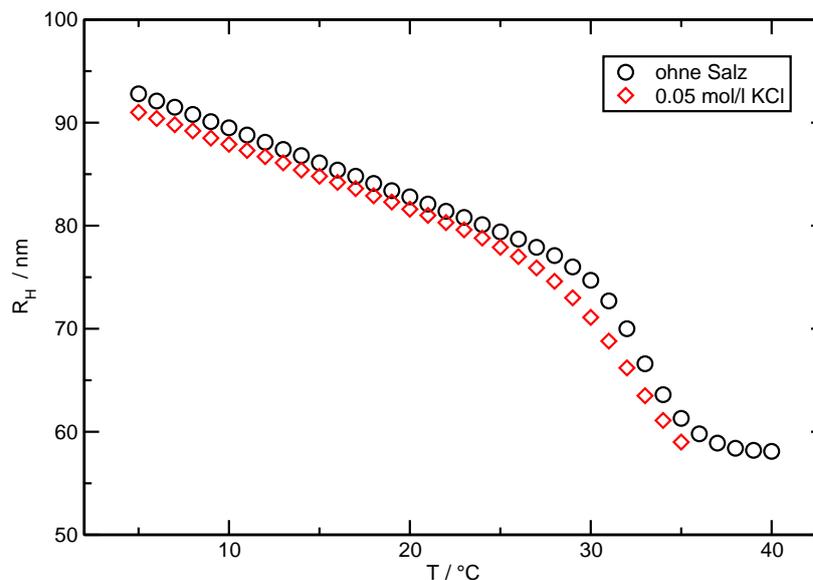


Abbildung 4.2.: Hydrodynamischer Radius R_H der PS/PNIPAM-Teilchen aus einer dynamischen Lichtstreuungsmessung [112]. Die Kreise zeigen den hydrodynamischen Radius in einer salzfreien Lösung der Kolloide, die Rauten in einer KCl-Lösung der Konzentration 0.05 mol l^{-1} . Die Zugabe von Salz sorgt für eine Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Kolloiden und ist verantwortlich für eine Aggregation der Kolloide oberhalb von $T = 35 \text{ °C}$ (s. Text).

4.4. Parametrisierung des Brechungsindex

Nadine Plack hat im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit [108] den Brechungsindex von PS/PNIPAM-Lösungen in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ gemessen. Die Messungen erfolgten mit einem automatischen Refraktometer (*Anton Paar, ABBEMAT-WR*). Als Ergebnis erhielt sie die Parametrisierung:

$$n(T, c) = 1.3341 - 3.3428 \times 10^{-5} \text{ °C}^{-1} \cdot T - 1.5633 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-2} \cdot T^2 + \\ + c \cdot \left(2.1158 \times 10^{-1} + 1.0961 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1} \cdot T - 8.9102 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-2} \cdot T^2 \right) . \quad (4.1)$$

T ist dabei die Celsius-Temperatur und c der Massenbruch der Kolloidlösung. Die erste Zeile in Gleichung 4.1 entstammt der Messung einer reinen KCl-Lösung ohne Kolloide und wurde als feste Randbedingung für die Parametrisierung im Grenzfall kleiner Kolloidkonzentrationen verwendet. Die zweite Zeile beschreibt die Änderung durch den Anstieg der Kolloidkonzentration. Die maximale Abweichung der Parametrisierung von den Messwerten beträgt 8×10^{-4} und liegt damit im Bereich der Reproduzierbarkeit von einzelnen Datenpunkten. Die Messpunkte und die Parametrisierung sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

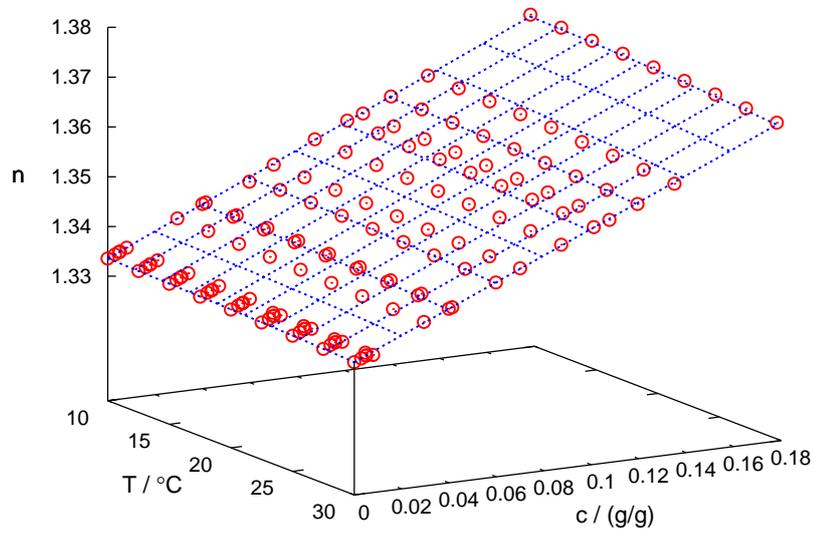


Abbildung 4.3.: Visualisierung der gemessenen Brechungsindizes und der Parametrisierung nach Gleichung 4.1. Alle gemessenen Konzentrationen enthalten einen kleinen Anteil KCl (0.05 mol l^{-1}). Die größte Abweichung zwischen den Messwerten und der Parametrisierung beträgt 8×10^{-4} .

4. PS/PNIPAM–Kolloide

Durch Ableiten der Gleichung 4.1 nach der Temperatur bzw. Konzentration erhält man die optischen Kontrastfaktoren $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ und $(\partial n/\partial c)_{p,T}$. Eine direkte Messung der Kontrastfaktoren mittels interferometrischer Methoden ist aufgrund der starken Lichtstreuung durch die Kolloide nicht möglich.

Tabelle 4.2 enthält die Kontrastfaktoren, die für die hier beschriebenen Messungen verwendet wurden.

Tabelle 4.2.: Kontrastfaktoren der gemessenen PS/PNIPAM-Lösung.

$T/^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{(p,c)}/10^{-4}\text{K}^{-1}$	$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{(p,T)}/10^{-1}$
10	-0.650	2.118
15	-0.811	2.112
20	-0.972	2.102
25	-1.133	2.088
28	-1.229	2.077
30	-1.294	2.068
31	-1.326	2.062
31.5	-1.342	2.064

4.5. Messkurve

Alle Transportkoeffizienten werden mittels Beamdeflection in einer Messzelle mit Weglänge von $l = 10.00 \text{ mm}$ und einer Laserwellenlänge von $\lambda = 637 \text{ nm}$ gemessen (siehe Kapitel 2.4.2). Die Beamdeflection-Messungen werden so durchgeführt, dass zunächst ein konstanter Temperaturgradient an die Probe angelegt wird, bis sich die Strahlablenkung nicht mehr ändert. Bei der untersuchten Konzentration $c = 0.0050 \text{ g/g}$ waren dazu bis zu 10 Tage notwendig. Im Anschluss wird die eigentliche Messung gestartet, ohne zunächst den Temperaturgradienten zu verändern. Nach einer Wartezeit von einigen Stunden wird ein Sprung im Temperaturgradienten vorgenommen. Das Vorzeichen des Temperaturgradienten ist dabei so gewählt, dass eine hydrodynamisch stabile Dichteschichtung in der Probe entsteht (unten kalt, oben warm).

Bei den Messungen hat sich herausgestellt, dass es erforderlich ist, bereits mit einem geringen stabilisierenden Temperaturgradienten zu beginnen. Ohne Temperaturgradient reicht der Messfehler der beiden Plattentemperaturen (typischerweise $\pm 10 \text{ mK}$) aus, solutale Konvektion auszulösen. Die Probe befindet sich dann in keinem stationären Zustand. Dazu muss die Rayleigh-Zahl binärer Systeme Ra^{bi} nach Schechter [89, 90] den kritischen Wert

$$Ra^{\text{bi}} = \frac{g d^3 \Delta T \beta S_T c (1 - c)}{\nu D} = 720 \quad (4.2)$$

überschreiten. Dabei ist g die Fallbeschleunigung, d die Schichtdicke, ΔT die Temperaturdifferenz, ν die kinematische Viskosität, $\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c}$, D der Ficksche Diffusionskoeffizient, S_T der Soret-Koeffizient und c die mittlere Kolloidkonzentration. Mit den Werten³

$$\begin{aligned} \beta &= 9.17 \times 10^{-2} \quad [116], \\ \nu &= 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad [79] \text{ (Wasser - Wert)}, \\ S_T &= 1.70 \text{ K}^{-1}, \\ D &= 3.04 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, \end{aligned}$$

erhält man bei einer Schichtdicke der Messzelle von $d = 1.4 \text{ mm}$ die kritische Temperaturdifferenz

$$\Delta T_{\text{crit}} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ K}.$$

In Abbildung 4.4 sind die Strahlablenkungen aus Beamdeflection-Messungen mit verschiedenen realisierten Sprüngen im Temperaturgradienten bei $T = 25^\circ \text{C}$ und der Konzentration $c = 0.0050 \text{ g/g}$ gezeigt. Die gemessenen Ablenkungen sind auf einen gemeinsamen Anteil des thermischen Signals normiert. Alle Messungen, die mit einem endlichen Temperaturgradienten beginnen, zeigen unabhängig von dessen Größe das gleiche Ergebnis. Die beiden Messungen, die mit gleicher Plattentemperatur ($\Delta T = 0.0 \text{ K}$) beginnen, weichen dagegen von diesem Ergebnis ab, da der Anfangszustand der Messung nicht definiert ist.

³Die Dichte des Systems wurde von Stephan Meßlinger gemessen. Eine temperatur- und konzentrationsabhängige Parametrisierung befindet sich im Anhang D.

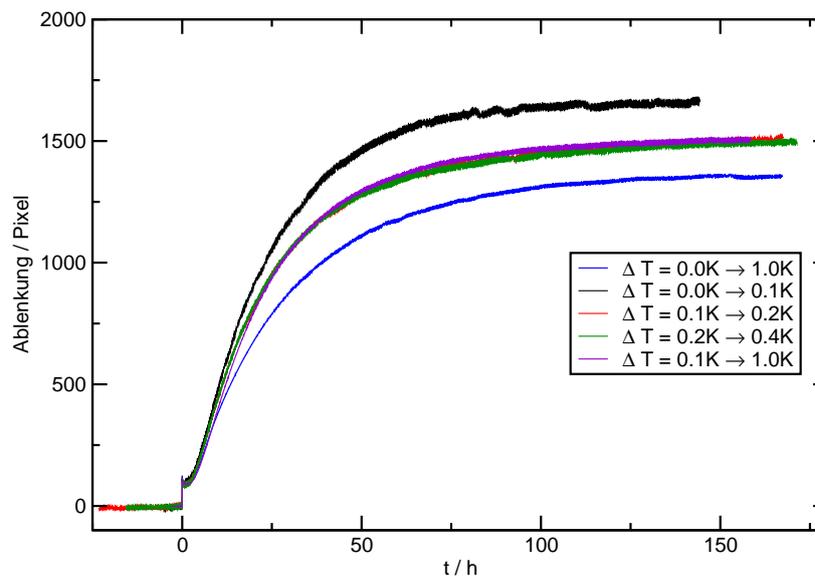


Abbildung 4.4.: Strahlableitung in einem Beamdeflection-Experiment ($c = 0.0050 \text{ g/g}$, $T = 25^\circ\text{C}$) für verschiedene realisierte Temperatursprünge an der oberen und unteren Grenzfläche. Die Messungen mit einer Temperaturdifferenz von anfangs $T = 0.0\text{K}$ sind unzuverlässig. Die Messungenauigkeit der Temperatur kann einen geringen Temperaturunterschied (oben kalt, unten warm) zur Folge haben, der eine Rayleigh-Bénard-Instabilität erzeugt und einen undefinierten Anfangszustand der Messung bedeutet (s. Text). Messungen, die dagegen mit einem endlichen Temperaturunterschied beginnen, liefern unabhängig von der Größe des angelegten Temperaturgradienten das gleiche Ergebnis. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen sind alle Messkurven auf eine gemeinsame Amplitude des thermischen Signals normiert.

Abbildung 4.5 enthält zur Veranschaulichung für $T = 20^\circ\text{C}$ und $c = 0.0050 \text{ g/g}$ eine Messkurve zusammen mit dem Ergebnis der numerischen Auswertung. Die numerische Integration der Transportgleichungen und die gemessene Ablenkung zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Lediglich im Bereich der ersten Stunden nach dem Einschalten tritt eine systematische Abweichung auf. Der experimentell bestimmte Konzentrationsgradient baut sich langsamer auf als die Transportgleichungen vorhersagen. Diese Abweichung tritt im gesamten Temperaturbereich von $T = 10^\circ\text{C}$ bis $T = 30^\circ\text{C}$ auf. Die Ursache konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Ein möglicher Grund dafür könnte die Polydispersität der PS/PNIPAM-Kolloide sein, über die leider keine nähere Information bekannt ist. Prinzipiell besteht auch die Schwierigkeit, dass es sich bei dem untersuchten System eigentlich um eine ternäre Mischung handelt. Die Konzentration an Kaliumchlorid ($c_{\text{KCl}} = 0.0037 \text{ g/g}$) hat in etwa die gleiche Größenordnung wie die der Kolloide. Allerdings ist die Zeitkonstante der Kolloiddiffusion um Größenordnungen langsamer als die des Salzes und der Soret-Koeffizienten von KCl in Wasser so klein, dass sein Konzentrationsgradient im Experiment

nicht sichtbar ist [117, 118].

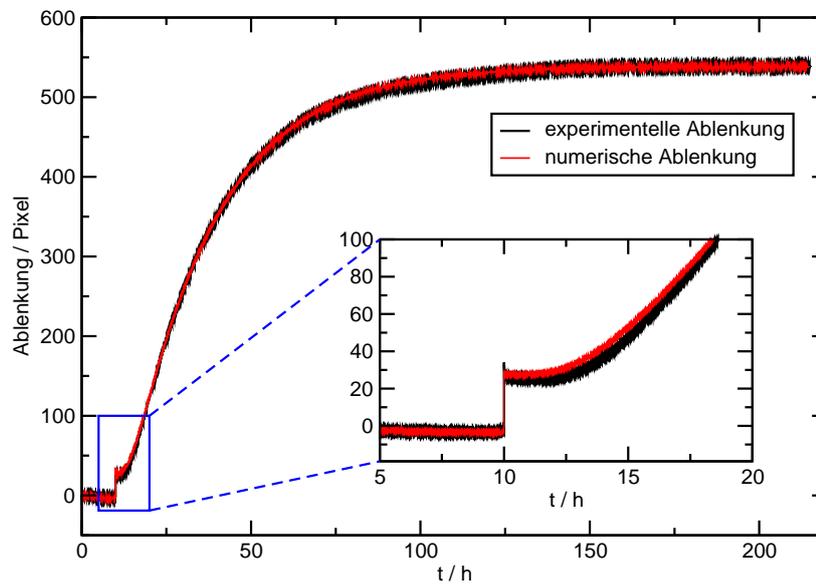


Abbildung 4.5.: Die Abbildung zeigt exemplarisch die Beamdeflection-Messkurve einer PS/PNIPAM-Lösung ($c = 0.0050 \text{ g/g}$, $T = 20^\circ\text{C}$) zusammen mit dem Ergebnis der numerischen Auswertung. Im Detailausschnitt sind die ersten Stunden nach Einschalten des Temperaturgradienten aufgezeigt (s. Text).

4.6. Ergebnisse

Die Anpassung der numerischen Strahlablenkung an die Messkurven liefert bei Kenntnis der Kontrastfaktoren automatisch die gesuchten Transportkoeffizienten D und S_T . In den Abbildungen 4.6(a) bzw. 4.6(b) sind die so gemessenen Diffusions- und Soret-Koeffizienten gegen die Temperatur aufgetragen. Bei den gemessenen Temperaturen von $T = 31^\circ\text{C}$ und $T = 31.5^\circ\text{C}$ bildeten sich bei der Messung Aggregate, die dann nach einiger Zeit als sedimentierter Bodensatz in der Messzelle zu sehen waren. Im Plot des Diffusionskoeffizienten sind diese Aggregate als Abnahme des gemessenen Diffusionskoeffizienten zu erkennen, der als Mittelwert über die Größenverteilung der Teilchen interpretiert werden kann. Im Soret-Koeffizienten tritt in diesem Bereich eine starke Streuung auf. Ab $T = 32^\circ\text{C}$ war keine Messung mehr möglich.

In guter Näherung kann der Diffusionskoeffizient durch einen quadratischen Funktionsverlauf parametrisiert werden. Im Fall des Soret-Koeffizienten genügt dafür eine lineare Funktion:

$$D = (1.50 + 0.013^\circ\text{C}^{-1}T + 0.0021^\circ\text{C}^{-2}T^2) \times 10^{-12} \text{m}^2\text{s}^{-1}, \quad (4.3)$$

$$S_T = (1.01 + 0.025^\circ\text{C}^{-1}T) \text{K}^{-1}. \quad (4.4)$$

Der Thermodiffusionskoeffizient ist über das Produkt $D_T = DS_T$ bestimmt und lässt sich mit den Gleichungen 4.3 und 4.4 parametrisieren:

$$D_T = (1.51 + 0.050^\circ\text{C}^{-1}T + 0.0024^\circ\text{C}^{-2}T^2) \times 10^{-12} \text{m}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}. \quad (4.5)$$

Der kubische Term, der sich bei Multiplikation der beiden Gleichungen ergibt, kann bei Berücksichtigung der Messgenauigkeit vernachlässigt werden. Die gemessenen Transportkoeffizienten sind in Tabelle 4.3 gelistet.

Tabelle 4.3.: Transportkoeffizienten der gemessenen PS/PNIPAM-Lösung. Die Werte in Klammern sind nicht zuverlässig, da Aggregatbildung beobachtet wurde.

$T/^\circ\text{C}$	$D/10^{-12} \text{m}^2\text{s}^{-1}$	S_T/K^{-1}	$D_T/10^{-12} \text{m}^2(\text{Ks})^{-1}$
10	1.82 ± 0.04	1.29 ± 0.06	2.35 ± 0.16
15	2.19 ± 0.04	1.31 ± 0.07	2.87 ± 0.21
20	2.57 ± 0.05	1.50 ± 0.07	3.86 ± 0.25
25	3.04 ± 0.06	1.70 ± 0.08	5.17 ± 0.35
28	3.56 ± 0.07	1.68 ± 0.08	5.98 ± 0.40
30	3.70 ± 0.07	1.72 ± 0.09	6.36 ± 0.45
31	(2.90)	(1.59)	(4.61)
31.5	(3.02)	(2.06)	(6.22)

Die Messgenauigkeit des Diffusionskoeffizienten ist im Wesentlichen durch die Messgenauigkeit der Schichtdicke der Probe bestimmt. Mit einer Mikrometerschraube kann sie auf 1% genau bestimmt werden. Der Diffusionskoeffizient hängt quadratisch von der Schichtdicke ab und ist deshalb auf 2% genau.

Der Messfehler des Soret-Koeffizienten ist unabhängig von der Schichtdicke. Bei ihm ist entscheidend, wie gut die thermische Amplitude im Messsignal (s. Abb. 4.5) bestimmt werden kann und wie groß die Unsicherheit der Kontrastfaktoren ist. Bei den hier gezeigten Messungen wird der Gesamtfehler auf 5% geschätzt.

Zusätzlich zu der Parametrisierung des Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 4.6(a) berechnete Diffusionskoeffizienten eingezeichnet, die auf der Stokes-Einstein-Beziehung und einer Virialentwicklung für Harte-Kugel-Wechselwirkung [119] zwischen den Kolloiden basieren:

$$D = D_0 (1 + 1.45 \phi) , \quad (4.6)$$

$$D_0 = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R_H} . \quad (4.7)$$

ϕ ist der Volumenbruch der Kolloide in der Suspension. Berücksichtigt man nur die PS-Kerne, ist der Volumenbruch durch

$$\phi_{PS} = c \frac{\rho_{ges}}{\rho_{PS}} \cdot \frac{m_{PS}}{m_{PS} + m_{PNIPAM}} \quad (4.8)$$

gegeben. Dabei wird die Dichte ρ_{ges} aus Anhang D verwendet. Um auch die Hülle zu berücksichtigen, muss der hydrodynamische Radius aus Abbildung 4.2 verwendet werden, da die Dichte für die gequollene Polymerhülle nicht bekannt ist:

$$\phi = \left(\frac{R_H}{R_{PS}} \right)^3 \phi_{PS} . \quad (4.9)$$

Im Vergleich zu den experimentellen Werten liegt die Virialentwicklung systematisch zwischen 2.5 % und 6 % zu hoch. Polydispersitätseffekte können auch zu einer Abweichung führen. Bei Messungen mit dynamischer Lichtstreuung [108] konnte keine Größenverteilung der verwendeten Kolloide nachgewiesen werden.

Eine ähnliche Berechnung des Soret-Koeffizienten, basierend auf einer Entwicklung des osmotischen Drucks, wie von Dhont [120] vorgeschlagen, liefert um Größenordnungen zu kleine Werte. Bei seinen Überlegungen handelt es sich um eine reine Gleichgewichtsbetrachtung, die einen Nichtgleichgewichtseffekt, wie den Soret-Effekt, nicht beschreiben kann.

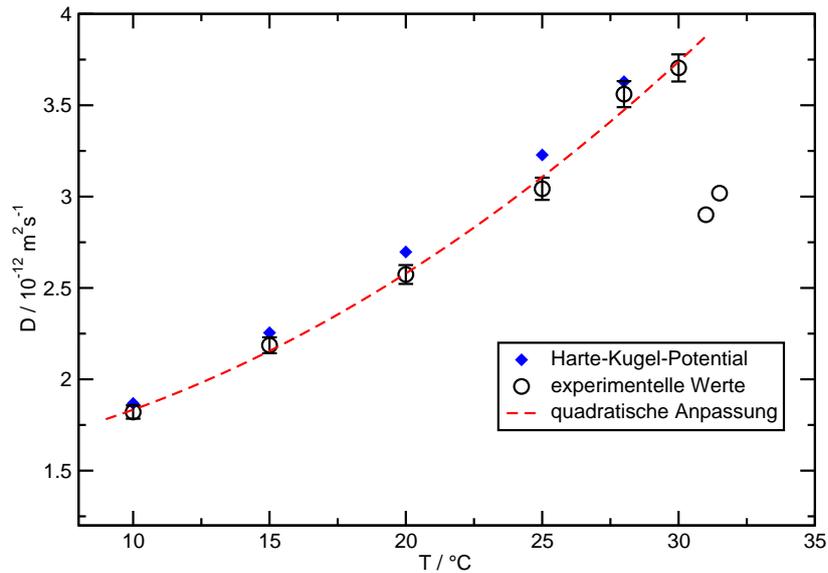
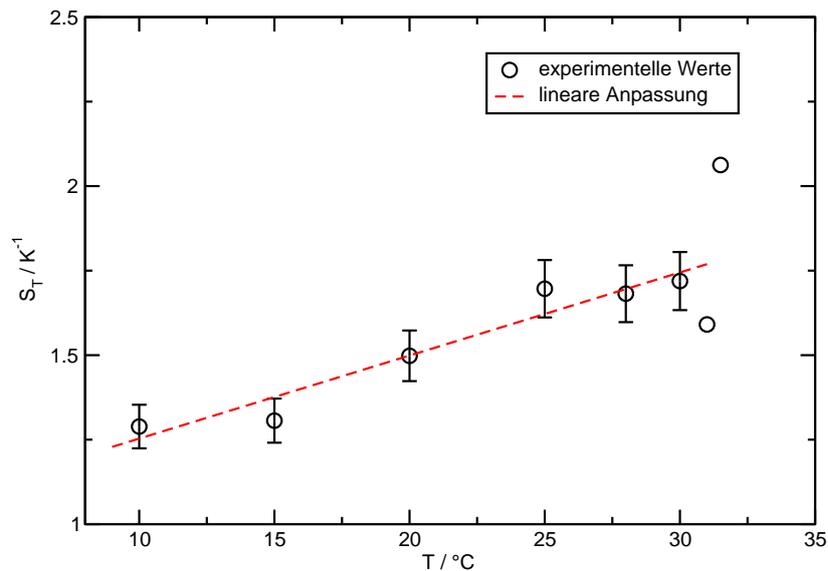
(a) Diffusionskoeffizient PS/PNIPAM $c = 0.0050 \text{ g/g}$.(b) Soret-Koeffizient PS/PNIPAM $c = 0.0050 \text{ g/g}$.

Abbildung 4.6.: Die Abbildung zeigt die gemessenen Diffusions- (4.6(a)) und Soret-Koeffizienten (4.6(b)) einer verdünnten PS/PNIPAM-Lösung ($c = 0.0050 \text{ g/g}$). Die beiden Transportkoeffizienten entstammen jeweils der gleichen Messung. Oberhalb von $T = 30^\circ\text{C}$ sind die Messwerte wegen einsetzender Aggregation nicht zuverlässig (s. Text). An die Datenpunkte bis einschließlich $T = 30^\circ\text{C}$ ist zur Veranschaulichung eine lineare (D , Gl. 4.3) bzw. quadratische Funktion (S_T , Gl. 4.4) angepasst. In der Auftragung des Diffusionskoeffizienten ist zusätzlich der Diffusionskoeffizient für Kolloide mit Harte-Kugeln-Wechselwirkung nach Gleichung 4.6 eingezeichnet.

Die Abbildung 4.7 zeigt die Thermodiffusionskoeffizienten D_T der gemessenen PS/PNIPAM-Kolloide zusammen mit der Parametrisierung nach Gleichung 4.5. Zum Vergleich sind Literaturdaten für eine konzentriertere Suspension ohne Zusatz von Salz von Winkel [109], eine unvernetzte PNIPAM-Lösung in Wasser von Kita [121] und für vernetztes PNIPAM in Wasser von Wongsuwarn [111] mit eingezeichnet. Der Datenpunkt von Winkel liegt nur bei einer Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ vor. Wegen der deutlich höheren Konzentration ($c = 0.087\text{ g/g}$) und der zusätzlichen elektrostatischen Wechselwirkung ist der Wert mit den Daten dieser Arbeit nicht direkt vergleichbar und nur der Vollständigkeit halber eingezeichnet. Alle anderen Messwerte zeigen im Temperaturbereich bis $T = 30^\circ\text{C}$ einen Anstieg von D_T , wobei sich die Steigung der Temperaturabhängigkeit unterscheidet. Oberhalb von $T = 30^\circ\text{C}$ ändert der zweite Virialkoeffizient sein Vorzeichen, was ein Kollabieren der Polymerketten zur Folge hat. Bei den Kern-Schale-Kolloide aus dieser Arbeit führt das zur Bildung von Aggregaten und Sedimentation, und macht eine Messung der Transportkoeffizienten unmöglich. Der Thermodiffusionskoeffizient der vernetzten Polymere nimmt oberhalb dieser Temperatur weiter zu. Die unvernetzten Polymerketten zeigen ein fundamental anderes Verhalten mit einer Abnahme von D_T .

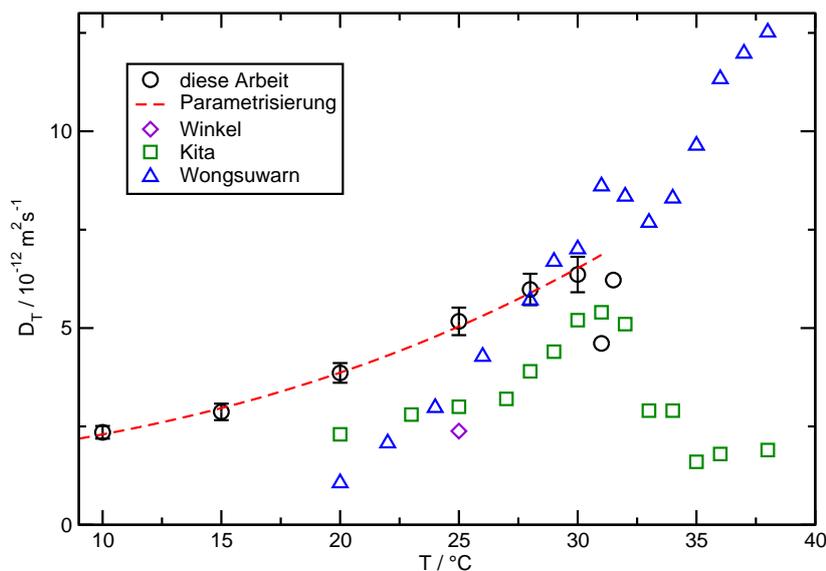


Abbildung 4.7.: Gemessene Thermodiffusionskoeffizienten einer verdünnten PS/PNIPAM-Lösung ($c = 0.0050\text{ g/g}$) zusammen mit der Parametrisierung nach Gleichung 4.5 und Literaturdaten. Der Datenpunkt von Winkel [109] wurde mit Beamdeflection an einer konzentrierteren Suspension ($c = 0.087\text{ g/g}$) ohne Zusatz von Salz bestimmt. Die Messwerte von Kita [121] wurden mit TD-FRS an einer verdünnten Lösung ($c = 0.001\text{ g/g}$) von unvernetztem PNIPAM in Wasser aufgenommen. Wongsuwarn [111] hat Kolloide aus einem PNIPAM-Gel in Wasser ($c = 0.001\text{ g/g}$) mit Beamdeflection gemessen.

Im Fall des Diffusions- und Soret-Koeffizienten ist ein Vergleich der drei Messreihen wenig

4. PS/PNIPAM-Kolloide

sinnvoll. Beide Größen sind unmittelbar von dem hydrodynamischen Radius abhängig, der bei den drei Systemen stark unterschiedlich ist.

5. Goldkolloide in einem konvergenten Gauß-Strahl

5.1. Einleitung

Goldkolloide sind auf Grund der hohen Polarisierbarkeit in der Nähe ihrer Plasmonenresonanz und dem damit verbundenen hohen Absorptionsquerschnitt für viele Anwendungen und Fragestellungen der biologischen und physikalischen Grundlagenforschung ein besonders geeignetes Werkzeug. Eine Bestrahlung mit Laserlicht im Bereich der Resonanz führt zu einer starken Feldüberhöhung an ihrer Oberfläche, so dass sie als Verstärker für Raman-Spektroskopie (*surface-enhanced Raman scattering* SERS) [122–124] und für optische Nahfeldmikroskopie [125, 126] eingesetzt werden. Neben der starken Polarisation wird an den Kolloiden Wärme frei, mit der sie ihre Umgebung heizen [127–129]. Über die absorbierte Laserintensität lässt sich die Kolloidtemperatur einstellen. Das Temperaturfeld wirkt sich direkt auf die Viskosität des Lösungsmittels in der Nähe des Kolloids aus, was zu einer effektiven Erhöhung des Diffusionskoeffizienten führt [128]. In Polymerlösungen kann dieser Effekt durch den Soret-Effekt noch unterstützt werden, indem sich ein Käfig polymerarmer Lösung um das geheizte Kolloid bildet [130]. In den Viskositätsgradienten derartiger Systeme wird anomale Diffusion [131] erwartet. Bei entsprechend hoher Temperatur der Goldkolloide wird das lokale Schmelzen von Eis [132] und Glas [133] und die thermische Zerstörung biologischen Gewebes berichtet. Eine einfache chemische Funktionalisierbarkeit mit Thiolgruppen [134] macht sie für viele biologische Anwendungen [135] und die Krebstherapie [136] interessant. Bei entsprechender Stabilisierung, bzw. Destabilisierung von Kolloidsuspensionen tritt kontrollierte [137, 138] und unkontrollierte [139, 140] Aggregation auf. Durch gezielte Steuerung der Aggregatgröße lassen sich die optischen Eigenschaften der Kolloide einstellen [138].

Für praktisch alle Anwendungen im Labormaßstab ist die kontaktlose Manipulierbarkeit in optischen Fallen erforderlich. Ashkin hat als Erster gezeigt, dass dielektrische Teilchen mit gegenläufigen Laserstrahlen festgehalten [141] und gegen die Gravitation angehoben werden können [142]. Kurz danach hat er Teilchen in einem fokussierten Strahl festgehalten [143], den man heute als optische Pinzette kennt [144]. Später haben nach Svoboda und Block [145] mehrere Gruppen gezeigt, dass auch Goldkolloide mit einer optischen Pinzette gehalten und manipuliert werden können [138, 146–148]. Dazu wurden Infrarotlaser verwendet, deren Wellenlänge jenseits der Plasmonenresonanz vernachlässigbare Absorption und Streuung zur Folge haben. Bei Licht kürzerer Wellenlänge und bei großen Kolloiden,

wo Absorption und Streuung eine wesentliche Rolle spielen, wurden zweidimensionale optische Fallen konstruiert [149–151]. Erst vor Kurzem ist es gelungen, mehrere Goldkolloide, seriell mit einem fokussierten Laser [152] oder parallel durch Holographie [153] zur Strukturierung zu verwenden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine zweidimensionale optische Falle und das dynamische Verhalten von Goldkolloiden in ihrem Lichtfeld beschrieben. In einem konvergenten Gaußschen Laserstrahl werden sedimentierte Kolloide gegen die Schwerkraft angehoben und aufkonzentriert. Nach hinreichend langer Zeit bilden die Teilchen nahe der oberen Küvettenwand ein dichtes Gas, das im Lichtkegel gefangen ist. Im Prinzip kann diese Kolloidwolke mit dem Laserstrahl frei in der horizontalen Ebene verschoben werden. Auch eine Aufspaltung in mehrere Teilwolken, die später getrennt manipuliert werden können ist möglich. Es werden sowohl experimentelle Beobachtungen als auch Simulationen basierend auf einer Ein-Teilchen-Langevin Gleichung vorgestellt.

5.2. Lichtkräfte

Auf ein einzelnes Kolloid in einem inhomogenen Lichtfeld wirken im Wesentlichen drei Kräfte: Die Gradientenkraft \vec{F}_{grad} , die ein dielektrisches Teilchen je nach Brechungsindex in den Bereich hoher Feldstärke hinein zieht oder aus diesem heraus drängt, und die Kräfte durch die Impulsübertragung bei Absorption \vec{F}_{abs} und Streuung \vec{F}_{sc} . Die Gradientenkraft beruht auf der Wechselwirkung des induzierten Dipolmoments mit dem inhomogenen Feld und ist nach [143, 146, 154] gegeben als:

$$\vec{F}_{\text{grad}} = -\frac{n}{2} |\alpha| \nabla \langle E^2 \rangle . \quad (5.1)$$

Dabei ist α die komplexe Polarisierbarkeit des Kolloids, n der Brechungsindex des umgebenden Mediums und E der Betrag der elektrischen Feldstärke im Lichtfeld. Für kleine, kugelförmige Teilchen mit Radius R und komplexem Brechungsindex m lässt sich α durch die Lorentz-Lorenz-Gleichung approximieren:

$$\vec{F}_{\text{grad}} = -\frac{n^3 R^3}{2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right| \nabla \langle E^2 \rangle . \quad (5.2)$$

Ob ein Festhalten von Teilchen im Laserfokus, wie bei der optischen Pinzette, durch die Gradientenkraft möglich ist, lässt sich bei kleinen Teilchen, die vernachlässigbare Absorption und Streuung aufweisen, durch den Boltzmann-Faktor mit der Bedingung

$$\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \ll 1 \quad (5.3)$$

abschätzen. U ist das Potential der Gradientenkraft:

$$U = \frac{n}{2} |\alpha| \langle E^2 \rangle . \quad (5.4)$$

Bei größeren Teilchen spielen Absorption und Streuung eine wichtigere Rolle. Zusätzlich zur Gradientenkraft wirken dann bei isotroper Streuung durch den Strahlungsdruck [155–157] die beiden Kräfte:

$$\vec{F}_{\text{abs}} = \frac{n}{c_0} \langle P \rangle \sigma_{\text{abs}} , \quad (5.5)$$

$$\vec{F}_{\text{sc}} = \frac{n}{c_0} \langle P \rangle \sigma_{\text{sc}} . \quad (5.6)$$

P ist die mittlere Leistung am Ort des Teilchens, c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und σ_{abs} , σ_{sc} der Wirkungsquerschnitt für Absorption bzw. Streuung. Die beiden Kräfte sind nicht konservativ und lassen sich deshalb nicht durch ein Potential beschreiben. Bei einer optischen Pinzette drücken sie das Kolloid in Richtung des Laserstrahls aus dem Fokus. Ist das Verhältnis

$$\frac{F_{\text{grad}}}{F_{\text{abs}} + F_{\text{sc}}} \quad (5.7)$$

größer als 1, ist es nicht mehr möglich, das Teilchen festzuhalten, es sei denn, das Kolloid wird zusätzlich durch Gravitation in die Richtung des Laserfokus gedrückt [142] oder die Bewegung aus dem Fokus wird durch eine Grenzfläche verhindert [149]. Im Fall von Rayleigh-Teilchen ($2\pi R \ll \lambda$) sind Streuung und Absorption oft vernachlässigbar [145]. Die Wirkungsquerschnitte sind durch

$$\sigma_{\text{abs}} = -\frac{8\pi^2}{\lambda} R^3 \Im \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] , \quad (5.8)$$

$$\sigma_{\text{sc}} = \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} R^6 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (5.9)$$

gegeben [158]. λ ist die Wellenlänge des gestreuten, bzw. absorbierten Lichts. Das Symbol \Im steht für den Imaginärteil der nachfolgenden Klammer.

Größere Teilchen streuen winkelabhängig und bevorzugt in Vorwärtsrichtung. Dadurch ergeben sich Abweichungen von den Gleichungen 5.6, 5.8 und 5.9. Eine exakte Berechnung ist im Prinzip mit der Mie-Theorie [159] möglich. (Siehe Anhang E.)

Betrachtet man ein System mit mehreren Kolloiden, dann treten zusätzlich zu den hier genannten Lichtkräften weitere lichtinduzierte Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden auf. Dazu zählt die Wechselwirkung der im Lichtfeld kohärent induzierten Dipole [160]. Aber auch hydrodynamische Wechselwirkung auf Grund des Soret-Effekts ist möglich [161, 162]. Auch in Suspensionen ferromagnetischer Kolloide wurde lichtinduzierte Wechselwirkung beobachtet [163, 164].

5.3. Experiment und Simulation

Im Folgenden wird der experimentelle Aufbau sowie Details zur Probe und deren Präparation beschrieben. Darüber hinaus wird die Simulation der Kolloide mit Hilfe der Langevin-Gleichung dargelegt.

5.3.1. Mikroskopaufbau

In den Experimenten werden Goldkolloide in einem invertierten Mikroskopaufbau (*Olympus, IX-71*) mit Hellfeldbeleuchtung beobachtet. Der Aufbau ist schematisiert in Abbildung 5.1 dargestellt. Zur Beobachtung wird eine Köhler-Beleuchtung, bestehend aus einer Halogenlampe (*Olympus, U-LH100L*) und einem Kondensator (*Olympus, IX-LWPO*), in Kombination mit einer CCD-Kamera (*PCO, PixelFly*), verwendet. Die Kamera besitzt eine maximale Auflösung von 1360×1024 Pixel bei maximal 12 Bit Dynamikumfang. Die Abbildung erfolgt durch ein $40\times$ -Objektiv mit darauf folgender Tubuslinse ($f = 16\text{ cm}$). Das selbe Objektiv dient zur Fokussierung eines Gaußschen Laserstrahls. Der Strahl wird durch einen frequenzverdoppelten Nd:YVO₄-Laser (*Coherent, Verdi V5*, 532 nm) erzeugt und passiert zwei Ablenkspiegel (*Cambridge Technology, Model 6220*) und ein telezentrisches Linsensystem, das die Spiegel in die rückseitige Fokalebene des Objektivs abbildet¹. Ein Sperrfilter vor der Tubuslinse blockt den Laserstrahl im Strahlengang der CCD-Kamera. Die Probenzelle befindet sich in einer senkrecht zur Gravitation orientierten Ebene über dem Objektiv und kann in allen drei Raumrichtungen verschoben werden. Ihre Temperatur wird durch zirkulierendes Wasser in der Probenhalterung (*Julabo, CF 31*) auf $T = 20^\circ\text{C}$ gehalten. Um eine präzise und reproduzierbare Lage des Laserfokus zu erreichen, ist das Objektiv auf eine Piezohalterung (*Piezsystem Jena, MiPos*, Auflösung 0.01 nm) montiert. Die Beobachtungsebene kann in einem weiten Bereich unabhängig von der Fokalebene des Objektivs durch den Abstand zwischen Tubuslinse und CCD-Kamera eingestellt werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Abbildungsfehler des verwendeten Objektivs für ein Bild im Unendlichen (paralleles Lichtbündel zwischen Objektiv und Tubuslinse) korrigiert sind. Die Abbildungsqualität leidet also bei der hier beschriebenen Verschiebung der CCD-Kamera etwas, was aber im Rahmen dieser Arbeit kein Problem war.

Die eigentliche Probe mit den Kolloiden befindet sich während der Messung in einer demontierbaren Küvette (*Hellma, 136-0.2-40-QS*) mit einer Bodenplatte der Dicke 1.2 mm aus Quarzglas und einer Schichtdicke der Probe von $h = 200\ \mu\text{m}$. Der dazugehörige Deckel aus Quarzglas wurde durch eine Saphirplatte mit 1 mm Dicke ersetzt um eine bessere thermische Ankopplung an die Probenhalterung zu erreichen.

¹Streng genommen lässt sich nur einer der beiden Spiegel exakt abbilden. Der Abstand der Spiegel ist jedoch so klein, dass er vernachlässigt werden kann.

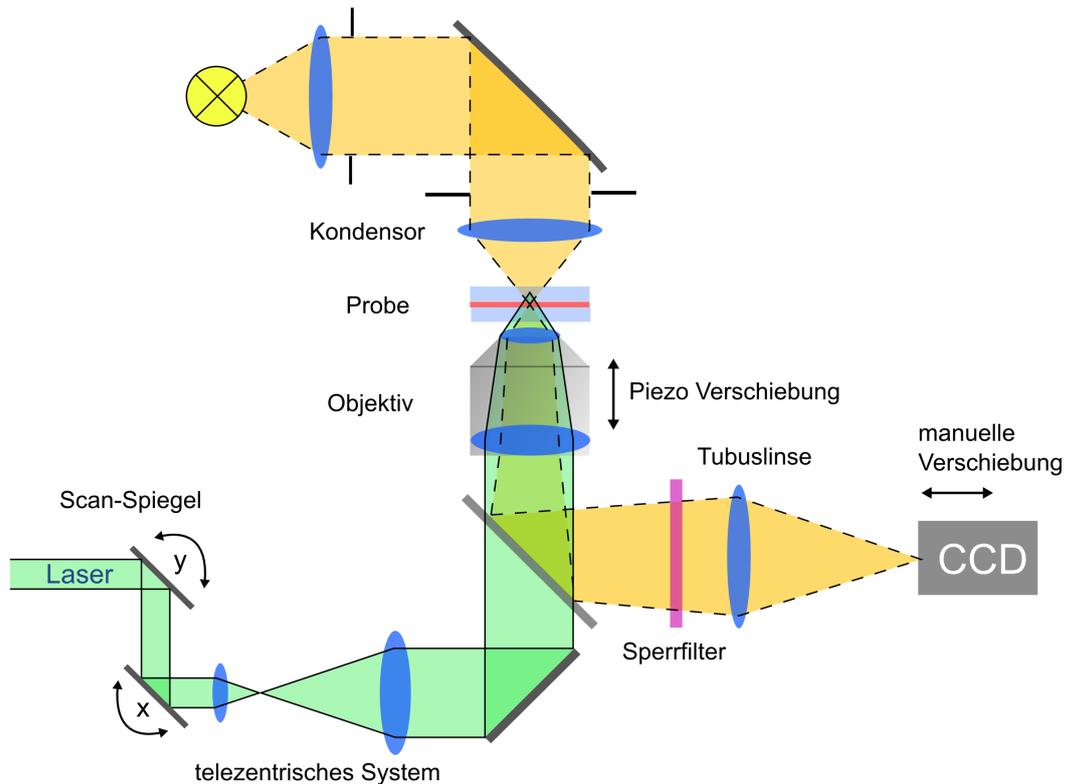


Abbildung 5.1.: Invertierter Mikroskopaufbau mit CCD-Kamera, Laser und Ablenkspiegel. (Details siehe Text).

5.3.2. Prinzip des Experiments und Durchführung

Das Prinzip des Experiments ist in Abbildung 5.2 skizziert. Der Laserstrahl tritt durch die untere Glasplatte in das Probenvolumen ein und ist im gesamten Bereich der Probe konvergent. Der Fokus des Lasers liegt über der Probe in der Saphirplatte an der Stelle $z = h_f$. Vereinfachend wird hier innerhalb der Saphirplatte mit dem Brechungsindex der Probe gerechnet, was die Beschreibung erleichtert und keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Außerdem war in allen Messungen dieser Arbeit der Abstand zwischen Fokuspunkt und Grenzfläche der Probe so groß, dass innerhalb der Probe näherungsweise mit dem geometrischen Grenzfall eines sich linear verjüngenden Laserstrahls mit Gaußschem Intensitätsprofil gerechnet werden kann. Der Winkel α ist dabei durch die effektive numerische Apertur $NA^* = 0.33$ des Objektivs gegeben:

$$NA^* = n \sin \alpha . \quad (5.10)$$

Diese ist im Vergleich zur numerischen Apertur der Herstellerangabe ($NA = 0.60$) um das Verhältnis aus Strahlentaille des Laser $w_0 = 1.936 \text{ mm}$ und Aperturdurchmesser $d_{\text{Apertur}} = 7.0 \text{ mm}$ des Objektivs reduziert:

$$NA^* = NA \cdot \frac{2 w_0}{d_{\text{Apertur}}} . \quad (5.11)$$

5. Goldkolloide in einem konvergenten Gauß-Strahl

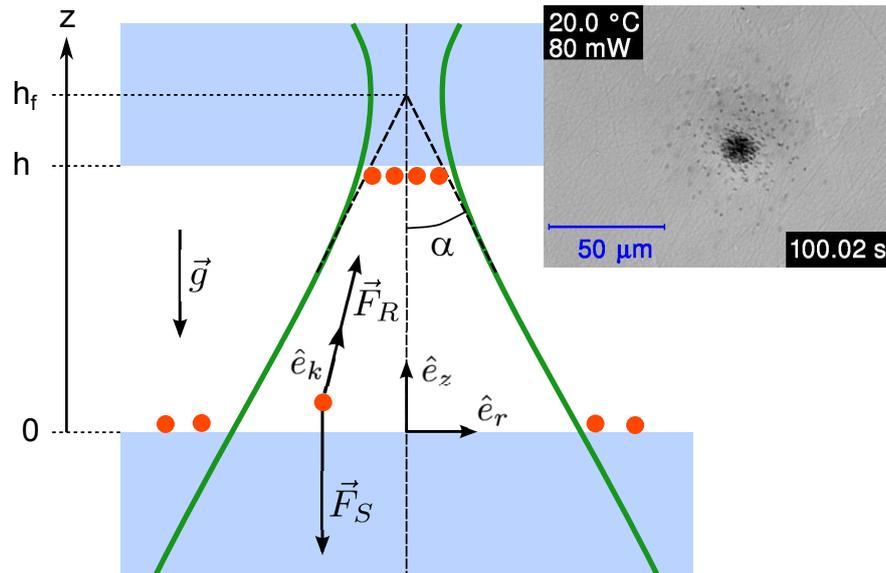


Abbildung 5.2.: Links: Skizze des Laserstrahls in der Messzelle. Der Laserfokus liegt über dem Probenvolumen und ist im Bereich der Probe überall konvergent. Auf ein Kolloid im Laserstrahl wirkt die Sedimentationskraft \vec{F}_S parallel zur Gravitationsbeschleunigung \vec{g} und eine photophoretische Kraft \vec{F}_R in Richtung des Poynting-Vektors \hat{e}_k . Rechts: Goldkolloide am oberen Fenster. (Abbildung aus [165]).

Der genaue Strahldurchmesser des Lasers an dem unteren und oberen Rand der Probe kann sehr einfach durch die Verschiebung des Objektivs entlang der z -Achse erfolgen. Dazu wird der Objektivabstand zunächst so eingestellt, dass das Schleifmuster der Saphiroberfläche ins Unendliche abgebildet wird $h_f = h$. Der Abstand zwischen CCD-Kamera und Tubuslinse beträgt dabei genau die Brennweite der Tubuslinse. Anschließend wird das Objektiv durch den Piezo um einen bekannten Abstand $h_f - h$ verschoben und der Abstand zwischen Kamera und Tubuslinse so angepasst, dass die Saphiroberfläche wieder scharf abgebildet wird. Die z -abhängige Strahltaile beträgt damit innerhalb der Probe:

$$w(z) = (h_f - z) \tan \alpha . \quad (5.12)$$

Bei einem Gaußschen Intensitätsprofil führt das zu der ortsabhängigen Intensität

$$I(r, z) = \frac{2P}{\pi w^2(z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) . \quad (5.13)$$

Laserleistung Gleichung 5.13 ist nur bei einer leistungsunabhängigen Objektivausleuchtung in Kombination mit der genauen Kenntnis der Laserleistung P im Probenvolumen brauchbar. Um das sicherzustellen, wird eine Abschwächeeinheit bestehend aus Lambda-Viertel-Plättchen, einer Pockels-Zelle und Polarisator im Strahlengang des Lasers vor den

Ablenkspiegeln verwendet, die eine feine Einstellung der Laserleistung bei leistungsunabhängigem Strahldurchmesser ermöglicht. Der Aufbau ist in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt. Bei Vollaussteuerung des Verstärkers lassen sich mit der verwendeten Pockels-Zelle Phasenunterschiede von $\pm\pi/2$ realisieren, was zusammen mit dem Lambda-Viertel-Plättchen zu einer Polarisationsdrehung von 0 bis π führt. Der Polarisator sorgt dafür, dass alle Polarisationskomponenten senkrecht zur ursprünglichen Polarisationsrichtung unterdrückt werden.

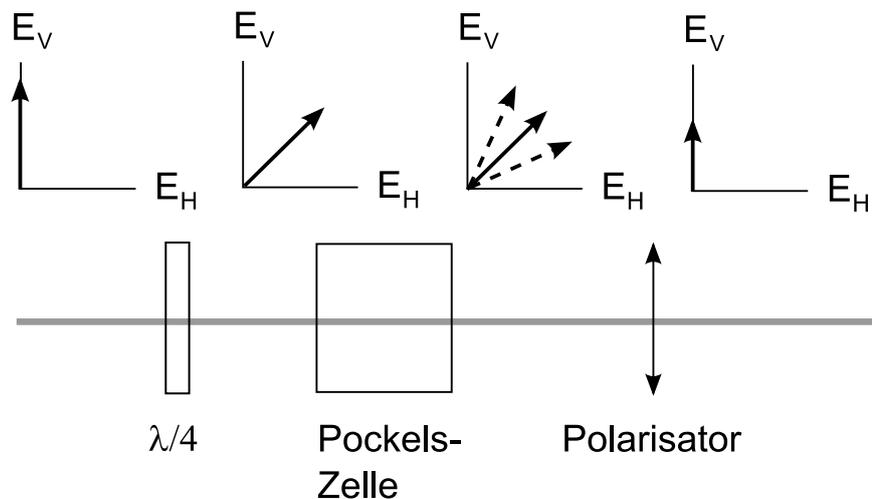


Abbildung 5.3.: Abschwächereinheit für den Laserstrahl bestehend aus einem $\lambda/4$ -Plättchen, Pockels-Zelle und Polarisator. Über der Aufbauskitze sind Zeigerdiagramme für die Polarisation dargestellt. Das $\lambda/4$ -Plättchen macht aus dem vertikal polarisierten Laserlicht zirkular polarisiertes. Die Pockels-Zelle ändert, abhängig von der Steuerspannung, das Verhältnis der beiden Halbachsen, im Extremfall bis hin zu linear polarisiertem Licht. Der Polarisator sorgt dafür dass die horizontal polarisierte Komponente geblockt wird und nur die vertikal polarisierte Komponente zum Experiment gelangt.

Die Abschwächereinheit wird am Eingang mit der konstanten Laserleistung $P = 1000\text{mW}$ betrieben. Mit einem Leistungsmessgerät im Strahlengang wird die Steuerspannung der Pockels-Zelle auf die Abschwächung kalibriert. Eine weitere Leistungsmessung am Ort des Probenhalters, im konvergenten Strahl nach dem Objektiv, bestimmt die Abschwächung durch alle weiteren optischen Teile im Strahlengang. Zur Berechnung der Leistung in der Probe wird zusätzlich zu den beiden Abschwächfaktoren noch ein Reflexionsverlust von 5 % an dem Fenster der Küvette berücksichtigt.

5.3.3. Probe und Präparation

Die untersuchte Probe besteht aus kommerziell erhältlichen Goldkolloiden (*BBInternational, EM.GC250*) mit einem mittleren Teilchenradius von $R = 125 \text{ nm}$ und einer Teilchenzahldichte von $c_{\text{nb}} = 3.6 \times 10^8 \text{ ml}^{-1}$. Sie liegen als Dispersion in Wasser vor und sind durch Adsorption von Citrationen elektrostatisch gegen Aggregation stabilisiert. Die Gegenionen (Na^+) befinden sich in der Lösung. Die Stabilisierung ist durch die schwache Bindung der Molekülonen nicht permanent und wird im Laufe der Zeit schwächer. Dieser Alterungsprozess ist jedoch schleichend und im Experiment nur schwer zu identifizieren. Bei starker Erwärmung der Kolloide geht die Stabilisierung ganz verloren und die Teilchen bilden Aggregate oder bleiben an der Glasoberfläche der Zelle haften. Bei einer gealterten Probe findet dies schon bei geringen Intensitäten statt. Diese thermische Destabilisierung wurde auch von anderen Arbeitsgruppen beschrieben [139, 166], die die Ursache in der Oberflächenchemie an den Goldteilchen vermuten, welche aber noch weitestgehend unverstanden ist. Abbildung 5.4 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM-Aufnahme) einer Probe. Die Kolloiddispersion wurde dazu auf einem Siliziumwafer eingetrocknet. Bei diesem Vorgang geht die Stabilisierung der Teilchen durch den steigenden Salzgehalt in der Lösung verloren und es bilden sich Aggregate aus mehreren Teilchen. In der REM-Aufnahme sind sowohl einzelne Teilchen als auch Aggregate erkennbar.

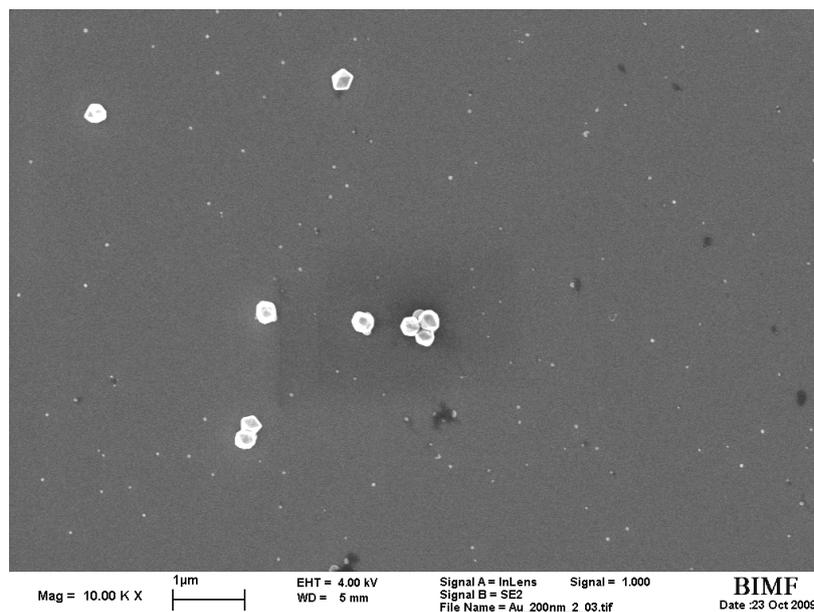


Abbildung 5.4.: Auf einer Siliziumoberfläche eingetrocknete Goldkolloidprobe im Rasterelektronenmikroskop. Durch den Prozess des Eintrocknens geht die elektrostatische Stabilisierung der Teilchen verloren und es bilden sich zum Teil Aggregate.

Eine Besonderheit von Metallkolloiden ist der hohe Wirkungsquerschnitt für Absorption und Streuung, der auf die Plasmonenresonanz der Leitungselektronen und die damit verbundene hohe Polarisierbarkeit zurückzuführen ist [127, 138, 158, 167]. Für Goldkolloide der verwendeten Größe ist der Absorptionsquerschnitt σ_{abs} und Streuquerschnitt σ_{sc} jeweils vergleichbar mit der geometrischen Schattenfläche der Teilchen [158]. Eine Berechnung unter Verwendung der Mie-Theorie bringt eine Reihe von Unsicherheiten mit sich, da die genaue Form und innere Struktur der Teilchen unbekannt ist. Im Anhang E befindet sich das Ergebnis einer Berechnung basierend auf Mie-Theorie unter Verwendung des komplexen Brechungsindex für dünne Goldfilme von Johnson und Christy [168].

Abbildung 5.5 zeigt ein Extinktionsspektrum der verwendeten Kolloidsuspension. Die Messung beinhaltet sowohl Streuung als auch Absorption. Um den Einfluss von Mehrfachstreuung gering zu halten, wurde mit einer Schichtdicke von 1 mm gemessen. Die Extinktion ist im Bereich der Plasmonenresonanz deutlich erhöht. Bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ misst man für den Extinktionskoeffizienten den Wert $\alpha_{\text{ext}} = 0.299 \text{ cm}^{-1}$. Durch Multiplikation der Teilchenzahldichte mit dem gesamten Wirkungsquerschnitt (Absorption und Streuung) lässt sich der Extinktionskoeffizient berechnen:

$$\alpha_{\text{ext}} = c_{\text{nb}} \cdot (\sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{sc}}) . \quad (5.14)$$

Mit dem geometrischen Wirkungsquerschnitt berechnet man daraus den Wert

$$\alpha_{\text{ext}} = c_{\text{nb}} \cdot 2\pi R^2 = 0.353 \text{ cm}^{-1} , \quad (5.15)$$

der im Vergleich zu dem spektrometrisch bestimmten 18 % größer ist. Da die Genauigkeit der Teilchenzahldichte nicht bekannt ist und bei der Messung im Spektrometer Probleme durch Sedimentation auftreten können, wird im Folgenden stets der berechnete, geometrische Wirkungsquerschnitt verwendet.

Präparation

Die Handhabung der Kolloidsuspension ist einfach und relativ robust gegen Anwendungsfehler. Zunächst wird die Suspension aus dem Kühlschrank genommen und langsam auf Labortemperatur (ca. 23°C) gebracht. Anschließend werden die sedimentierten Kolloide durch Schwenken und Drehen des Vorratsgefäßes gleichmäßig im Volumen verteilt. Auf ein Dispergieren im Ultraschallbad wird bewusst verzichtet, weil ein vorzeitiges Altern der Probe durch diese Maßnahme nicht ausgeschlossen werden kann. Wenn die Kolloide homogen in der Probe verteilt sind, wird eine geringe Menge mit einer Pasteur-Pipette entnommen und als Tropfen in die Einsparung der oben erwähnten demontierbaren Küvette gegeben, die dann mit einer Deckplatte aus Saphir verschlossen wird. Überschüssiges Probenvolumen entweicht durch zwei Bohrungen in dem Saphir und kann mit einem Papiertuch aufgesaugt werden. Die Löcher werden danach mit zwei dünnen Klebestreifen verschlossen. Um ein Entweichen der Probe zu verhindern, wird an der Kontaktstelle zwischen Saphir und Glas ein niedrigviskoses Paraffinöl aufgebracht. Die Küvette wird mit der Glasseite nach unten

5. Goldkolloide in einem konvergenten Gauß-Strahl

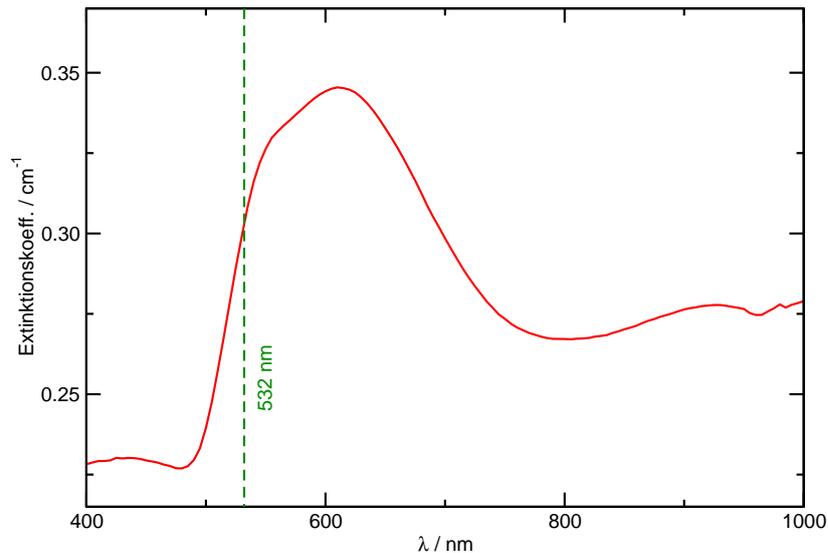


Abbildung 5.5.: Extinktionskoeffizient der verwendeten Goldkolloidsuspension. Intensitätsverluste durch Absorption und Streuung lassen sich bei dieser Messung nicht voneinander trennen. Im Bereich der Plasmonenresonanz ist die Extinktion deutlich erhöht. (Vergleiche Referenz [165]).

in den Probenhalter gelegt und mit einem gelochten Blech nach oben gegen einen thermostatisierten ($T = 20^\circ\text{C}$) Aluminiumblock gedrückt. Nach wenigen Minuten hat sich in der Probe ein thermisches Gleichgewicht eingestellt und es kann gemessen werden.

Einige wenige Messungen sind mit einer verdünnten Probe gemacht. Bei der Verdünnung muss sichergestellt werden, dass die Salzkonzentration in der Lösung nicht stark geändert wird, um die Stabilisierung der Teilchen zu gewährleisten. In einem Probenglas wird dazu eine geringe Menge einer gleichmäßig dispergierten Kolloidlösung mit dem Lösungsmittel der sedimentierten Dispersion versetzt. Der Verdünnungsgrad wird durch das Massenverhältnis eingestellt.

5.3.4. Langevin-Gleichung

Eine einfache Simulation der Kolloidbewegung im Experiment ist durch die Langevin-Gleichung realisierbar. Dabei wird zusätzlich zu allen deterministischen Kräften eine stochastisch fluktuierende Kraft $\vec{\xi}(t)$ addiert:

$$6\pi\eta R\vec{v}(z, r) = \vec{F}_G + \vec{F}_B + \vec{F}_R(z, r) + \vec{\xi}(t) . \quad (5.16)$$

$6\pi\eta R\vec{v}$ die Stokes-Reibung des Kolloides, \vec{F}_G die Gravitationskraft, \vec{F}_B die Kraft durch den Auftrieb und \vec{F}_R die Kraft durch den Strahlungsdruck im Laserfeld. Der Trägheitsterm $m\partial_t\vec{v}$ kann für Zeiten

$$t > m(6\pi\eta R)^{-1} \approx 70\text{ns} , \quad (5.17)$$

wie sie im Experiment beobachtbar sind, vernachlässigt werden. Die fluktuierende Kraft wird durch isotropes weißes Rauschen realisiert. Ihre Amplitude ist durch das Fluktuations-Dissipations-Theorem gegeben [131, 169]:

$$\langle \vec{\xi}(t) \rangle = 0 , \quad (5.18)$$

$$\langle \xi_i(t)\xi_j(t') \rangle = 12k_B T \pi \eta R \delta(t-t') \delta_{ij} . \quad (5.19)$$

Alle Simulationen sind mit Zeitschritten von $\Delta t = 10^{-6}$ s gerechnet.

Die Langevin-Gleichung 5.16 liefert nur für verdünnte Suspensionen richtige Ergebnisse. Bei höherer Kolloidkonzentration werden die hydrodynamische Kopplung der Strömungsfelder und die Wechselwirkungspotentiale zwischen benachbarten Kolloiden wichtig. Da das Geschwindigkeitsfeld um ein bewegtes Kolloid auf einer Längenskala abfällt die der Teilchengröße entspricht, wird die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Teilchen nur wichtig, wenn ihr Abstand in der Größenordnung ihres Durchmessers ist [170]. Die Wechselwirkung kann in guter Näherung als ein Harte-Kugel-Potential beschrieben werden, denn die elektrostatische Wechselwirkung ist nur innerhalb einer Debye-Länge spürbar, die deutlich unter dem Kolloidradius liegt. In vielen Experimenten dieser Arbeit sind die mittleren Abstände zwischen den Teilchen groß und die Abweichungen daher vernachlässigbar.

5.4. Ergebnisse und Diskussion

Bei hinreichend hoher Laserleistung werden die Kolloide durch den Strahlungsdruck im Laserfeld gegen die Schwerkraft nach oben an das Saphirfenster der Küvette gedrückt. Obwohl die Teilchenzahldichte stark anwächst, bleibt die Kolloidwolke in einem gasähnlichen Zustand. Nachfolgend finden sich qualitative und quantitative Messergebnisse, sowie eine Interpretation auf Grundlage einer deterministischen Beschreibung und numerischer Simulationen.

5.4.1. Deterministisches Modell

Unter Vernachlässigung der Diffusionsbewegung der Goldkolloide ist deren Verhalten durch Kenntnis aller auftretender deterministischer Kräfte vollständig bestimmt. Diese sind die Gravitationskraft \vec{F}_G , die Kraft durch den Auftrieb \vec{F}_B und die Kraft durch den Strahlungsdruck \vec{F}_R . Unter Abwesenheit der Laserstrahlung sedimentieren die Teilchen in der Flüssigkeit, wobei eine effektive Sedimentationskraft,

$$\vec{F}_S = \vec{F}_G + \vec{F}_B = \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho_{\text{Au}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}) \vec{g}, \quad (5.20)$$

wirkt. ρ_{Au} und $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ sind die Dichten der Goldkolloide und des Wassers, in dem sie suspendiert sind. \vec{g} ist die Gravitationsbeschleunigung. Alle verwendeten Zahlenwerte sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Bei Bewegung der Teilchen wird die Sedimentationskraft durch die Stokes-Reibung der Teilchen kompensiert:

$$\vec{F}_S - 6\pi\eta R \vec{v}_S = 0. \quad (5.21)$$

η ist die Viskosität von Wasser und \vec{v}_S die Sedimentationsgeschwindigkeit. Ihr Wert beträgt:

$$v_S = -\frac{(\rho_{\text{Au}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}) g \frac{4}{3} \pi d^3}{6\pi\eta R} = 0.62 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}. \quad (5.22)$$

Im Gleichgewicht stellt sich nahe der unteren Glasplatte eine Boltzmann-Verteilung ein:

$$\exp\left(-\frac{F_S z}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{z}{l_c}\right). \quad (5.23)$$

Die charakteristische Schichtdicke ist dabei $l_c = k_B T / F_S = 2.8 \mu\text{m}$.

Sobald der Laser eingeschaltet ist, wirkt zusätzlich \vec{F}_R durch Absorption und Streuung von Laserlicht. Im Vergleich dazu sind Gradientenkräfte auf die Kolloide, wie sie bei der optischen Pinzette [144, 146, 171–173] genutzt werden, vernachlässigbar [174], weil sich der Fokus außerhalb des Probenvolumens befindet und in der Probe keine starken Feldgradienten vorhanden sind. Unter der vereinfachenden Annahme einer isotropen Streuung gilt für die Strahlungskraft:

$$\vec{F}_R = \frac{P_{\text{abs}} + P_{\text{sc}}}{c} \hat{e}_k = 2IR^2\pi \frac{n}{c_0} \hat{e}_k. \quad (5.24)$$

Tabelle 5.1.: Zahlenwerte wichtiger Systemparameter bei $T = 20^\circ\text{C}$.

Größe	Symbol	Wert	Einheit
Kolloidradius	R	125	nm
Viskosität	η	1.005×10^{-3}	Pa s [79]
Dichte Au	ρ_{Au}	19.3×10^3	kg/m ³ [79]
Dichte H ₂ O	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	0.998×10^3	kg/m ³ [79]
Wärmeleitfähigkeit	κ	0.60	W/(mK) [79]
therm. Diffusivität	D_{th}	1.43×10^{-7}	m ² /s [79]
Brechungsindex	n (532 nm)	1.33211	
Gravitationsbeschleunigung	g	9.81	nm

P_{abs} und P_{sc} sind die absorbierte und gestreute Laserleistung, c ist die Lichtgeschwindigkeit in Wasser, das die Teilchen umgibt. I ist die Laserintensität am Ort des Kolloids, c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit und n der Brechungsindex von Wasser. \hat{e}_k ist ein Einheitsvektor in Richtung des Poynting-Vektors und durch die Geometrie des Laserstrahl bestimmt:

$$\hat{e}_k = -\sin\left(\arctan\frac{r}{h_f - z}\right)\hat{e}_r + \cos\left(\arctan\frac{r}{h_f - z}\right)\hat{e}_z. \quad (5.25)$$

r ist der Radius in Zylinderkoordinaten entlang der Strahlachse, \hat{e}_z und \hat{e}_r sind Einheitsvektoren in z - und r -Richtung. Die Laserintensität ist ortsabhängig und durch die Eigenschaften des Gaußschen Strahls gegeben (Gleichungen 5.12 und 5.13).

Transitzeit

Sobald die Strahlungskraft F_{R} die Sedimentationskraft F_{S} übersteigt setzen sich die Kolloide in Bewegung und wandern zur oberen Küvettenplatte. Die kritische Laserintensität, bei der sich Strahlungsdruck und Sedimentationskraft gerade kompensieren, liegt bei $I_{\text{crit}} = 3.377 \times 10^{-3} \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ und wird zunächst auf der optischen Achse erreicht. Bei einer Strahltaile von $w(z) = 10.3 \mu\text{m}$ ist das bei einer Leistung von $P_{\text{crit}} = 20.3 \text{ mW}$ der Fall. Mit steigender Höhe nimmt die Intensität zu, so dass das Kolloid entlang der Achse beschleunigt wird, bis es die obere Platte erreicht. Die jeweilige Driftgeschwindigkeit $\vec{v}_{\text{d}}(r, z)$ des Teilchens ist durch die Nettokraft aus Gravitation, Auftrieb und Strahlungsdruck und der Stokes-Reibung gegeben:

$$\vec{v}_{\text{d}}(z, r) = \frac{\vec{F}_{\text{G}} + \vec{F}_{\text{B}} + \vec{F}_{\text{R}}(z, r)}{6\pi\eta R}. \quad (5.26)$$

Entlang der optischen Achse ($r = 0$) sind Sedimentations- und Strahlungskraft antiparallel, so dass sich Gleichung 5.26 mit der ortsabhängigen Intensität (Gl. 5.13) als

$$v_{\text{d}}(z, r = 0) = \frac{1}{3\eta} \left[I(z, r = 0) R \frac{n}{c_0} - \frac{2}{3} R^2 (\rho_{\text{Au}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}) \right] \quad (5.27)$$

schreiben lässt.

Die minimale Zeit, die ein Kolloid braucht, um nur durch den Strahlungsdruck von der Bodenplatte zur Deckplatte zu gelangen (Transitzeit τ_t), lässt sich durch die mittlere Driftgeschwindigkeit $\langle v_d \rangle_t$ ausdrücken:

$$\tau_t = \frac{h}{\langle v_d \rangle_t}. \quad (5.28)$$

Die mittlere Geschwindigkeit berechnet sich zu

$$\langle v_d \rangle_t = \left[\frac{1}{h} \int_0^h \frac{dz}{v_d(z, 0)} \right]^{-1}. \quad (5.29)$$

Im Experiment erhält man die Transitzeit, indem man bei einer sedimentierten Kolloidprobe den Laserstrahl einschaltet und die Zeitdauer misst, bis das erste Kolloid in der Fokalebene unterhalb der Saphirplatte sichtbar ist. Abbildung 5.6 zeigt die experimentell bestimmte Transitzeit für verschiedene Laserleistungen bei einem Strahldurchmesser von $2w(h) = 10.6 \mu\text{m}$ an der oberen Platte. Als durchgezogene Linie ist zusätzlich die deterministische Lösung der Gleichung 5.28 eingezeichnet. Bei der Leistung $P_{\text{crit}} = 20.3 \text{ mW}$ ist die Strahlungskraft an der unteren Platte gerade so groß, dass sie die Sedimentationskraft kompensiert. An dieser Stelle divergiert die Transitzeit im deterministischen Modell. Neben den Messwerten befinden sich in der Darstellung auch Simulationen basierend auf der Langevin-Gleichung (Gl. 5.16). Für jede Leistung wurde die mittlere Transitzeit aus 200 Trajektorien berechnet. Der Startpunkt der Trajektorien lag jeweils auf der optischen Achse ($r = 0$) mit einer zufälligen, Boltzmann-verteilten (Gl. 5.23) Höhe z .

Beim Vergleich der gemessenen und simulierten Punkte in Abbildung 5.6 mit der deterministischen Kurve fällt auf, dass im Leistungsbereich über $P = 30 \text{ mW}$ die Langevin-Simulationen auf der berechneten Kurve liegen, während die Messwerte tendenziell bei zu hohen Zeiten liegen. Die Abweichung ist dadurch zu erklären, dass der Laserstrahl durch Kolloide außerhalb der optischen Achse abgeschwächt wird und ein Kolloid in größerer Höhe so eine effektiv geringere Intensität sieht. Bei geringeren Laserleistungen werden Fluktuationen wichtiger. Diese können zu deutlich verkürzten Transitzeiten nahe der kritischen Laserleistung führen.

Abbildung 5.7 zeigt die deterministische und gemessene Transitzeit für vier verschiedene Strahldurchmesser $2w(h)$. Das qualitative Verhalten ist bei allen Strahldurchmessern ähnlich. Nur die Messwerte zu $2w(h) = 18.0 \mu\text{m}$ weichen von dem oben beschriebenen Eigenschaften ab. Für Leistungen unter $P = 70 \text{ mW}$ liegen sie genau auf der deterministisch berechneten Kurve. Die beiden übrigen Datenpunkte liegen bei kleineren Transitzeiten. Die Abweichungen sind aber noch durch die überlagerte Brownsche Bewegung der Kolloide zu erklären und traten auch bei einzelnen Langevin-Rechnungen auf.

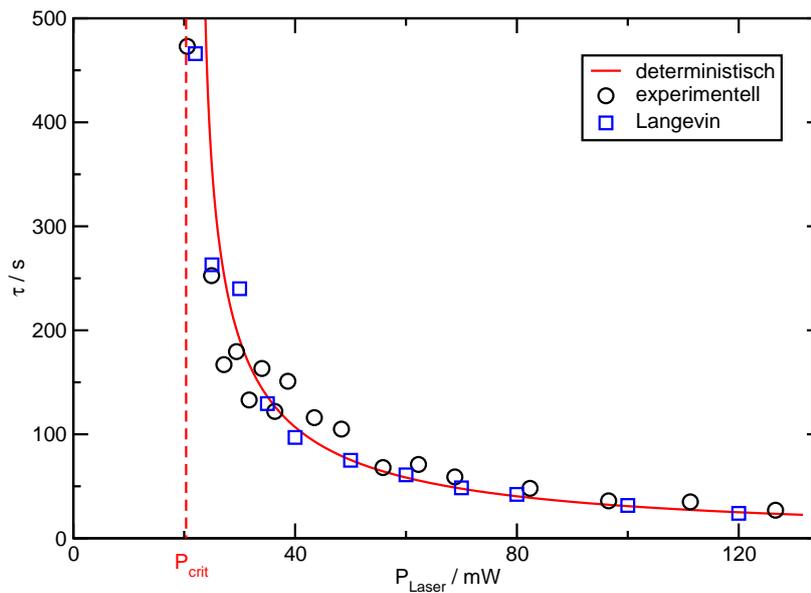


Abbildung 5.6.: Transitzeit der Kolloide nach Einschalten des Lasers bis zum Erreichen des oberen Deckglases. Die Kreise stellen die Messwerte aus den Mikroskop-aufnahmen dar. Die Quadrate stammen aus einer numerischen Lösung der Langevin-Gleichung und stehen für die minimale Transitzeit eines Ensembles aus 200 Teilchen. Mit der durchgezogenen Linie ist die deterministisch berechnete Transitzeit geplottet. Die gestrichelte Linie entspricht der kritischen Laserleistung, die zum Überwinden der Sedimentationskraft der Kolloide erforderlich ist. (Vergleiche Referenz [165]).

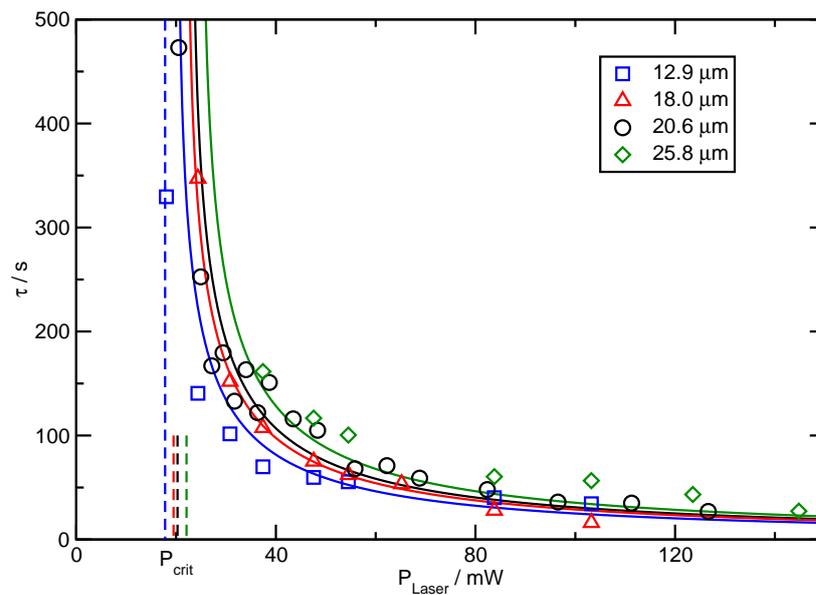


Abbildung 5.7.: Transitzeit eines Goldkolloids für verschiedene Strahldurchmesser ($2w(h) = 12.9 \mu\text{m}, 18.0 \mu\text{m}, 20.6 \mu\text{m}, 25.8 \mu\text{m}$) an der oberen Küvettenplatte. Die Symbole zeigen experimentelle Daten, die durchgezogenen Linien die deterministisch berechnete Transitzeit. Die kritische Laserleistung (gestrichelte Linie), die zum hochdrücken der Teilchen erforderlich ist, ist zur besseren Übersichtlichkeit nur für den kleinsten Strahldurchmesser voll eingezeichnet und für die anderen nur angedeutet.

Linien kritischer Strahlungskraft

Analog zu der kritischen Laserleistung auf der optischen Achse lassen sich für jede Laserleistung die Orte berechnen, an denen die z -Komponente des Strahlungsdrucks gerade die Sedimentationskraft F_S kompensiert. In Abbildung 5.8 sind für verschiedene Laserleistungen die Orte der kritischen Strahlungskraft gezeichnet. Auf der Linie wird eine Sedimentation der Kolloide verhindert. Links, bzw. oberhalb davon drückt der Laserstrahl das Kolloid nach oben bis zur Küvettenwand. Außerhalb dieses Bereichs sedimentieren die Teilchen zur Bodenplatte.

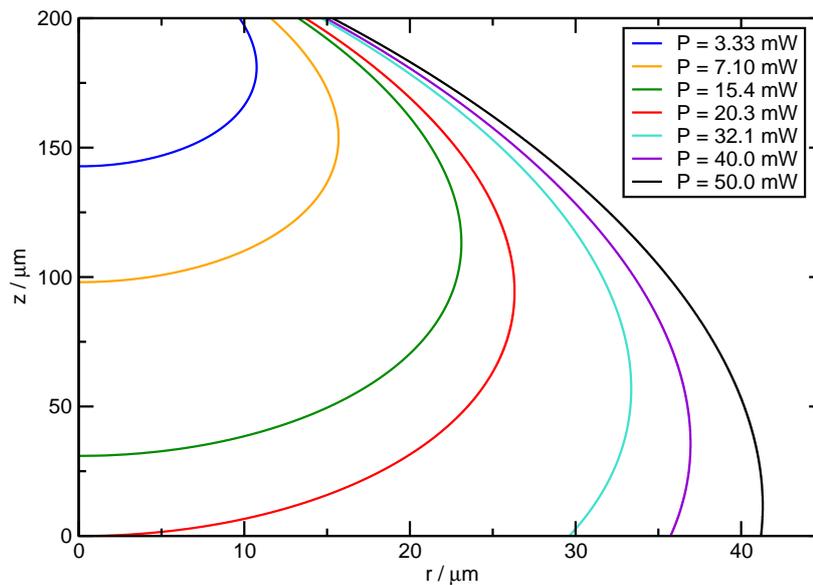


Abbildung 5.8.: Linien kritischer Strahlungskraft in z -Richtung, die gerade die Sedimentationskraft kompensiert. Links von den Linien, bzw. oberhalb davon reicht der Strahlungsdruck auf ein Kolloid aus, die Sedimentationskraft zu kompensieren und das Teilchen nach oben zu heben. Kolloide die aus dem umrandeten Volumen hinaus diffundieren, können bis zur Bodenplatte sedimentieren.

1D- und 2D-Potentiale

Im Gegensatz zu der Gradientenkraft, die bei einer optischen Falle ein dielektrisches Teilchen im Laserfokus hält, ist die Lichtkraft in dieser Arbeit nicht konservativ ($\nabla \times \vec{F}_R \neq 0$), so dass kein 3D-Potential existiert. Folglich lässt sich auch die räumliche Verteilung der Kolloide in der Zelle nicht durch eine Boltzmann-Verteilung beschreiben. Für die Spezialfälle einer 1D-Bewegung entlang der optischen Achse und einer 2D-Bewegung senkrecht dazu lassen sich dennoch Potentiale definieren.

5. Goldkolloide in einem konvergenten Gauß-Strahl

Das 1D-Potential entlang der optischen Achse ist definiert durch

$$U_1(z) = \int_0^z \left[\vec{F}_G + \vec{F}_B + \vec{F}_R(z', r=0) \right] dz' . \quad (5.30)$$

Es ist in Abbildung 5.9 für verschiedene Laserleistungen geplottet.

Für den Fall der kritischen Laserleistung $P_{\text{crit}} = 20.3 \text{ mW}$ beginnt das Potential an der unteren Platte ($z = 0$) mit einer waagerechten Tangente. Potentialkurven höherer Leistungen beginnen mit negativer Steigung. In beiden Fällen übersteigt die Potentialtiefe an der oberen Platte ($z = h$) $100 k_B T$, wodurch es für die Teilchen unmöglich ist, den Potentialtopf entlang der optischen Achse zu verlassen. Potentiale mit einer geringeren Leistung beginnen mit positiver Steigung, so dass die Kolloide einen Potentialberg überwinden müssen um von der unteren Platte nach oben zu kommen. Bei der kleinsten experimentell verwendeten Laserleistung $P = 3.33 \text{ mW}$ liegt das Maximum bei etwa $z = 143 \mu\text{m}$ und übersteigt $30 k_B T$. Die Potentiale an der oberen und unteren Platte sind in diesem Fall etwa gleich groß. In diesem Fall können zwar keine neuen Teilchen nach oben gedrückt werden, aber Kolloide die bereits in der Falle gefangen sind, können diese entlang der z -Achse auch nicht verlassen.

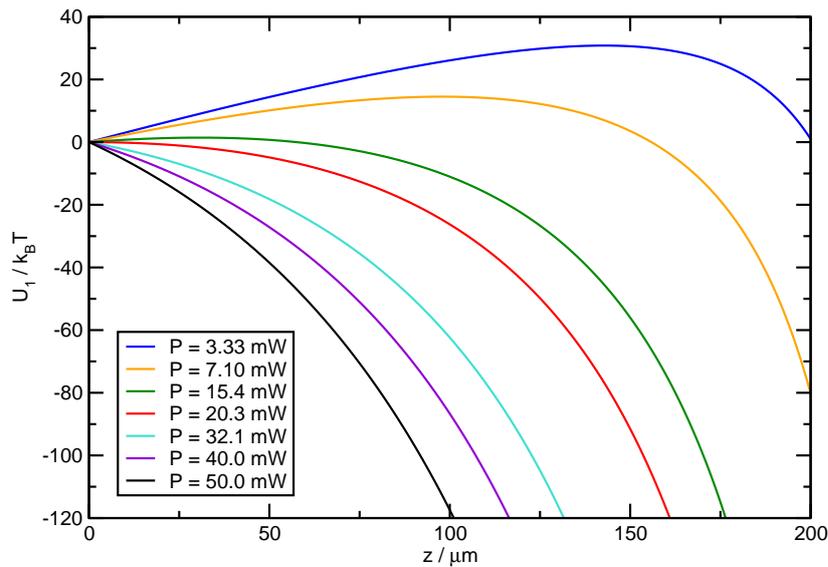


Abbildung 5.9.: Potential für eine 1D-Bewegung entlang der optischen Achse bei verschiedenen Laserleistungen. (Vergleiche Referenz [165]).

Das 2D-Potential für eine Bewegung in der Ebene der unteren oder oberen Platte ist durch

$$U_2(r, z) = - \int_r^\infty I(r', z) \sin \left(\arctan \frac{r'}{h_f - z} \right) dr' \quad (5.31)$$

definiert. Ein derartiges zweidimensionales Potential beschreibt die Kolloide nur entlang der unteren und oberen Platte, wo die Bewegungsrichtung geometrisch eingeschränkt ist. Diese beiden Spezialfälle sind in Abbildung 5.10 für drei verschiedene Laserleistungen dargestellt.

Für hohe Laserleistungen beträgt die Potentialtiefe an der oberen Grenzebene ein Vielfaches der thermischen Energie $k_B T$, so dass die radiale Ausdehnung der an die Platte gedrückten Kolloidwolke nur wenige Mikrometer beträgt. Das Potential bei der geringen Laserleistung $P = 3.33 \text{ mW}$, das entlang der Achse eine unüberwindliche Barriere für die Kolloide darstellt (s. Abb. 5.9), besitzt nur eine Tiefe in der Größenordnung der thermischen Energie und die Bewegung des Teilchens ist somit nicht auf die Ausdehnung des Potentialtopfes beschränkt.

An der unteren Platte ist die laterale Ausdehnung des Potentialtopfes um das Verhältnis der Strahldurchmesser $w(0)/w(h) \approx 6$ größer. Die Potentialtiefe ist folglich um den Faktor $(w(0)/w(h))^2 = (124 \mu\text{m}/20.6 \mu\text{m})^2 \approx 36$ reduziert. Insbesondere für Leistungen die deutlich über der kritischen Laserleistung $P_{\text{crit}} = 20.3 \text{ mW}$ liegen, ist die Tiefe ausreichend um Kolloide im Potentialtopf nach innen zu drücken, wo sie hoch gehoben werden. Dadurch entsteht ein lateraler Konzentrationsgradient, der zusätzlich einen Diffusionsstrom nach innen verursacht.

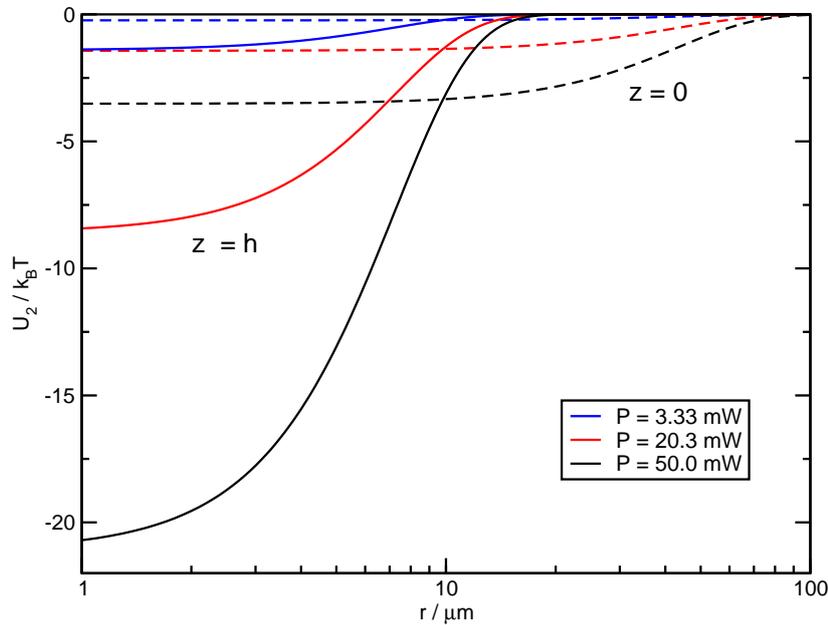


Abbildung 5.10.: Potential für eine 2D-Bewegung senkrecht zur optischen Achse an der oberen ($z = h$, durchgezogene Linien) und unteren ($z = 0$, gestrichelte Linien) Küvettenwand. (Vergleiche Referenz [165]).

5.4.2. Stochastische Bewegung

Eine rein deterministische Beschreibung der Kolloidbewegung (Abschnitt 5.4.1) ist nicht in der Lage das Verhalten der Kolloide in der Küvette vollständig zu beschreiben. Der extern getriebenen Bewegung ist eine ständige Brownsche Bewegung (Random Walk) überlagert. Als direkte Konsequenz können sich auch Teilchen mit gleichen Anfangsbedingungen ganz unterschiedlich verhalten. Eine Beschreibung im Bild einzelner Teilchen ist mit Hilfe der Langevin-Gleichung 5.16 möglich. Abbildung 5.11 zeigt zwei mögliche Trajektorien eines Kolloids mit Anfangspunkt auf dem unteren Glasfenster ($z = 0$) im Abstand $r_0 = 80 \mu\text{m}$ von der optischen Achse. Das eine Teilchen gelangt durch Diffusion in den Laserkegel und wird nach oben gedrückt. Das andere Teilchen entfernt sich weiter von der optischen Achse.

In gleicher Art kann es passieren, dass ein im Laserstrahl gefangenes Teilchen durch eine zufällige Fluktuation die Falle verlässt, oder dass ein Teilchen den Weg zur oberen Küvettenwand findet, obwohl die erforderliche kritische Laserleistung nicht erreicht ist.

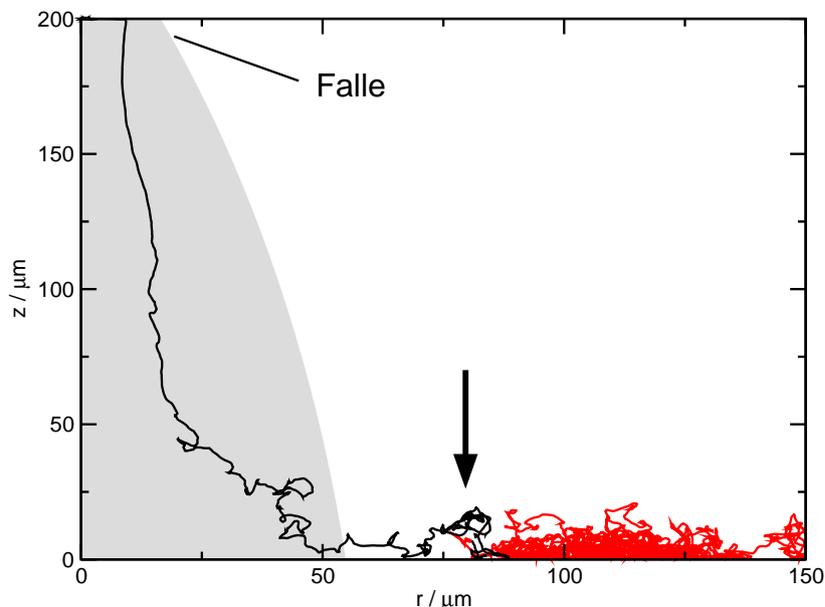


Abbildung 5.11.: Zwei simulierte Trajektorien für ein Kolloid mit Startpunkt an der unteren Küvettenwand ($z = 0$) und Abstand $r_0 = 80 \mu\text{m}$ von der optischen Achse bei einer Laserleistung $P = 100 \text{mW}$. Innerhalb der grau hinterlegten Fläche übersteigt die vertikale Komponente des Strahlungsdrucks die Sedimentationskraft. (Vergleiche Referenz [165]).

Verteilung der Transitzeiten

Die Simulation vieler Trajektorien wie in Abbildung 5.11 erlaubt eine statistische Aussage darüber, ob und wann ein Teilchen mit Anfangsposition $z = 0$ und r die obere Wand der Falle erreicht. Das Ergebnis aus bis zu 10^4 Einzeltrajektorien ist in Abbildung 5.12 als Wahrscheinlichkeit, das Teilchen nach der Zeit t an der oberen Platte zu finden dargestellt. Die Laserleistung bei der Simulation beträgt $P = 100$ mW. Die Kurven können auch als kumulative Verteilungsfunktion der Transitzeit interpretiert werden. Mit zunehmendem Abstand von der optischen Achse verschieben sich die Kurven zu größeren Zeiten und die Verteilung wird breiter. Für Abstände größer als $r = 60$ μm reicht der Strahlungsdruck nicht aus um die Kolloide gegen die Sedimentationskraft anzuheben. Es treten jedoch zwei Mechanismen auf, die die Teilchen zur optischen Achse transportieren. Das ist zum einen der Strahlungsdruck in radialer Richtung, der eine Drift zur optischen Achse als Folge hat und zum anderen die Diffusionsbewegung der Kolloide im Konzentrationsgradienten, der sich anfangend von der optischen Achse nach außen ausbildet. Mit steigendem Abstand steigt aber auch die Wahrscheinlichkeit eines einzelnen Teilchens nach außen zu diffundieren.

Anders als bei der Simulation, in der die Ebene senkrecht zur optischen Achse unendlich ausgedehnt ist, sind die Abmessungen der Zelle im Experiment begrenzt, so dass nach genügend langer Zeit das Kolloid wieder zur optischen Achse gelangen würde und somit alle Kurven mit der Wahrscheinlichkeit $P(r,t) = 1$ enden würden. Die benötigte Zeit ist jedoch so groß, dass die unendlich ausgedehnte Ebene in der Simulation die Situation auf der Zeitskala des Experiments richtig beschreibt.

Trägt man die Simulationsergebnisse nicht für konstante Abstände, sondern für konstante Zeiten auf, erhält man Abbildung 5.13. Die Darstellung ist auf eine Teilchendichte von $n = 1$ μm^{-2} an der unteren Platte normiert und mit dem Abstand r multipliziert, um zu berücksichtigen, dass die Anzahl der Teilchen pro Kreisfläche quadratisch mit dem Abstand ansteigt. Punkte auf der gestrichelten Geraden $n \cdot r$ entsprechen somit der Wahrscheinlichkeit $P(r,t) = 1$. Die Kurven können als Verteilung der ursprünglichen Abstände von der optischen Achse aller Teilchen, die zur Zeit t oben sind, interpretiert werden. Die Gesamtzahl der Teilchen in der Falle und damit die Fläche unter den Kurven steigt mit größer werdender Zeit. Das Maximum der Verteilung verschiebt sich dabei weiter zu größeren Radien. Für kleine Radien werden die Verteilungen asymptotisch durch die Gerade $n \cdot r$ beschrieben, da in diesem Bereich alle Teilchen aus der unteren Ebene nach oben geschoben sind.

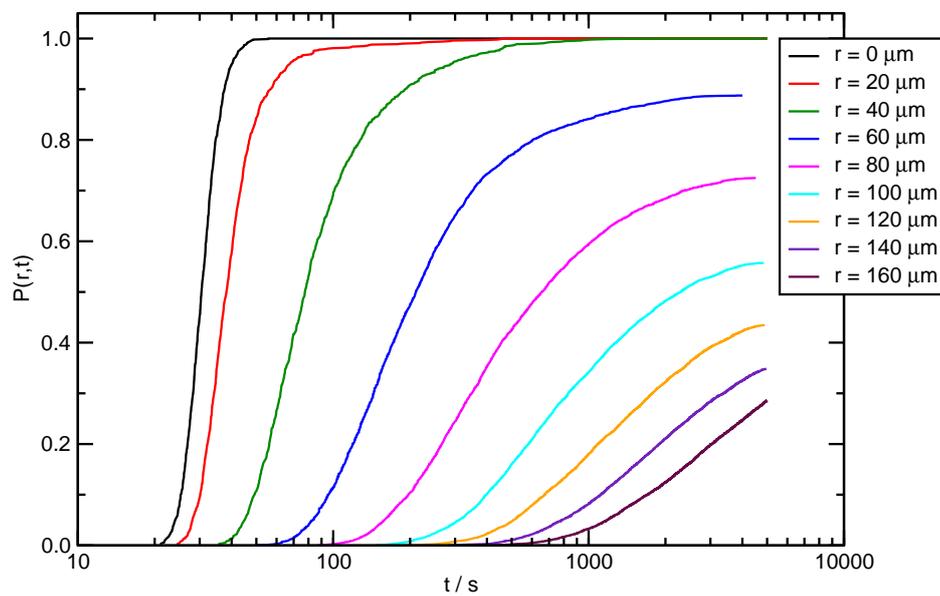


Abbildung 5.12.: Wahrscheinlichkeit ein Kolloid, das zur Zeit $t = 0$ an der unteren Platte mit Abstand r zu optischen Achse startet nach der Zeit t an der oberen Küvettenwand zu finden. Die Laserleistung beträgt 100 mW. Bei der Simulation wurden bis zu 10^4 Trajektorien berechnet.

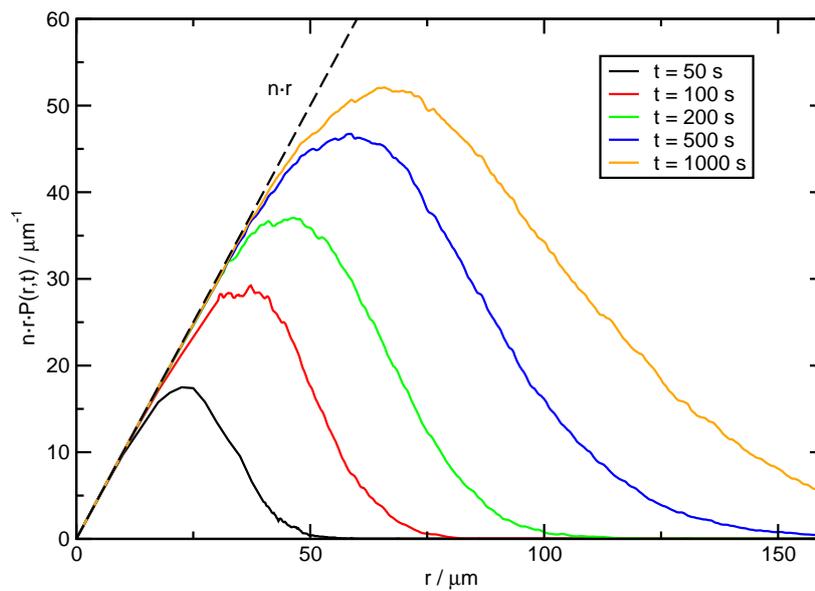


Abbildung 5.13.: Verteilung der Kolloide innerhalb der Falle als Funktion ihrer ursprünglichen Entfernung r von der optischen Achse. Die Kurven sind aus Langevin-Simulationen von jeweils bis zu 10^4 Trajektorien bei einer Laserleistung von 100 mW bestimmt. $P(r,t)$ ist die Wahrscheinlichkeit ein Kolloid mit ursprünglichem Abstand r zur Zeit t in der Falle zu finden. Die Wahrscheinlichkeit ist mit einer Teilchenzahldichte von $n = 1 \mu\text{m}^{-2}$ und dem Abstand r multipliziert. Die gestrichelte Gerade entspricht somit der Wahrscheinlichkeit $P(r,t) = 1$. Die Fläche unter den Kurven ergibt die gesamte Teilchenzahl in der Falle. (Vergleiche Referenz [165]).

Anzahl der Teilchen

Die Gesamtzahl der Teilchen in der Falle $N(t)$ erhält man durch Integration der Verteilungen aus Abbildung 5.13 über den Abstand r :

$$N(t) = \int_0^r n r P(r,t) dr . \quad (5.32)$$

Das Ergebnis ist für Zeiten bis $t = 300\text{s}$ zusammen mit ausgesuchten Mikroskopbildern eines Experiments gleicher Laserleistung in Abbildung 5.14 dargestellt. Die tatsächliche Teilchenzahl ist im Experiment nicht zugänglich, da die beugungsbegrenzte Abbildung im Mikroskop nicht in der Lage ist, Zwischenräume zwischen den Kolloiden aufzulösen. Qualitativ ist der Vergleich von Experiment und Simulation jedoch überzeugend. Nur die Teilchenzahl nach der Zeit $t = 70\text{s}$ scheint deutlich nach unten abzuweichen. Hier spielt möglicherweise der Schatten der vielen Kolloide auf der unteren Platte eine Rolle, der eine effektiv niedrigere Laserleistung zur Folge hat. Diese Beobachtung ist mit der tendenziell zu großen Transitzeit aus Abschnitt 5.4.1 konsistent. Simulationen zu längeren Zeiten finden sich weiter unten in Abbildung 5.17.

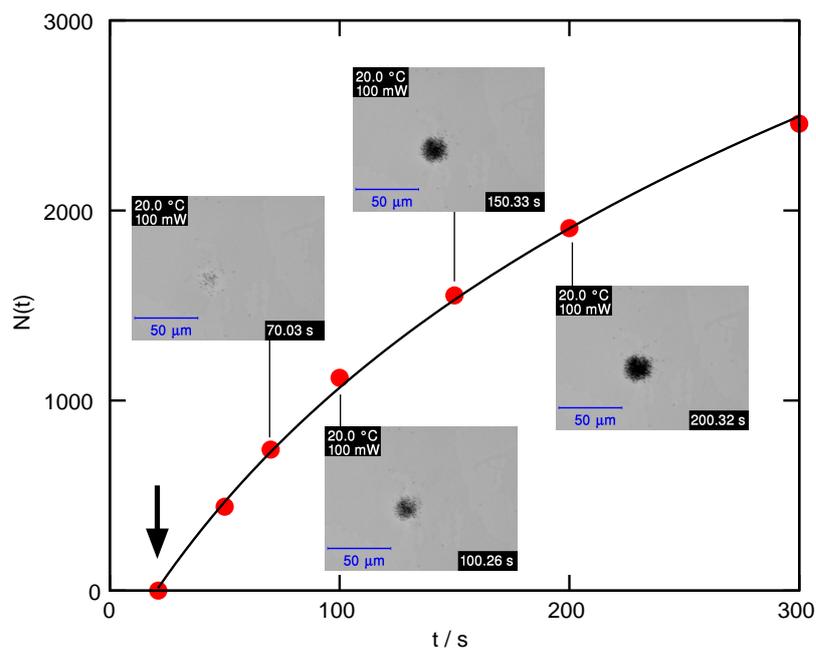


Abbildung 5.14.: Teilchenzahl in der Falle als Funktion der Zeit. Die Punkte entsprechen den Flächen unter den Verteilungskurven aus Abbildung 5.13. Zur Visualisierung des Trends ist an die Datenpunkte eine Logarithmusfunktion angepasst. Zu vier ausgewählten Zeitpunkten sind Mikroskopaufnahmen enthalten. Der Pfeil markiert die Transitzeit. Die Laserleistung in der Simulation und im Experiment beträgt 100 mW.

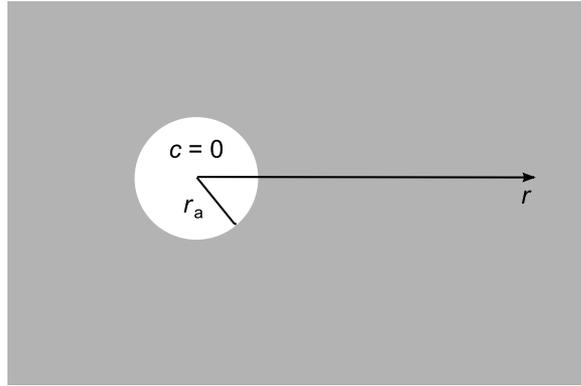


Abbildung 5.15.: Vereinfachtes Modell zur Berechnung der Teilchenzahl an der oberen Küvettenplatte basierend auf der Diffusionsgleichung. Zur Zeit $t = 0$ wird eine Kreisfläche mit Randbedingung $c = 0$ (Teilchensenke) in die unendlich ausgedehnte Bodenfläche mit Anfangskonzentration c_0 gesetzt. Durch Diffusion werden Teilchen in die Kreisfläche transportiert und es bildet sich ein Konzentrationsprofil aus.

Langevin-Simulationen sind hier nur für Zeiten bis etwa $t = 1000$ s sinnvoll, danach nimmt die erforderliche Rechenzeit stark zu, da einerseits eine längere Laborzeit gerechnet werden muss, aber auch viel größere Abstände und damit wesentlich mehr Trajektorien mit berücksichtigt werden müssen. Im Grenzfall langer Zeiten spielen nur noch Teilchen eine Rolle, die Anfangs einen großen Abstand von der optischen Achse hatten und deren Bewegung durch Diffusion getrieben ist. In einem vereinfachenden Modell kann man daher annehmen, dass zur Zeit $t = 0$ die gesamte Bodenfläche mit der Konzentration c_0 besetzt ist und nur ein kleiner Kreisring die Randbedingung $c(r_a, t = 0) = 0$ erfüllen muss, da innerhalb dessen die Kolloide nach oben gedrückt werden. Abbildung 5.15 zeigt eine Skizze des Modells. Die Teilchenzahl in der Falle kann leicht aus dem zeitabhängigen Konzentrationsprofil $c(r, t)$ durch Integration bestimmt werden. Das Konzentrationsprofil erhält man aus der Diffusionsgleichung in Zylinderkoordinaten:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right). \quad (5.33)$$

Eine analytische Lösung des Randwertproblems findet man in der Literatur [175, 176]:

$$c(r, t) = \frac{c_0 \ln(r/r_a)}{\ln(r_b/r_a)} + \pi c_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(r_a \alpha_n) U_0(r_a \alpha_n)}{J_0(r_a \alpha_n) + J_0(r_b \alpha_n)} \exp(-D \alpha_n^2 t) - \pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_0 J_0^2(r_a \alpha_n) U_0(r_a \alpha_n)}{J_0^2(r_a \alpha_n) - J_0^2(r_b \alpha_n)} \exp(-D \alpha_n^2 t), \quad (5.34)$$

mit der Abkürzung

$$U_0(r \alpha_n) = J_0(r \alpha_n) Y_0(r_b \alpha_n) - J_0(r_b \alpha_n) Y_0(r \alpha_n). \quad (5.35)$$

5. Goldkolloide in einem konvergenten Gauß-Strahl

J_0 und Y_0 sind die Bessel-Funktionen erster und zweiter Gattung. Die α_n sind durch die positiven Nullstellen von $U_0(r_a \alpha_n)$ definiert. r_b definiert den äußeren Rand des Problems und muss auf einen Wert $r_b \gg r_a$ gesetzt werden.

Wegen der langsamen Konvergenz der unendlichen Reihe von Bessel-Funktionen und dem damit verbundenen numerischen Aufwand wird hier eine numerische Lösung der Differentialgleichung 5.33 verwendet. Der Diffusionskoeffizient wird aus der Stokes-Einstein-Beziehung,

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R} = 1.71 \times 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}, \quad (5.36)$$

berechnet. Der Radius des Kreisrings wird auf $r_a = 50 \mu\text{m}$ gesetzt. Abbildung 5.16 zeigt die Lösung des Problems für vier verschiedene Zeiten. Dabei schiebt sich der Einfluss des Konzentrationsprofils immer weiter nach außen. Gleichzeitig nimmt die Fläche unter der Kurve immer weiter ab und damit die Teilchenzahl in der Falle zu. In Abbildung 5.17 ist die Lösung des Modells als gestrichelte Linie zusätzlich zu den Langevin-Simulationen eingezeichnet. Bei kurzen Zeiten treten deutliche Unterschiede zwischen beiden Kurven auf. Hier ist die ortsabhängige Strahlungskraft, sowie der Transport an die obere Küvettenwand wichtig. Für hohe Zeiten, ab etwa $t = 500 \text{s}$ sind die beiden Kurven gerade um die Transitzeit eines Teilchens mit Anfangsabstand $r = 50 \mu\text{m}$ ($\tau = 40 \text{s}$) gegeneinander verschoben. Im Limes langer Zeiten erhält man näherungsweise eine lineare Zunahme der Teilchenzahl, da sowohl die Teilchenzahl als auch die Diffusionszeit quadratisch mit dem Abstand zur optischen Achse zunehmen.

Begrenzt man durch einen äußeren Rand des Diffusionsmodells die zugängliche Fläche auf den Wert A , so kann man eine mittlere Zeit τ_{fpt} (first-passage time) definieren, die ein Kolloid benötigt um mit Abstand r den inneren Kreis zu erreichen [177]:

$$\tau_{\text{fpt}} = \frac{A}{2 \pi D} \log \frac{R}{r_a}. \quad (5.37)$$

Im Fall einer unendlich ausgedehnten Geometrie divergiert diese Zeit.

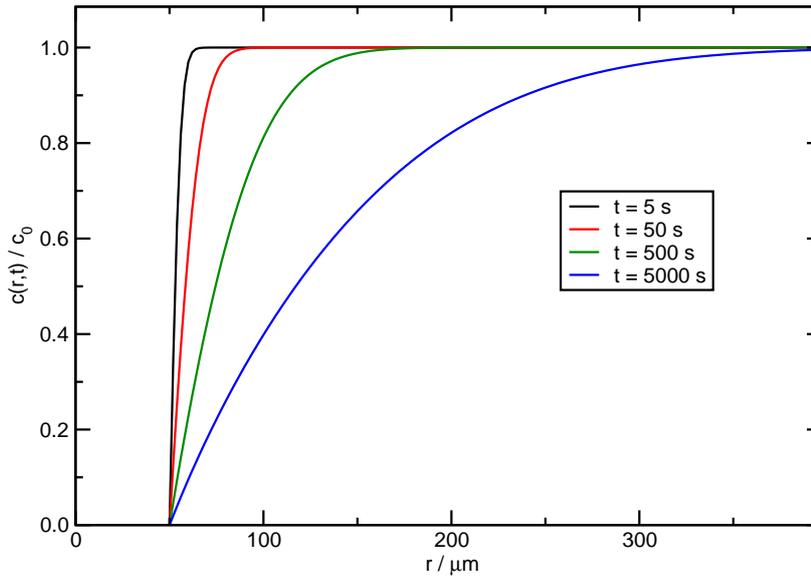


Abbildung 5.16.: Konzentrationsprofil $c(r,t)$ am Boden der Küvette als Lösung der Diffusionsgleichung für das Modell aus Abbildung 5.15. Details siehe Text.

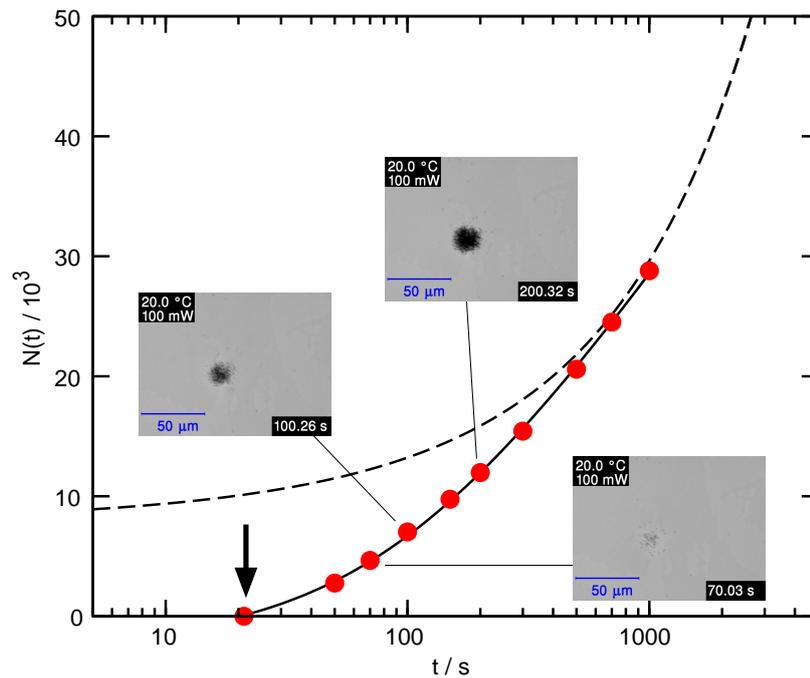


Abbildung 5.17.: Teilchenzahl in der Falle als Funktion der Zeit in halblogarithmischer Auftragung. Die Datenpunkte und die daran angepasste Linie ist identisch zu denen aus Abbildung 5.14. Die gestrichelte Linie ist die Lösung eines vereinfachten Diffusionsmodells und beschreibt den Grenzfall langer Zeiten (siehe Text). (Vergleiche Referenz [165]).

5.4.3. Teilchenverlust der Falle

Wird die Laserleistung, nach dem Hochdrücken einiger Kolloide, von hoher Leistung auf Werte unter der kritischen Leistung $P_{\text{crit}} = 20.3 \text{ mW}$ reduziert, können keine neuen Teilchen von unten in die Falle transportiert werden. Knapp unter der kritischen Leistung reicht die Potentialtiefe entlang der z -Achse und in radialer Richtung unterhalb der oberen Küvettenwand aus, um alle Teilchen in der Falle zu halten (Abb. 5.9 und 5.10). Bei weiterer Reduzierung der Laserleistung sinkt die radiale Strahlungskraft soweit, dass Teilchen die Falle seitlich verlassen und an den Linien der kritischen Strahlungskraft aus Abbildung 5.8 vorbei nach unten fallen. In Abbildung 5.18 ist, farblich kodiert, die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Goldkolloids bei der Laserleistung 3.33 mW in der Falle gezeigt. Die Daten stammen aus einer numerischen Simulation der Langevin Gleichung (Gl. 5.16) von über 10^4 Einzeltrajektorien mit einer gerechneten Laborzeit von jeweils 500 s . Nahe der optischen Achse sind die Teilchen vertikal immer noch gefangen und auf einen schmalen Bereich an der oberen Platte begrenzt. In radialer Richtung ist das 2D-Potential nur $0.23 k_B$ tief und damit nicht in der Lage die Kolloide im Laserstrahl zu halten. Gelangen die Teilchen in den Bereich rechts von der fast vertikalen Linie bei $r \approx 10 \mu\text{m}$, übersteigt die Sedimentationskraft die Strahlungskraft und die Teilchen fallen nach unten. Einige Teilchen gelangen durch Diffusion wieder in den Bereich links von der Linie, wo die Strahlungskraft überwiegt und die Teilchen erneut nach oben drückt. Die Mehrzahl der Teilchen entkommt der Falle jedoch und entfernt sich weiter von der optischen Achse.

Abbildung 5.19 zeigt den Verlust von Teilchen aus der optischen Falle bei vier verschiedenen Laserleistungen. Die Daten stammen aus Langevin-Simulationen ähnlich zu denen, die für Abbildung 5.18 verwendet wurden. Als Kriterium, die Falle verlassen zu haben, wird aus praktischen Gründen eine kritische Höhe $z_{\text{crit}} = 160 \mu\text{m}$ festgesetzt, unterhalb derer es für die Kolloide praktisch unmöglich ist, durch Diffusion zurück in die Falle zu gelangen. Im Langzeitlimit zeigt die Teilchenzahl eine exponentielle Abnahme,

$$\frac{N(t)}{N_0} \sim \exp(-\Gamma \cdot t), \quad (5.38)$$

mit der Verlustrate Γ (Tabelle 5.2). Bei kurzen Zeiten weichen die Kurven von dem exponentiellen Verhalten ab. Der wesentliche Mechanismus hierbei ist die Diffusionszeit, die die Teilchen benötigen um in den Bereich der Sedimentation zu kommen und auf z_{crit} zu fallen. Eine analytische Beschreibung dieses Prozesses ist schwierig. In [122] findet man die mittlere Diffusionszeit, die ein Teilchen benötigt um eine Kreisscheibe zu verlassen. Allerdings sind dabei der Effekte des Strahlungsdrucks nicht berücksichtigt. Mit Strahlungskraft ist das Problem ähnlich zu dem Kramerschen Verlustproblem [178–180], das die mittlere Zeit berechnet, die ein Teilchen benötigt, um durch Diffusion einen Potentialtopf zu verlassen, der sich für den dreidimensionalen Fall der Strahlungskraft jedoch nicht definieren lässt.

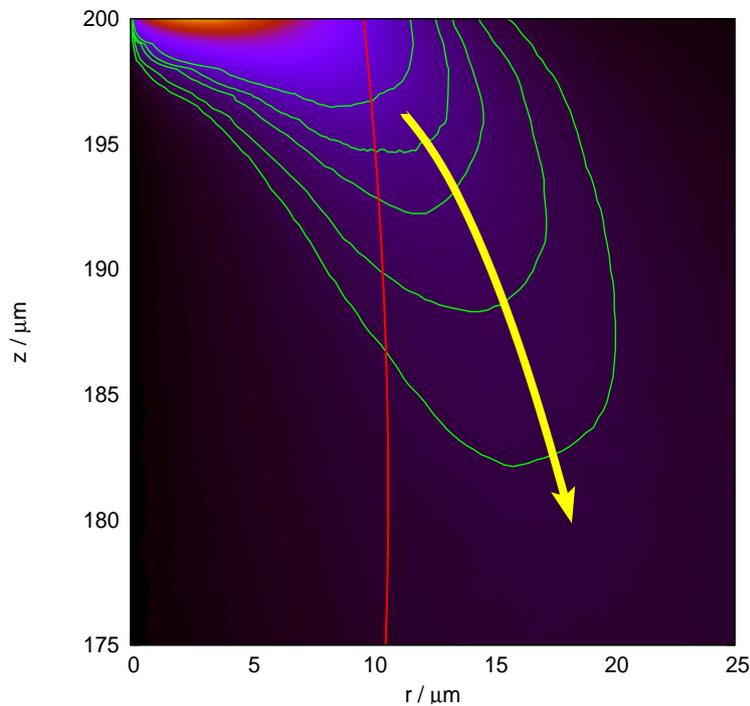


Abbildung 5.18.: Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Goldkolloide in der optischen Falle bei der geringen Laserleistung $P = 3.33 \text{ mW}$. Die Farbe kodiert die Wahrscheinlichkeitsdichte, die an der oberen Deckglasplatte, nahe der optischen Achse groß ist ($z = 200 \mu\text{m}$ und $r < 10 \mu\text{m}$). Die grünen Linien zeigen Flächen gleicher Wahrscheinlichkeitsdichte. Der Pfeil markiert den Weg, über den die meisten Teilchen verloren gehen. Auf der roten Kurve bei $r \approx 10 \mu\text{m}$ kompensiert der vertikale Strahlungsdruck die Sedimentation der Kolloide. (Vergleiche Referenz [165]).

Tabelle 5.2.: Verlustraten der optischen Falle in Abhängigkeit von der Laserleistung.

P/mW	$\Gamma/10^{-3} \text{ s}^{-1}$
1.15	21
3.33	8.0
5.0	4.7
7.1	2.8

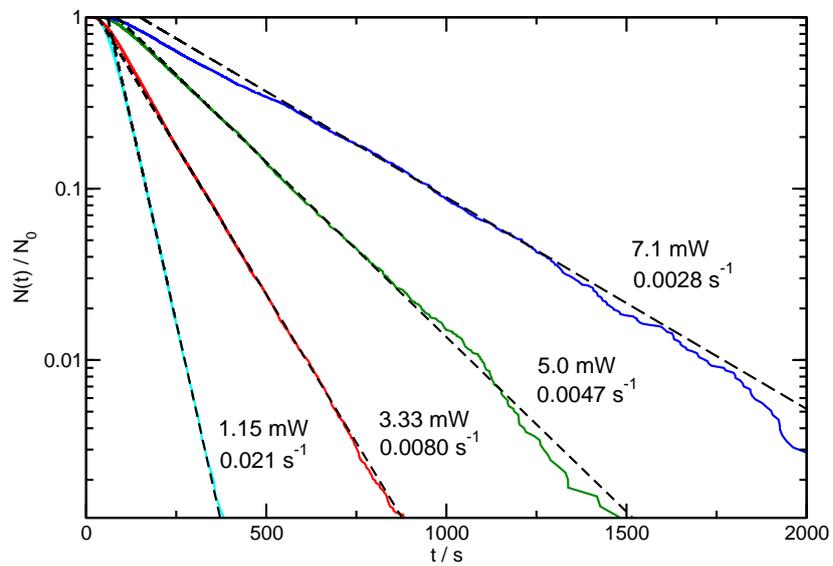


Abbildung 5.19.: Verlustrate von Teilchen aus der Falle für verschiedene Laserleistungen. Die Verlustraten sind durch eine exponentielle Anpassung an die simulierten Teilchenzahlen (gestrichelte Linien) im Grenzfall langer Zeiten bestimmt. (Vergleiche Referenz [165]).

5.4.4. Durchmesser der Kolloidwolke

Mit steigender Anzahl an Kolloiden in der Falle nimmt die Einfluss der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zu und der osmotische Druck in der Kolloidwolke steigt. Eine direkte Konsequenz davon ist ein Anstieg des Diffusionskoeffizienten [170] und eine Vergrößerung der Kolloidwolke und damit auch eine Erhöhung der Verlustrate. Der Durchmesser d der Kolloidwolke hängt dabei in komplexer Weise von der Laserleistung und der Teilchenkonzentration in der Falle ab und damit von deren Vorgeschichte.

Bei Variation der Laserleistung beobachtet man ein unterschiedliches Verhalten der Kolloidwolke je nachdem, ob die Laserleistung während der Messung zu- oder abnimmt. In Abbildung 5.20 sind für einen Strahldurchmesser von $20.6\ \mu\text{m}$ drei unterschiedliche Szenarien gezeigt. Eines nach Einschalten einer konstanten Laserleistung, eines mit abnehmender Laserleistung und eines, bei dem die Laserleistung langsam ab- und anschließend wieder zunimmt. Die Messung mit konstanter Laserleistung ist nur oberhalb der kritischen Laserleistung möglich. Die Datenpunkte (a) in Abbildung 5.20 zeigen Durchmesser der Teilchenwolke nach Einschalten der Laserstrahlung mit einer Wartezeit von 200 s nach Erscheinen des ersten Kolloids an der oberen Platte. Mit steigender Laserleistung nimmt die Größe der Teilchenwolke durch die anwachsende Zahl der Kolloide an der oberen Glasplatte zu. Der Einfluss des osmotischen Drucks übersteigt dabei den der ebenfalls größer werdenden radialen Kraftkomponente. Bei entsprechend hoher Leistung entspricht der Durchmesser dem Strahldurchmesser des Lasers. Pfad (b) beginnt bei einer Leistung von 50 mW mit einer anschließenden schnellen stufenweisen Abnahme der Laserleistung. Bereits der zweite Datenpunkt ist unterhalb der kritischen Laserleistung, unterhalb der die Teilchenzahl nicht größer werden kann. Hier nimmt mit kleiner werdender Leistung der Durchmesser der Kolloidwolke zu, da die radiale Kraftkomponente durch den Strahlungsdruck immer schwächer wird und gegen die Diffusionsbewegung der Teilchen ankämpfen muss. Die Wartezeit im Experiment war dabei mit 50 s so gering, dass kaum ein Verlust von Teilchen auftreten konnte. Die Größenänderung der Kolloidwolke ist in diesem Bereich reversibel und geht bei anschließender Erhöhung auf den ursprünglichen Wert zurück. Um die Zeitdauer einer Messung gering zu halten, wurden die Datenpunkte in mehreren Einzelmessungen bestimmt. Bei längeren Verweilzeiten unterhalb der kritischen Laserleistung nimmt der Durchmesser wieder ab (Messung c), weil immer mehr Kolloide durch Diffusion dem Bereich der Laserstrahlung entkommen und somit die Teilchenzahl und der osmotische Druck abnimmt. Die Wartezeit zwischen den Datenpunkten beträgt hier 200 s. Bei anschließender Erhöhung der Leistung nimmt der Durchmesser bis zum Erreichen der kritischen Laserleistung weiter ab. Dies liegt an der weiter sinkenden Teilchenzahl und an dem größer werdenden radialen Strahlungsdruck. Bei Erreichen der kritischen Laserleistung nimmt der Durchmesser aufgrund der steigenden Teilchenzahl wieder deutlich zu. Bei geschickter Variation der Laserleistung kann auf diese Weise eine Hystereseschleife durchlaufen werden. Abbildung 5.21 zeigt Mikroskopbilder zu der Messung (c) aus Abbildung 5.20.

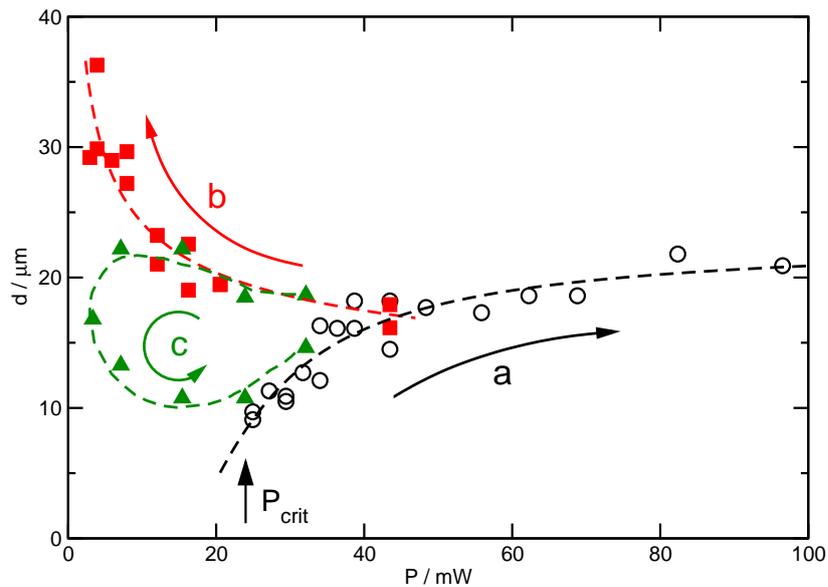


Abbildung 5.20.: Durchmesser der Kolloidwolke in Abhängigkeit von der Laserleistung. Die Kreise (a) stellen die Datenpunkte dar, die einige Zeit nach Einschalten der Laserleistung ermittelt sind. Die Datenpunkte der Quadrate (b) sind bei einer schnellen Absenkung der Laserleistung aufgenommen. Die Dreiecke (c) zeigen ein Hystereseverhalten, das bei langsamem Absenken und anschließendem Erhöhen der Laserleistung beobachtet wird. Voraussetzung für Auftreten der Hysterese sind lange Verweilzeiten bei den geringeren Laserleistungen. Die gestrichelten Linien dienen der besseren Anschaulichkeit. (Vergleiche Referenz [165]).

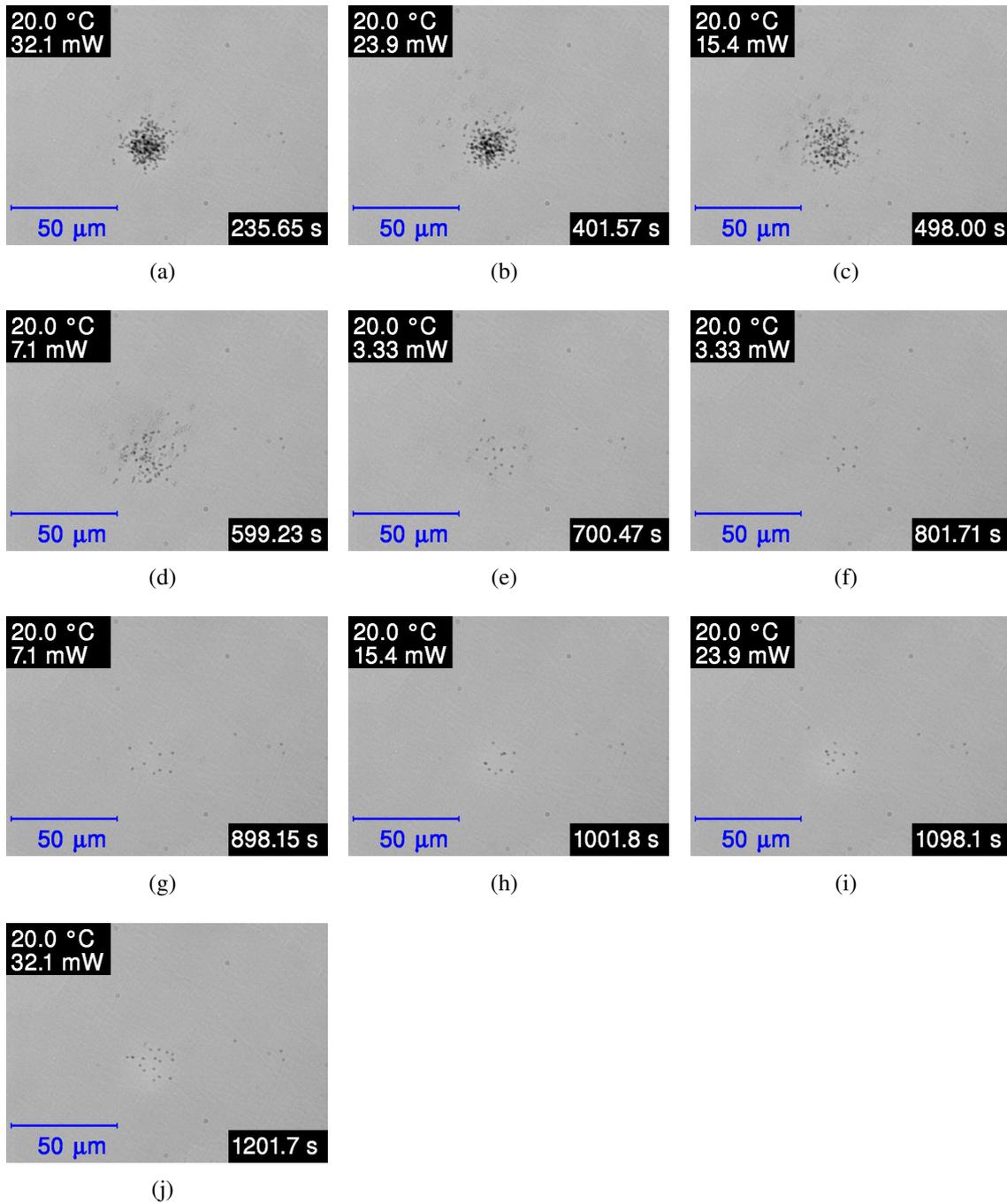


Abbildung 5.21.: Mikroskopbilder zu der Hysteresekurve aus Abbildung 5.20.

Einfluss von Wechselwirkungen Unter Annahme einer Harte-Kugel-Wechselwirkung zwischen den Teilchen und bei Vernachlässigung von Wandeffekten ist der Massendiffusionskoeffizient bei geringen Volumenbrüchen ϕ nach Batchelor [119] durch die Beziehung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} (1 + 1.45\phi) \quad (5.39)$$

gegeben. Im Gegensatz dazu nimmt der Selbstdiffusionskoeffizient D_{tr} der Teilchen ab [170]:

$$D_{tr} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} (1 - 1.83\phi) . \quad (5.40)$$

Bei allen Messungen konnte, obwohl starke Temperaturgradienten in unmittelbarer Umgebung der Kolloid auftreten (siehe Abschnitt 5.4.6), kein Hinweis auf eine Wechselwirkung der Teilchen durch Soret-Effekt beobachtet werden. Wahrscheinlich wird der Temperaturgradient entlang der Kolloidoberfläche auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Gold kurzgeschlossen, so dass sich keine thermophoretische Strömung [181] ausbilden kann. Es konnte auch kein Einfluss lichtinduzierter Wechselwirkung zwischen den Teilchen festgestellt werden, da die entsprechenden Wechselwirkungspotentiale deutlich kleiner als die thermische Energie der Teilchen sind [160].

5.4.5. Manipulation der Kolloidwolke

Goldkolloide, die durch den Laserstrahl an dem oberen Küvettenfenster gefangen sind, können beliebig in der Ebene des Fenster verschoben werden, indem die Position des Laserfokus durch die Ablenkspiegel langsam verschoben wird. Dabei muss die Verschiebung so langsam erfolgen, dass Stokes-Reibung der Kolloide durch die Verschiebegeschwindigkeit $\vec{v}_0(t)$ geringer ist als der radiale Anteil der Strahlungskraft. Andernfalls sind die Teilchen nicht in der Lage der Verschiebung zu folgen. Sind nur wenige Teilchen in der Falle ist die hydrodynamische Kopplung zwischen den Teilchen vernachlässigbar. Die Verschiebung wird in diesem Fall durch die Langevin-Gleichung (Gl. 5.16) vollständig berücksichtigt, wenn die Position des Laserfokus zeitlich verändert wird. In Gl. 5.13 muss somit eine orts- und zeitabhängige Intensität verwendet werden:

$$I(|\vec{r} - \vec{r}_0(t)|, z) . \quad (5.41)$$

Abbildung 5.22 zeigt die Amplitude einer Kolloidverschiebung als Antwort einer sinusförmigen Verschiebung der optischen Falle in der Ebene der oberen Küvettenwand bei verschiedenen Frequenzen ν und der konstanten Amplitude von $32 \mu\text{m}$. Zusammen mit den experimentellen Daten sind simulierte Amplituden, basierend auf der Langevin-Gleichung, abgebildet, die mit den Parametern des Experiments (Leistung, Frequenz, Strahldurchmesser) gerechnet sind. In der Bilderserie darüber sind Mikroskopbilder für eine niedrige Verschiebefrequenz gezeigt, bei der die Teilchen der Verschiebung folgen. Bei höheren Frequenzen

nimmt mit der Geschwindigkeit auch die Stokes-Reibung der Teilchen zu. Da die radiale Komponente des Strahlungsdrucks unabhängig von der Frequenz gleich bleibt, können die Teilchen dem Laserstrahl nicht mehr folgen und die Amplitude der Teilchenverschiebung nimmt ab. Die Teilchenkonzentration ist in diesem Experiment bewusst so weit verdünnt, dass hydrodynamische Wechselwirkungen vernachlässigbar sind. Die experimentellen Werte werden durch Langevin-Simulationen korrekt beschrieben.

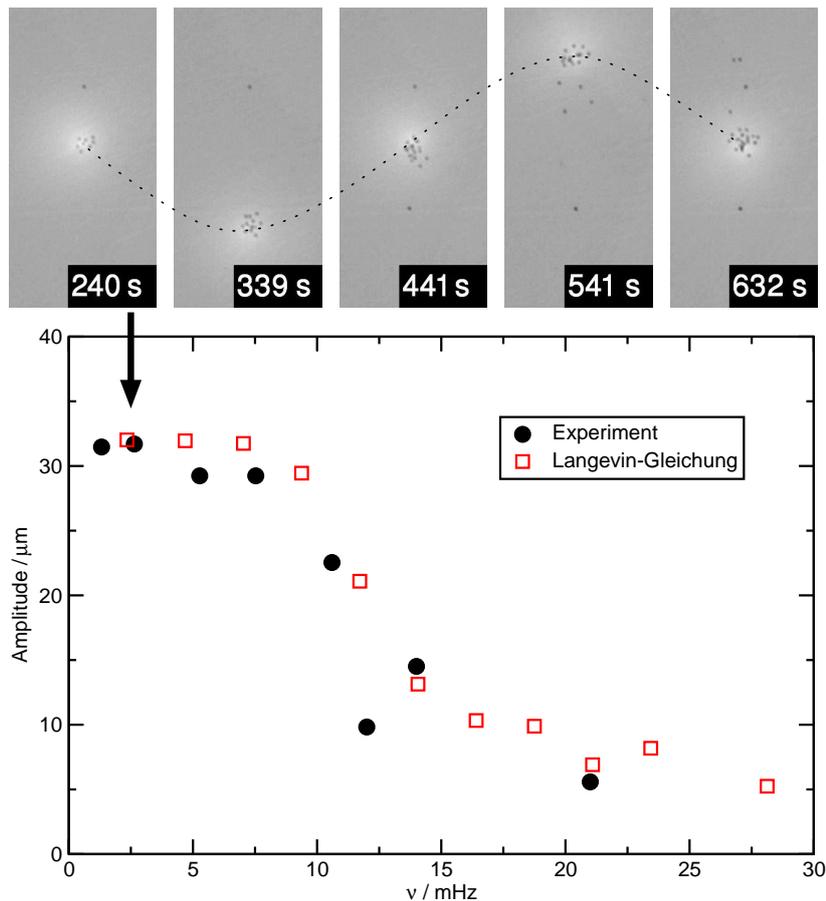


Abbildung 5.22.: Sinusförmige Verschiebung der optischen Falle in der Ebene der oberen Deckplatte mit einer Amplitude von $32 \mu\text{m}$ und einer Laserleistung von 50 mW . Oben in der Abbildung sind Mikroskopbilder der Verschiebung innerhalb einer Periode ($\nu = 2.6 \text{ mHz}$) dargestellt. Als heller Fleck in den Bildern ist die Position des Laserstrahls zu erkennen. Einige Teilchen sind an der Saphirplatte immobilisiert und zeigen keine Bewegung. Unten ist die Amplitude der Kolloidverschiebung gegen die Verschiebungsfrequenz aufgetragen. Bei hoher Frequenz können die Teilchen der Bewegung des Laserstrahls nicht mehr folgen. Zum Vergleich sind neben den experimentellen Werten Ergebnisse aus Langevin-Simulationen eingezeichnet. (Vergleiche Referenz [165]).

5. Goldkolloide in einem konvergenten Gauß-Strahl

Bei sehr schnellem Schalten der Laserposition zwischen verschiedenen Positionen lassen sich mehrere Fallen gleichzeitig realisieren. In Abbildung 5.23(a) sind zwei Teilchenwolken zu sehen, die gleichzeitig nach oben gedrückt wurden. Bei kontinuierlicher Bewegung der Laserposition lassen sich die Goldkolloide auch in beliebigen Strukturen festhalten. In Abbildung 5.23(b) ist das für den Fall eines Kreises gezeigt.

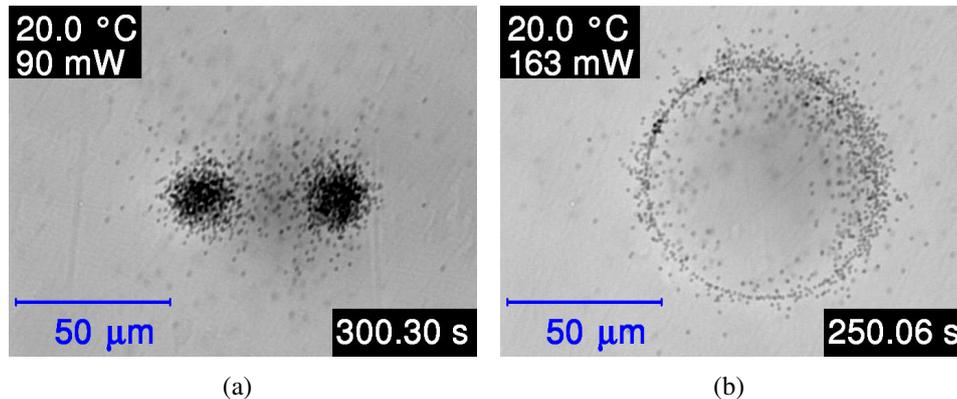


Abbildung 5.23.: Durch schnelle Bewegung des Laserstrahls lassen sich die Goldteilchen innerhalb verschiedener planarer Strukturen anordnen. Im linken Bild wird der Laserstrahl zwischen zwei Positionen geschaltet. (Strahldurchmesser $20.6 \mu\text{m}$, Frequenz 20 Hz). Im rechten Bild wird der Laserspot mit konstanter Winkelgeschwindigkeit auf einer Kreisbahn bewegt. (Strahldurchmesser $5.2 \mu\text{m}$, Frequenz 100 Hz).

Eine weitere Möglichkeit mehrere Fallen zu realisieren besteht darin, zuerst Kolloide in einer Falle zu sammeln, und dann die Teilchenwolke in mehrere Teilwolken zu trennen, die dann durch zeitliches Multiplexen unabhängig voneinander manipuliert werden können. In Abbildung 5.24 ist das für den Fall von zwei Fallen gezeigt. Eine Kolloidwolke wird in zwei Teilwolken gespalten, die auseinander bewegt und später wieder zusammengeführt werden.

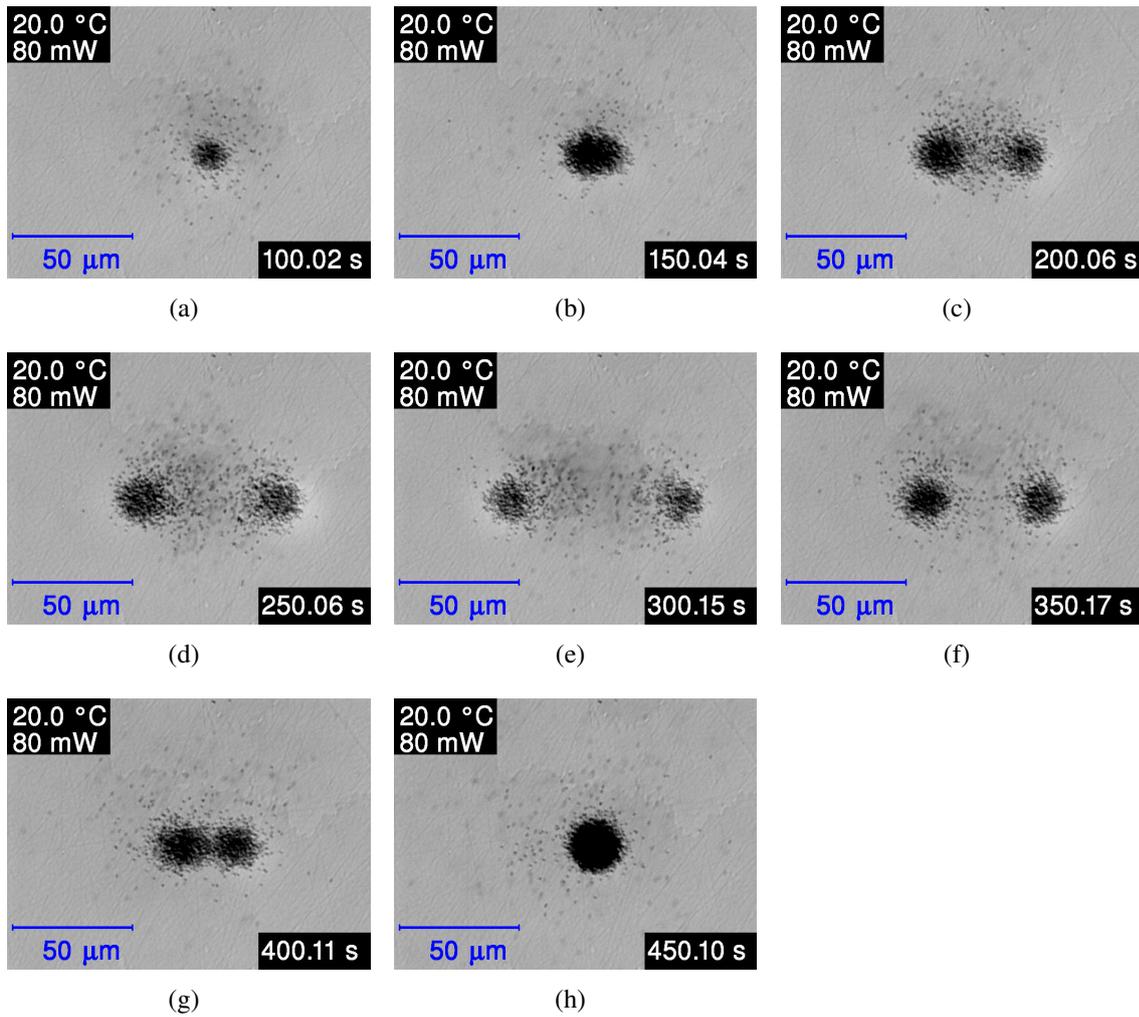


Abbildung 5.24.: Zerlegung einer Teilchenwolke in zwei Teilwolken und anschließende Wiedervereinigung durch die Verschiebung zweier Laserpositionen. Die Abbildung von zwei Strahlen wird durch schnelles Schalten zwischen zwei Positionen der Ablenkspiegel erreicht.

5.4.6. Auswirkung der Temperaturerhöhung

Die Goldkolloide sind wegen der Absorption des Laserlichts auch eine Wärmequelle. Bei konstanter Wärmeleistung \dot{Q} ist das stationäre Temperaturfeld eines Kolloids durch die Feldgleichung,

$$\nabla^2(T - T_0) = -\frac{\dot{Q}}{\kappa}, \quad (5.42)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit κ des Wassers und der Temperatur T_0 am Rand der Messzelle gegeben. Falls sich das Teilchen weit weg von allen Grenzflächen befindet, bildet sich

5. Goldkolloide in einem konvergenten Gauß-Strahl

außerhalb des Kolloids ein kugelsymmetrisches Temperaturfeld:

$$T - T_0 = \frac{1}{4\pi\kappa} \frac{\dot{Q}}{|\vec{r}|}. \quad (5.43)$$

Das Volumen des Kolloids kann als isotherm angenommen werden, weil die Wärmeleitfähigkeit von Gold sehr viel größer als die von Wasser ist. In Abbildung 5.25 ist das Temperaturprofil eines geheizten Goldkolloids in Wasser gezeigt. Die Heizleistung wurde so gewählt, dass sich eine Erhöhung der Oberflächentemperatur um $T - T_0 = 1$ K einstellt. Das ist bei einer Laserintensität von $I = 1.92 \times 10^7 \text{ W/m}^2$ der Fall.

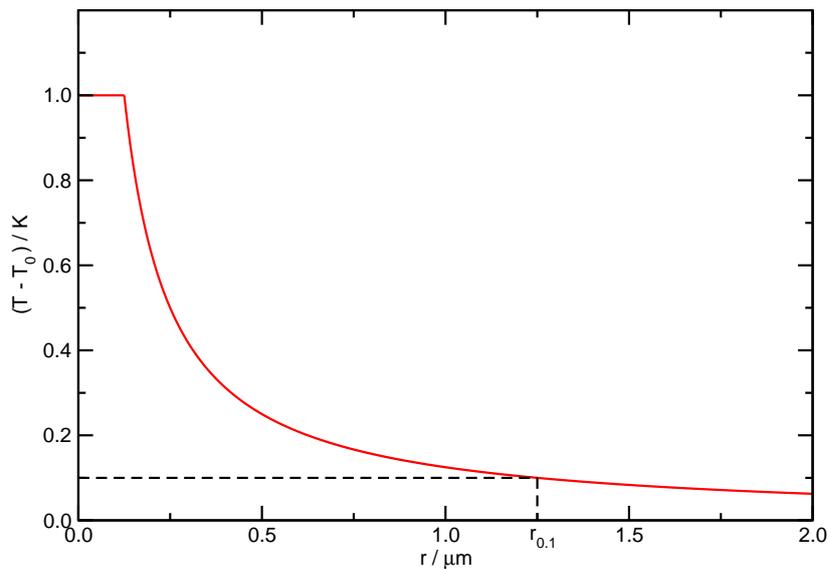


Abbildung 5.25.: Temperaturprofil eines geheizten Goldkolloids in Wasser. Die Heizleistung wurde so gewählt, dass sich eine Erhöhung der Oberflächentemperatur um 1 K einstellt. Bei einem Kolloid mit 250 nm Durchmesser ist bereits in $1.25 \mu\text{m}$ Entfernung vom Zentrum die Temperaturerhöhung auf 10% abgefallen.

Bereits in der Entfernung $r_{0.1} = 1.25 \mu\text{m}$ vom Zentrum ist die Temperaturerhöhung auf 10% der Oberflächentemperatur abgefallen. Auf dieser Längenskala ergibt sich in Wasser eine thermische Relaxationszeit

$$\tau_{\text{th}} = \frac{r_{0.1}^2}{D_{\text{th}} \pi^2} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ s}. \quad (5.44)$$

Im Vergleich dazu beträgt die Driftgeschwindigkeit des Kolloids bei gleicher Intensität $v_{\text{d}} = 2.9 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$. Das Temperaturfeld des Kolloids bewegt sich somit mit der Driftbewegung mit und stellt sich praktisch instantan ein. Eine weitere Konsequenz der schnellen thermischen Relaxation ist die Tatsache, dass Konvektion im Vergleich zur Wärmeleitung auf der Längenskala des Temperaturfeldes keine Rolle spielen kann [182, 183].

In der Nähe der oberen Saphirwand ist die Situation komplizierter, insbesondere wegen der schlecht definierten Ankopplung an die thermostatisierte Halterung. Unter Annahme einer unendlichen Wärmeleitfähigkeit des Saphirs ist das Temperaturfeld äquivalent zu dem elektrischen Potential einer geladenen Kugel vor einer Metallplatte. In diesem Fall erhält man im Fernfeld ein Dipolfeld,

$$T - T_0 = -\frac{1}{4\pi\kappa} \dot{Q} \delta z \frac{\cos\theta}{|\vec{r}|^2}, \quad (5.45)$$

wobei δz der Abstand des Kolloids von der Wand und θ der Polarwinkel eines dreidimensionalen Koordinatensystems mit Ursprung an der Stelle der senkrechten Projektion des Kolloids auf die Wand ist. Zur Veranschaulichung ist die Situation in Abbildung 5.26 dargestellt.

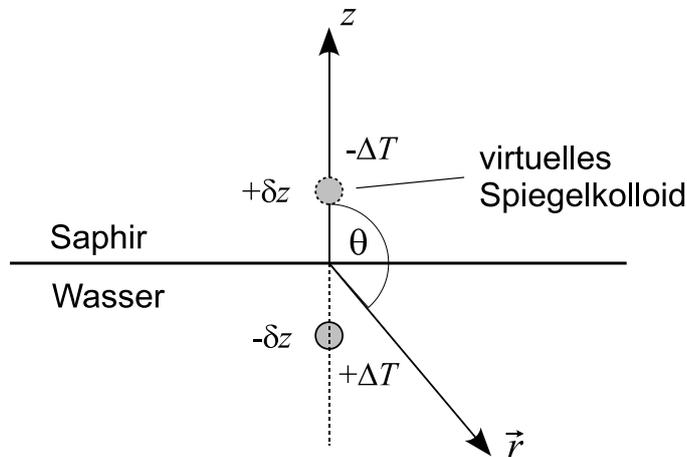


Abbildung 5.26.: Virtuelles Spiegelkolloid mit um $-\Delta T$ erniedrigter Oberflächentemperatur. Das Temperaturfeld eines Kolloids mit Abstand δz von der Saphirwand kann unter Annahme einer unendlichen Wärmeleitfähigkeit des Saphirs im Fernfeld durch ein Dipolfeld beschrieben werden. Die Beschreibung ist äquivalent zu dem elektrostatischen Problem eines geladenen Teilchens vor einer Metallplatte.

Bei einer höheren Anzahl von Kolloiden ergibt sich das Temperaturfeld durch Superposition der Einzelfelder. Wegen der Richtungsabhängigkeit des Dipolfelds ist davon auszugehen, dass sich die Kolloide unterhalb der oberen Küvettenwand in ihrer Oberflächentemperatur kaum beeinflussen. Ersetzt man das Saphir durch Quarzglas, das eine ähnliche Wärmeleitfähigkeit wie Wasser besitzt (Tabelle 5.3), ändert sich das grundlegend und die Oberflächentemperatur steigt im Vergleich zu isolierten Teilchen deutlich an. Im Experiment wurde bei Verwendung eines Quarzdeckglases ein thermisch induzierter Verlust der Oberflächenstabilisierung beobachtet, was zu einer Anlagerung immobilisierter Kolloide an der Platte führte.

5. Goldkolloide in einem konvergenten Gauß-Strahl

Abbildung 5.27 zeigt eine Bilderserie einer Messung mit Quarzplatte. Bis zu Teilbild 5.27(d) ist die Messung praktisch nicht von einer Messung mit Saphirplatte zu unterscheiden. Zur Zeit von Bild 5.27(e) bilden sich durch die Temperaturerhöhung erste immobilisierte Aggregate an der Glasplatte, die dann bis zu Bild 5.27(h) weiter wachsen, indem sich neue Kolloide an deren Rand anlagern und zu einem großen Aggregat verschmelzen (5.27(g), 5.27(h)). Bei weiter steigender Kolloidzahl im Aggregat wird die Temperatur so hoch, dass das Aggregat in mehrere Stücke zerbricht, die sich explosionsartig einige Mikrometer auseinander bewegen (5.27(i)).

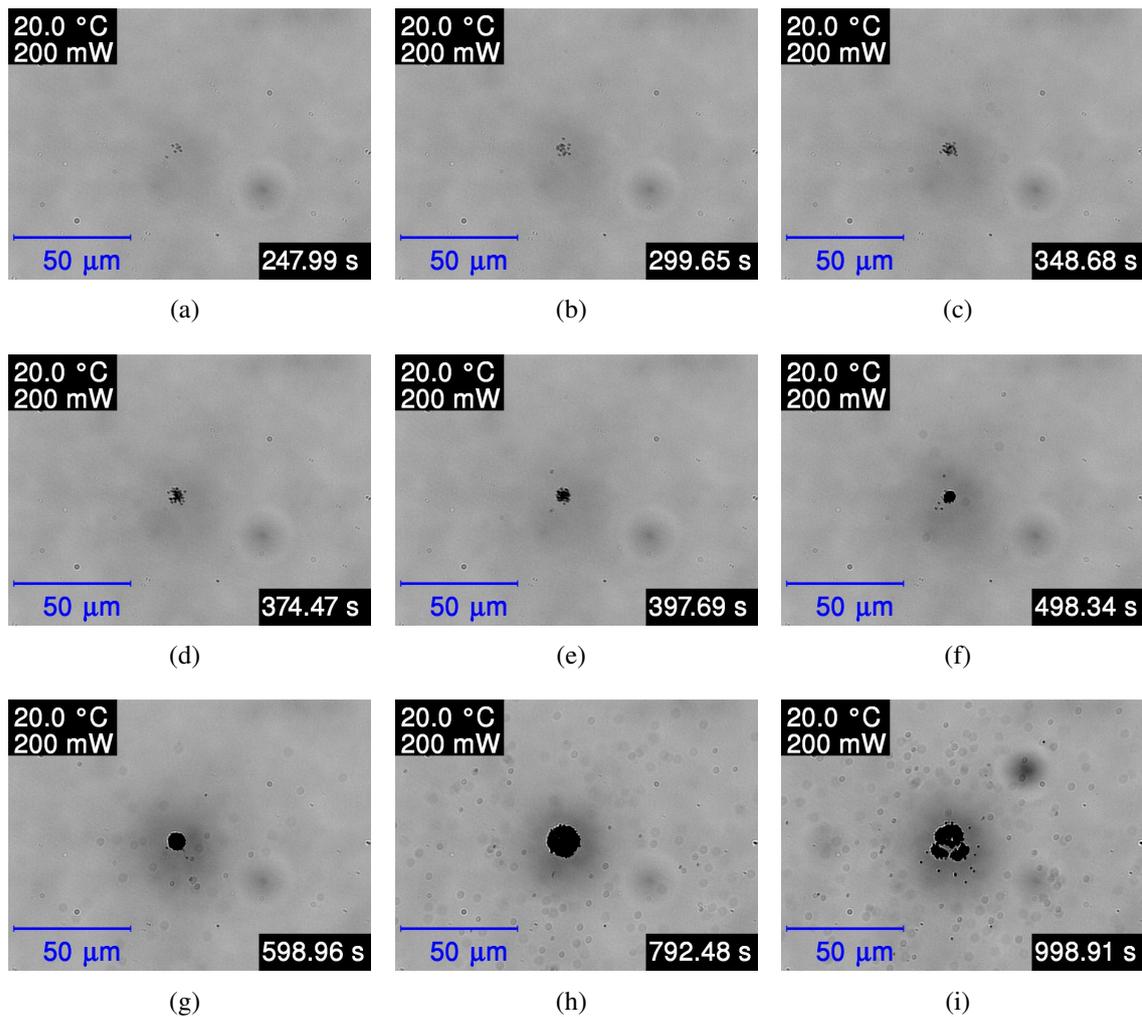


Abbildung 5.27.: Bilderserie zu einer Messung mit Deckplatte aus Quarzglas. Ab Teilbild (e) bilden sich die ersten immobilisierten Aggregate. Bei Bild (f) befinden sich praktisch alle Kolloide in einem großen Aggregat, das bis Bild (h) wächst, indem sich weitere Kolloide an dessen Rand anlagern. Kurz vor Bild (i) wird die Temperatur so hoch, dass das Aggregat explosionsartig in mehrere Teilstücke zerbricht, die anschließend ebenfalls wachsen.

Tabelle 5.3.: Wärmeleitfähigkeiten von Gold, Wasser und den Küvettenmaterialien.

	$\kappa/W \text{ (mK)}^{-1}$	$\kappa/\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$
Wasser	0.60 [79]	1.0
Quarzglas	1.34 [79]	2.2
Saphir	40 [184]	67
Gold (Bulk)	312 [79]	520

Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten

Durch die Erwärmung des Goldkolloids und dessen Umgebung erhöht sich die thermische Energie des Teilchen und die Viskosität in seiner Nähe wird reduziert. Beide Effekte führen zu einer schnelleren Diffusionsbewegung des Kolloids. Rings [128] hat für ein $1/r$ -Temperaturfeld gezeigt, dass sich das geheizte Teilchen durch Brownsche Bewegung mit einem effektiv größeren Diffusionskoeffizienten D_{HBM} beschreiben lässt. Dieser wiederum ist durch die Stokes-Einstein-Beziehung mit einer effektiven Temperatur T_{HBM} und einer effektiven Viskosität η_{HBM} verknüpft:

$$D_{\text{HBM}} = \frac{k_{\text{B}} T_{\text{HBM}}}{6\pi\eta_{\text{HBM}}R}. \quad (5.46)$$

Für Temperatur und Viskosität sind in [128] die führenden Terme einer Reihenentwicklung angegeben:

$$T_{\text{HBM}} \approx T_0 + \frac{\Delta T}{2} - \frac{\left[1 - \log\left(\frac{\eta_0}{\eta_\infty}\right)\right]}{24 T_0}, \quad (5.47)$$

$$\frac{\eta_0}{\eta_{\text{HBM}}} \approx 1 + \frac{193}{486} \left[\log \frac{\eta_0}{\eta_\infty} \right] \frac{\Delta T}{T_0 - T_{\text{VF}}} - \left[\frac{56}{243} \log \frac{\eta_0}{\eta_\infty} - \frac{12563}{118098} \log^2 \frac{\eta_0}{\eta_\infty} \right] \left(\frac{\Delta T}{T_0 - T_{\text{VF}}} \right)^2. \quad (5.48)$$

Die Größen mit Index 0 gelten für den ungeheizten Fall. η_∞ und T_{VF} gehören neben der Aktivierungsenergie E_{A} zu einer Vogel-Fulcher Parametrisierung der Viskosität,

$$\eta(T) = \eta_\infty \exp \left[\frac{E_{\text{A}}}{k_{\text{B}}(T - T_{\text{VF}})} \right], \quad (5.49)$$

und können mit den Daten aus [185] berechnet werden:

$$\begin{aligned} \eta_\infty &= 0.0311 \text{ mPas}, \\ E_{\text{A}}/k_{\text{B}} &= 488.6 \text{ K}, \\ T_{\text{VF}} &= 152.5 \text{ K}. \end{aligned}$$

5. Goldkolloide in einem konvergenten Gauß-Strahl

Setzt man Zahlenwerte für eine Erhöhung der Oberflächentemperatur um $\Delta T = 1 \text{ K}$ ein, erhält man eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten um 0.8% . Bei einem Strahldurchmesser von $2w(h) = 20.6 \mu\text{m}$, der für die meisten Experimente verwendet wurde, und einer Laserleistung von 20 mW liefert die Rechnung am Ort der höchsten Intensität eine Zunahme von 7% .

Die Situation in der optischen Falle an der Saphirplatte lässt sich damit nicht beschreiben. Wegen des Dipolcharakters der Temperaturverteilung und der damit verbundenen Richtungsabhängigkeit ist parallel zur Saphirebene, in der sich die Teilchen bewegen, kaum eine Temperaturerhöhung und damit Viskositätserniedrigung im Lösungsmittel zu erwarten. Übrig bleibt die Erhöhung der thermischen Energie der Teilchen. Eine genaue Berechnung ist aufwendig und auch nur dann möglich, wenn man die Oberflächentemperatur der Teilchen kennt. In dieser Arbeit konnte keine prinzipielle Änderung des Verhaltens der Kolloide beobachtet werden. Eine Berechnung des Effekts kann im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Die Änderung des Diffusionskoeffizienten bei kugelsymmetrischer Temperaturverteilung kann als obere Schranke gesehen werden.

5.5. Einfluss der Kolloidgröße

Experimentell kann man bei der optischen Falle nur Teilchen beobachten, die größer als das durch Beugung begrenzte Auflösungsvermögen des Mikroskops sind. Im Rahmen dieser Arbeit standen dabei nur Teilchen mit 250 nm Durchmesser zur Verfügung. Kommerziell waren nur kleinere Teilchen mit einem Durchmesser von 100 nm erhältlich, die im Hellfeld praktisch nicht mehr zu erkennen sind. Man kann jedoch davon ausgehen, dass die Falle auch mit größeren und kleineren Teilchen bei entsprechend angepasster Laserleistung funktioniert.

Bei Teilchen größerer Durchmesser wird die Sedimentationskraft immer wichtiger ($\sim R^3$), während die Kraft durch den Strahlungsdruck nur mit der Querschnittsfläche der Teilchen ansteigt. Durch eine proportional zum Teilchenradius anwachsende Leistung ($P \sim R$) lässt sich die Kräftebilanz auf die Teilchen aufrecht erhalten. Die Temperatur der Kolloide nimmt dabei mit R^3 zu. Fordert man eine Oberflächentemperatur von maximal $T = 100^\circ\text{C}$ ist man auf Teilchendurchmesser von $2R < 1\ \mu\text{m}$ begrenzt. Der Einfluss der Diffusion wird dabei mit steigender Teilchengröße immer geringer ($D \sim R^{-1}$).

Für kleine Teilchen $2\pi R < \lambda$ gelten die Absorptions- und Streuquerschnitte aus den Gleichungen 5.8 und 5.9. Bei Vernachlässigung der Streuung ($\sim R^6$) skalieren sowohl die Sedimentation, als auch die Kraft durch den Strahlungsdruck mit R^3 . Der Einfluss der Diffusion wird immer wichtiger. Mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung und dem 2D-Potential (Gl. 5.31) lässt sich die Proportionalität der erforderlichen Laserleistung ($P \sim R^{-2}$), um die Kolloide in der Falle zu halten, abschätzen. Daraus folgt, dass die kleinsten Teilchenradien, die sich in der Falle halten praktisch nur durch die verfügbare Laserleistung begrenzt sind. Steht ein Laser der Leistung $P_{\text{max}} = 1\ \text{W}$ zur Verfügung, ergibt sich näherungsweise ein minimaler Teilchendurchmesser von $2R = 50\ \text{nm}$.

5.6. Experimentelle Probleme und Ausblick

Alle Experimente, die in diesem Kapitel beschrieben sind, sind, sofern der experimentelle Aufbau zur Verfügung steht, in ihrer Durchführung relativ einfach und leicht reproduzierbar. Grundvoraussetzung dafür ist eine stabile Probe mit engverteiltem Kolloiddurchmesser. Die elektrostatische Stabilisierung der Teilchen altert kontinuierlich, was der Probe jedoch nicht anzusehen ist. Erst im Experiment stellt man die mangelnde Stabilität durch eine starke Neigung zur Aggregatbildung fest. Ob bereits vorher eine Beeinflussung der Messergebnisse auftritt konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Bei der Größenverteilung der Kolloide scheinen bei dem Hersteller Qualitätsprobleme aufzutreten. Einige Kolloidsuspensionen des hier verwendeten Typs waren für aussagekräftige Experimente unbrauchbar. Abbildung 5.28 zeigt eine REM-Aufnahme einer Suspension, die auf einem Siliziumwafer eingetrocknet ist, als Negativbeispiel.

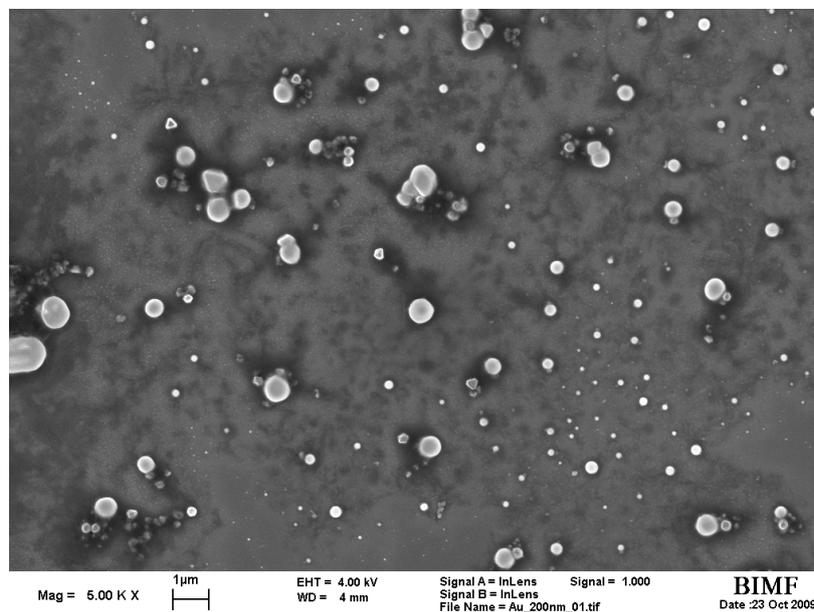


Abbildung 5.28.: Negativbeispiel einer auf Silizium eingetrockneten Goldkolloidprobe im Rasterelektronenmikroskop. Die Probe zeigt eine wilde Verteilung an Kolloiddurchmessern, mit der keine aussagekräftige Messung möglich ist.

Eine mögliche Anwendung der hier beschriebenen optischen Falle besteht in der Messung der hydrodynamischen Kopplung der Strömungsfelder einer dichten Kolloidwolke. Das kann bei translatorischer Bewegung entlang der Küvettenwand erfolgen, wie in Abschnitt 5.4.5 beschrieben. Die Kolloidwolke wird sich dabei mit einem effektiven Reibungskoeffizienten bewegen, der kleiner ist als die Summe der Stokes-Reibungskoeffizienten einzelner Kolloide. Besonders interessant ist dieses Experiment, wenn man keine sphärischen sondern stäbchenförmige Kolloide verwendet. Diese Kolloide richten sich bei Bewegung parallel zum Strömungsfeld aus, um ihre Reibung zu minimieren. Bei einer sehr dichten

Kolloidwolke ist ein Phasenübergang denkbar von ungeordneten zu geordnet ausgerichteten Stäbchen, wenn die Bewegungsgeschwindigkeit erhöht wird. Aber auch eine Kopplung bei Rotationsbewegung der stäbchenförmiger Teilchen ist bei Verwendung von zirkular polarisiertem Licht messbar. Das Lichtfeld besitzt in diesem Fall neben seinem Linearimpuls auch einen Drehimpuls, den es auf die Kolloide überträgt [186, 187]. Voraussetzung dafür ist eine stabile Kolloidprobe, deren Größe und Aspektverhältnis eine zeitaufgelöste Detektion im Mikroskop erlaubt.

6. Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit diffusivem Massentransport und untersucht diesen in optischen Experimenten. Dabei wird sowohl eine optische Detektion der Transportprozesse verwendet, als auch eine gezielte Manipulation von Teilchenbewegung durch Impulsübertragung bei Absorption und Streuung.

Im zweiten Kapitel wird eine hoch empfindliche Zweifarb-Beamdeflection-Anlage als neue Messmethode zur Messung von Diffusion und Thermodiffusion in ternären Flüssigkeitsmischungen vorgestellt. Das Messprinzip beruht dabei auf der Ablenkung von Laserstrahlen im Brechungsindexgradienten einer horizontalen Flüssigkeitsschicht zwischen zwei Kupferplatten. Dieser bildet sich durch die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex nach Schalten der Plattentemperaturen aus. Die gleichzeitige Detektion zweier Laserstrahlen unterschiedlicher Wellenlänge erlaubt die Zeitentwicklung der Konzentrationsprofile zu messen. Über ein vollständiges mathematisches Modell des Experiments ist es möglich, alle vier Elemente der isothermen Diffusionsmatrix, sowie die beiden unabhängigen Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten zu bestimmen. Dabei werden auch kleinere Korrekturen, wie die endliche Ansprechzeit der Temperatursensoren oder die Wärmeleitung in den Kupferplatten, berücksichtigt. Die Arbeit beinhaltet erste Messungen der beiden symmetrischen Mischungen Dodekan/Isobutylbenzol/1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen und 1-Methylnaphthalen/Oktan/Dekan. Die verfügbaren Literaturwerte der beiden Mischungen sind mit den Werten dieser Arbeit nur teilweise kompatibel. In einer Analyse der Messfehler durch Monte-Carlo-Simulationen werden die Kontrastfaktoren der Mischungen als limitierender Faktor für die Genauigkeit der Soret-Koeffizienten identifiziert. Zur weiteren Steigerung der Messgenauigkeit wird deshalb ein Mehrwellenlängen-Interferometer vorgeschlagen, das den Brechungsindex aus dem Interferenzsignal bei genau bekannter Verschiebung eines Interferometerspiegels misst. Am Ende des Kapitels wird anhand erster Versuche ein Zweifarb-TDFRS-Experiment als mögliche Alternative diskutiert.

Ziel des dritten Kapitels ist es, im Rahmen einer internationalen Kooperation einen zuverlässigen Satz von Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten für das System Wasser/Isopropanol zu erzeugen, die als Referenzwerte für neue experimentelle Methoden und zum Testen theoretischer Modelle dienen können. Das teilnehmende Labor an der Universität Brüssel verwendet dazu ein digitales Interferometer. An der Universität in Mondragon wird mit Thermogravitationssäulen und Sliding-Symmetric-Tubes gemessen. Die Messungen dieser Arbeit sind mit Beamdeflection unter Verwendung einer speziell an Wasser/Alkohol-Systeme angepassten Messzelle. Nach einer Beschreibung der Messprinzipien der einzelnen Methoden beinhaltet die Arbeit präzise Messergebnisse der Kontrastfak-

toren und Transportkoeffizienten im gesamten Konzentrationsbereich bei den drei Temperaturen $T = 15^\circ\text{C}$, 25°C und 35°C . An alle Messwerte der Kooperation zusammen mit den älteren Literaturdaten sind approximierende Splines angepasst, mit denen die Referenzwerte definiert werden. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt unterteilt in drei Konzentrationsbereiche, die aufgrund experimenteller Schwierigkeiten und einer unterschiedlichen Anzahl an Messwerten separat zu bewerten sind. Im mittleren Konzentrationsbereich $0.2 < c < 0.75$ zeigen alle Messmethoden eine exzellente Übereinstimmung. Der Konzentrationsbereich über $c = 0.75$ wird nur durch Beamdeflection vollständig charakterisiert. Kleine Konzentrationen $c < 0.2$ können mit optischen Methoden, wegen der verschwindenden Konzentrationsableitung des Brechungsindex nicht verlässlich gemessen werden. Das System verhält sich ähnlich zu dem System Wasser/Ethanol. Im Gegensatz zu theoretischen Vermutungen konnte kein Hinweis auf einen zweiten Vorzeichenwechsel im Soret-Koeffizienten gefunden werden.

Das vierte Kapitel untersucht die Thermodiffusion thermosensitiver Kolloide. Es handelt sich um mesoskopische Teilchen, bestehend aus einem Polystyrolkern (PS) auf den in wässriger Lösung ein Gelnetzwerk aus Poly(N-Isopropylacrylamid) (PNIPAM) aufgebracht ist. Abhängig von der Temperatur der Teilchen quillt und schrumpft die Hülle der Teilchen, was zu stark temperaturabhängigen Transportkoeffizienten führt. Im Rahmen der Forschergruppe 608 werden Suspensionen dieser Teilchen zur Untersuchung nichtlinearer Effekte in Konvektionsexperimenten verwendet. Neben einer Darstellung wichtiger Systemeigenschaften werden in dieser Arbeit temperaturabhängige Beamdeflection-Messungen gezeigt, aus denen Diffusions- und Soret-Koeffizienten gewonnen werden. Ein besonderer Schwerpunkt der Messungen liegt bei der Vermeidung von Konvektion. Eine Parametrisierung der Messwerte liefert eine lineare Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten, während bei dem Diffusionskoeffizienten ein quadratischer Term mitberücksichtigt werden muss. Eine Beschreibung der Diffusion durch Virialentwicklung unter Annahme eines Harte-Kugel-Potentials liefert lediglich geringfügig zu große Werte.

Eine detaillierte Studie des Verhaltens einer großen Anzahl von Goldkolloiden in einer optischen Falle ist in Kapitel 5 enthalten. Die untersuchte optische Falle besteht aus einem konvergenten Laserstrahl, der die Kolloide entgegen der Gravitation nach oben an eine Saphirplatte drückt und durch den Strahlungsdruck gegen den osmotischen Druck komprimiert. Alle Experimente mit der Falle sind in einem invertierten Mikroskopaufbau durchgeführt, bei dem die Beobachtung der Teilchen und Einkopplung des Lasers durch das gleiche Objektiv erfolgen. Neben der Entwicklung eines deterministischen Modells zur Beschreibung der Kräfte auf einzelne Kolloide und der Transitzeit enthält diese Arbeit Ergebnisse aus zahlreichen Langevin-Simulationen, mit deren Hilfe der Einfluss der stochastischen Bewegung der Teilchen genau untersucht wird. Durch Mittelung vieler Trajektorien werden Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Transitzeit und zeitabhängige Kolloidpositionen errechnet. Damit können einige wesentliche Abweichungen von dem rein deterministischen Verhalten der Teilchen gefunden werden, die auch experimentell bestätigt werden. Dazu zählen unter anderem die Diffusionseffekte, welche die Abhängigkeit der Teilchenzahl in der Falle von der Laserleistung und der Dauer des Experiments bestimmen. Bei

geringer Laserleistung wird ein monoexponentieller Teilchenverlust aus der Falle gefunden. Für den Durchmesser der Kolloidwolke wird bei Variation der Laserleistung ein Hystereeffekt nachgewiesen, der sich durch das komplexe Wechselspiel aus Strahlungsdruck und osmotischem Druck aus der Vorgeschichte des Experiments ergibt. Damit ist eine genaue Einstellung der Teilchenzahl in der Falle möglich. Des Weiteren wird die Manipulierbarkeit der Kolloidwolke anhand einfacher Experimente gezeigt. Neben der gleichzeitigen Erzeugung mehrerer Fallen durch Zeitmultiplexen der Laserposition, ist auch das Aufspalten einer Wolke in mehrere Teilwolken möglich, die sich später wieder zusammenführen lassen. Ferner wird gezeigt, dass Fallen beliebiger Formen möglich sind. Erfolgt die Verschiebung der Teilchen in einer sinusförmigen Bewegung entlang der oberen Küvettenplatte, ist eine Grenzfrequenz messbar, oberhalb derer die Kolloide der Bewegung nicht mehr folgen können. Abschließend wird die Auswirkung der Temperaturerhöhung an der Kolloidoberfläche diskutiert. In allen durchgeführten Experimenten kann kein Hinweis auf Thermophorese der Teilchen gefunden werden.

7. Summary

In this thesis diffusive mass transport is investigated in optical experiments. Optical detection of the transport processes is used, as well as controlled manipulation of particle motion due to momentum transfer caused by scattering and absorption.

In the second chapter a highly sensitive two-color beam deflection setup has been introduced to establish a new experimental technique for the measurement of diffusion and thermodiffusion in ternary fluid mixtures. The principle of the device is based on deflection of laser beams in a thin horizontal sample layer between two thermostatted copper plates. The deflections evolve after switching to different plate temperatures and are caused by the refractive index gradients due to temperature and concentration gradients. Simultaneous detection of two laser beams with different wavelengths makes it possible to determine the time dependent concentration profiles. A comprehensive mathematical model of the experiment is used to obtain all four elements of the isothermal diffusion matrix and the two independent Soret and thermodiffusion coefficients. Thereby even tiny effects like the finite response time of the thermistors and the time delay due to heat diffusion between the thermometers and the plate surface are taken properly into account. This thesis contains first measurements on the symmetric ternary mixtures dodecane/isobutylbenzene/1,2,3,4-tetrahydronaphthalene and 1-methylnaphthalene/octane/decane. There is only partial agreement between literature data and the results of this work. Error analysis using Monte-Carlo simulations has shown, that the accuracy of the Soret coefficients is limited by the measurement errors of the contrast factors. Further improvement can be achieved with a multicolor interferometer for simultaneous refractive index measurements using well known mirror displacements. Finally, a two-color TDFRS setup as a new instrument for the investigation of ternary liquid mixtures is proposed.

The aim of the third chapter is to provide a reliable and consistent dataset of diffusion, thermodiffusion, and Soret coefficients of water/isopropanol, within the framework of an international cooperation. The coefficients can serve as reference values for new experimental instruments and testing of theoretical models. Three different experimental techniques have been used. The participating laboratory at the university in Brussels has used a digital interferometer. At the university in Mondragon the coefficients have been measured with a thermogravitational column in combination with sliding symmetric tubes. The measurements performed by the author of this thesis have been done by beam deflection with a diffusion cell optimised for water/alcohol mixtures. After a short description of all employed experimental techniques this thesis reports on precise values of contrast factors and transport coefficients measured over the full concentration range at the three temperature

values $T = 15^\circ\text{C}$, 25°C , and 35°C . To all available data approximating splines have been fitted to define reference values for the system. For discussion, the overall concentration range is divided into three regimes according to the number of reliable data points. In the intermediate concentration range $0.2 < c < 0.75$ all experimental techniques provide reliable data with excellent agreement to each other. The concentration range above $c = 0.75$ is fully characterized only by the beam deflection technique. At low water content $c < 0.2$, optical experiments become very inaccurate because of the vanishing concentration derivation of the refractive index. It has been found that water/isopropanol is in many aspects similar to water/ethanol. Contrary to theoretical predictions, there is no evidence of a second sign change of the Soret coefficient.

Chapter 4 investigates thermodiffusion of thermosensitive colloids. It deals with mesoscopic particles, consisting of a polystyrene core (PS) surrounded by a gel network of poly(*n*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) dissolved in water. Depending on temperature, the particles change their size due to swelling and shrinking of their shell, resulting in a strong temperature dependence of the transport coefficients. Within the Research Unit 608 suspensions of this colloids are used to study nonlinear phenomena in convection experiments. Besides the presentation of important system parameters, this thesis shows temperature dependent beam deflection measurements and evaluates diffusion and Soret coefficients. A lot of care has been taken to avoid convection. As a main result, a parametrisation of the transport coefficients leads to a linear temperature dependence of the Soret coefficient and a quadratic dependence of the diffusion coefficient. The description of the diffusion coefficient based on a virial expansion under the assumption of hard sphere interaction provides slightly too low values.

A detailed investigation of the behaviour of a large number of gold colloids in an optical trap is found in chapter 5. The investigated trap consists of a convergent laser beam, that lifts the colloids against gravity and compresses them against the osmotic pressure at the upper cell window. All experiments were performed using an inverted microscope setup with observation of the particles and laser focussing through the same objective. Besides the derivative of a pure deterministic model to describe the forces acting on the colloids and the transit time, this thesis also contains results based on Langevin simulations to take stochastic motion of the particle properly into account. By integration over a large number of trajectories, the probability density function for the transit time and particle position are calculated. They allow to identify crucial differences from purely deterministic motion of the particles, that are also observed experimentally. They include diffusion effects, which determine the influence of the radiation period and laser power on the number of particles in the trap. At low laser power, a monoexponential decay of the particle number is found. For the diameter of the colloidal gas it is demonstrated, that variation of the laser power leads to a hysteresis, because of the complex interplay of osmotic pressure and previous history of the experiment. This makes it possible to adjust the number of particles within the trap. Furthermore, possibilities to manipulate the colloidal cloud are demonstrated on the basis of simple experiments. Besides simultaneous generation of multiple traps, a trap can be split into two time multiplexed traps and recombined later. Moreover it is shown, that

traps of arbitrary shape are possible. A cut-off frequency is measured for displacement of the particles in a sinusoidal motion along the upper window, above which the colloids are no longer able to follow the motion. Finally, the effects of temperature increase at the colloid surface are discussed. In all performed experiments no evidence of thermophoresis of the particles is found.

A. Programme

Dieser Teil des Anhangs beinhaltet eine kurze Beschreibung der Programme, die für die Messung und Auswertung der Beamdeflection-Experimente an den ternären Systemen verwendet wurden. Die Programme zur Auswertung binärer Mischungen sind sehr ähnlich zu den hier aufgeführten und im Detail in [31] beschrieben.

Messung

messung_bd_tern_ak.sh

Das Skript *messung_bd_tern_ak.sh* steuert den gesamten Messablauf. Es enthält alle Zeit- und Temperaturwerte und steuert mit dieser Information über das Programm *fcs_lfi_ausgabe* die Temperaturregler. Außerdem startet es die Temperaturmessung mit dem Skript *prema_hr.sh*. Während der Messung schaltet es alternierend die beiden Laser und nimmt mit der Zeilenkamera Strahlpositionen auf. Die Messergebnisse werden in den Dateien *prema1.dat*, *prema2.dat*, *fit_rot.dat* und *fit_blau.dat* gespeichert.

Auswertung

change_tern_time

Das Programm *change_tern_time* verarbeitet die Dateien *fit_rot.dat*, *fit_blau.dat*, *prema1.dat* und *prema2.dat*. Dabei wird zunächst der Zeitnullpunkt der Systemzeit auf den Beginn der Messung verschoben und in Sekunden umgerechnet. Außerdem wird die Strahlablenkung zu Beginn der Messung auf Null gesetzt. Aus den Spannungen der Multimeter wird die Temperatur der Thermistoren berechnet.

Das Ergebnis der Umrechnungen wird in die Dateien *fit_ct.dat*, *prema1_ct.dat* und *prema2_ct.dat* geschrieben. Alle durchgeführten Änderungen werden in die Datei *ct.log* protokolliert.

change_tern_resolution

Mit dem Programm *change_tern_resolution* werden die Korrekturen der Zeitwerte an den Dateien *fit_rot_ct.dat*, *fit_blau_ct.dat*, *prema1_ct.dat* und *prema2_ct.dat* durchgeführt. Desweiteren wird die Zeitauflösung so angepasst, dass die Messdaten von der numerischen Auswertung verarbeitet werden können. Die Ausgabe der Korrektur erfolgt in den Dateien *messung_rot.dat*, *messung_blau.dat*, *temp_unten.dat* und *temp_oben.dat*.

auswertung_bd_tern

Die numerische Auswertung der Messungen ist in dem Programm *auswertung_bd_tern* realisiert. Es liest die Messdaten aus den vier Dateien *messung_rot.dat*, *messung_blau.dat*, *temp_unten.dat* und *temp_oben.dat* und berechnet durch iterativen Vergleich der numerischen Lösung der Transportgleichungen mit den gemessenen Ablenkungen die Transportkoeffizienten. Die Informationen über den Plattenabstand, die Konzentrationen, die Kontrastfaktoren der Lösung und die mittlere Temperatur wird aus der Datei *parameter.dat* entnommen, die für jede Mischung im Verzeichnis der Messdaten erstellt werden muß.

Im Folgenden ist der Inhalt der Datei *parameter.dat* beispielhaft gezeigt:

```
1.432e-3          Plattenabstand_d_[m]
0.332765         c_1_(Massenbruch)
0.334038         c_2_(Massenbruch)
-0.4574e-03      (dn/dT)_633nm_[1/K]
-0.12010         (dn/dc_1)_633nm
-0.04950         (dn/dc_2)_633nm
-0.4791e-03      (dn/dT)_405nm_[1/K]
-0.14310         (dn/dc_1)_405nm
-0.04750         (dn/dc_2)_405nm
25.00000         Mittlere_Temperatur_[ °C]
```

Die Ausgabe der numerisch berechneten Strahlablenkungen erfolgt in den Dateien *ausgabe_rot.dat* und *ausgabe_blau.dat*. Die angepassten Transportkoeffizienten werden in die Datei *result.dat* geschrieben.

B. Brechungsindizes der ternären Mischungen

Tabelle B.1.: Gemessene Brechungsindizes des Systems nC₁₂ – IBB – THN bei $T = 25^\circ\text{C}$.
nC₁₂ ist Komponente 1 und IBB ist Komponente 2.

c_1	c_2	n (633 nm)	n (405 nm)
0.32582	0.33125	1.47404	1.4978
0.35064	0.29840	1.47274	1.4963
0.30831	0.36809	1.47437	1.4988
0.28750	0.34569	1.47794	1.5023
0.36891	0.30605	1.47010	1.4924
0.37954	0.33733	1.46736	1.4899
0.29020	0.29189	1.48033	1.5048
0.33277	0.33404	1.47325	
1.0000	0	1.41828	1.4327
0	1.0000	1.48173	1.5078
0	0	1.53598	1.5676

B. Brechungsindizes der ternären Mischungen

Tabelle B.2.: Gemessene Brechungsindizes des Systems MN – nC₈ – nC₁₀ bei $T = 22.5^\circ\text{C}$.
nC₁₂ ist Komponente 1 und IBB ist Komponente 2.

c_1	c_2	n (633 nm)	n (405 nm)
0.33229	0.33560	1.45663	1.4804
0.35780	0.33405	1.46116	1.4864
0.32857	0.36100	1.45553	1.4804
0.30023	0.32983	1.45133	1.4745
0.33070	0.29995	1.45708	1.4814
1.0000	0	1.61052	1.6728
0	1.0000	1.39578	1.4079
0	0	1.40975	1.4213

C. Transportkoeffizienten Wasser/Isopropanol

Tabelle C.1.: In der Gruppe von M. M. Bou-Ali (*Mondragon Unibertsitatea*) [111] gemessene Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die Thermodiffusionskoeffizienten sind in Thermogravitationssäulen gemessen, die Diffusionskoeffizienten mit der Methode „Sliding Symmetric Tubes“. Die Soret-Koeffizienten sind aus den beiden Koeffizienten berechnet.

$c,$ Wasser	$D/10^{-10}$ m^2s^{-1}	$D_T/10^{-13}$ $\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$	$S_T/10^{-3}$ K^{-1}
0.100	6.13	4.72	0.77
0.200	3.50	8.44	2.41
0.300	2.45	10.10	4.13
0.400	1.80	10.45	5.80
0.500	1.68	9.88	5.89
0.600	1.89	8.83	4.67
0.650	2.08	7.54	3.62
0.700	2.47	5.27	2.13
0.750	3.62	4.01	1.11
0.800	5.03		
0.850	5.51		
0.900	7.29		
0.950	8.77		
0.990	9.66		

C. Transportkoeffizienten Wasser/Isopropanol

Tabelle C.2.: In der Gruppe von V. Shevtsova (*Université Libre de Bruxelles*) [111] gemessene Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten. Die Koeffizienten sind mit einem digitalen Interferometer bei $T = 25^\circ\text{C}$ gemessen.

c , Wasser	$D/10^{-10}$ m^2s^{-1}	$D_T/10^{-13}$ $\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$	$S_T/10^{-3}$ K^{-1}
0.200	3.15	10.7	3.39
0.300	2.48	10.8	4.37
0.401	1.81	10.2	5.64
0.500	1.72	10.1	5.89
0.600	1.76	9.39	5.32
0.700	2.35	5.52	2.35
0.720	2.94	3.97	1.35
0.750			-0.26

Tabelle C.3.: Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten aus Mikrogravitationsexperimenten [88] bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die Soret-Koeffizienten unterscheiden sich geringfügig von den veröffentlichten Werten, da diese auf fehlerhaften Kontrastfaktoren basieren [188].

c , Wasser	$D/10^{-10}$ m^2s^{-1}	$D_T/10^{-13}$ $\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$	$S_T/10^{-3}$ K^{-1}
0.900	6.55	-45.9	-7.01
0.500	1.62	9.51	5.87

D. Dichteparametrisierung PS/PNIPAM

Die Massendichte ρ der in Kapitel 4 beschriebenen Kolloidsuspension wurde von Stephan Meßlinger [116] mit einem Dichtemessgerät (*Anton Paar, DMA 4100*) gemessen. Nach Mittelung über mehrere Messreihen erhielt er im Temperaturbereich $T = 0 - 35^\circ\text{C}$ die Parametrisierung

$$\rho(c, T) = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + c(B_0 + B_1T) \quad (\text{D.1})$$

mit den Koeffizienten:

$$\begin{aligned} A_0 &= 1.0025609 & \pm 1.4 \times 10^{-5} & \text{ g cm}^{-3}, \\ A_1 &= 3.078 \times 10^{-5} & \pm 2.9 \times 10^{-6} & \text{ g cm}^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}, \\ A_2 &= -6.395 \times 10^{-6} & \pm 1.9 \times 10^{-7} & \text{ g cm}^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}, \\ A_3 &= 1.410 \times 10^{-8} & \pm 3.7 \times 10^{-8} & \text{ g cm}^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}, \\ B_0 &= 0.102592 & \pm 1.8 \times 10^{-4} & \text{ g cm}^{-3}, \\ B_1 &= -4.3752 \times 10^{-4} & \pm 9.1 \times 10^{-6} & \text{ g cm}^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}. \end{aligned}$$

E. Streuung und Absorption von Goldkolloiden nach der Mie-Theorie

Mit Hilfe der Mie-Theorie [159] lässt sich das Absorptions- und Streuverhalten kugelförmiger Teilchen berechnen, vorausgesetzt man kennt deren komplexen Brechungsindex $m(\omega)$.

Abbildung E.1 zeigt den Wirkungsquerschnitt von Goldkolloiden für Absorption und Streuung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$. Die Werte sind mit dem freien Computerprogramm *MiePlot v4.2.05* und dem Brechungsindex für dünne Goldfilme von Johnson und Christy [168],

$$m = 0.62 + i2.081, \quad (\text{E.1})$$

berechnet. Der Wirkungsquerschnitt der Absorption ist mit $0.071 \mu\text{m}^2$ 45% größer als der geometrische Querschnitt. Der Streuquerschnitt liegt mit $0.115 \mu\text{m}^2$ einen Faktor 2.3 über dem geometrischen Wert.

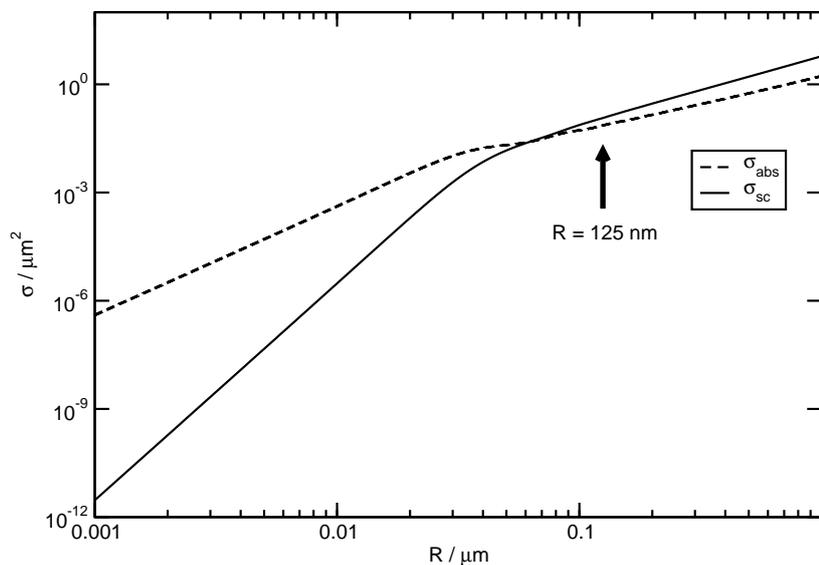


Abbildung E.1.: Wirkungsquerschnitt für Absorption und Streuung kugelförmiger Goldkolloide basierend auf Mie-Theorie. Die Position des Pfeils markiert die Größe der Goldkolloide aus dieser Arbeit.

Um eine Aussage über die tatsächliche Kraft durch den Strahlungsdruck machen zu können, muss zusätzlich die Winkelabhängigkeit der gestreuten Strahlung berücksichtigt werden. In

Abbildung E.2 ist der Strukturfaktor $S(\theta)$ der Kolloide in Abhängigkeit des Polarwinkels θ aufgetragen. Der Impuls der bei der Streuung auf das Teilchen übertragen wird, lässt sich durch Mittelung über θ bestimmen. Das Licht wird im Mittel in Richtung

$$\langle \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \theta S(\theta) \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi S(\theta) \sin(\theta) d\theta} = 0.29\pi \quad (\text{E.2})$$

gestreut und die gestreuten Photonen übertragen nur 40% ihres Impulses auf das Kolloid. Die daraus resultierende Kraft ist um 6% kleiner als die Kraft, die sich bei geometrischem Streuquerschnitt und isotroper Streuung ergibt. Addiert man die Kräfte durch Streuung und Absorption, liefert die Mie-Theorie eine um 19% höhere Kraft auf das Kolloid, als man bei den vereinfachenden Annahmen geometrischer Wirkungsquerschnitte und isotroper Streuung berechnet. Allerdings sind diese Werte mit Vorsicht zu behandeln, da die genaue Form der Teilchen und ihre innere Struktur nicht bekannt sind.

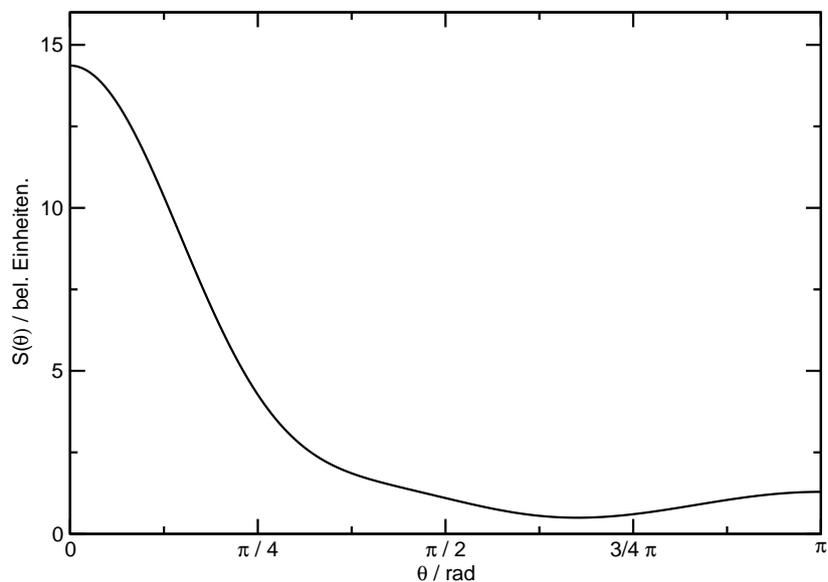


Abbildung E.2.: Berechneter Strukturfaktor der Goldkolloide in Abhängigkeit des Polarwinkels θ bei unpolarisiertem Licht. Die Rechnung wurde mit dem freien Computerprogramm *MiePlot v4.2.05* durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1] WIEGAND, S.: 150 Jahre Ludwig–Soret Effekt. In: *Bunsen–Magazin* (2006), 5, S. 130–134
- [2] RILEY, M. F. ; FIROOZABADI, A.: Compositional variation in hydrocarbon reservoirs with natural convection and diffusion. In: *AIChE Journal* 44 (1998), S. 452–464
- [3] BAASKE, P. ; WEINERT, F. M. ; DUHR, S. ; LEMKE, K. H. ; RUSSELL, M. ; BRAUN, D.: Extreme Accumulation of Nucleotides in Simulated Hydrothermal Pore Systems. In: *PNAS* 104 (2007), S. 9346–9351
- [4] CYGAN, R. T. ; CARRIGAN, C. R.: Time-dependent Soret transport: Applications to brine and magma. In: *Chemical Geology* 95 (1992), S. 201 – 212
- [5] CÖLFEN, H. ; ANTONIETTI, M.: *Field-Flow Fractionation Techniques for Polymer and Colloid Analysis*. Springer Berlin / Heidelberg, 2000 (Advances in Polymer Science)
- [6] WITTKO, G. ; KÖHLER, W.: Influence of isotopic substitution on the diffusion and thermal diffusion coefficient of binary liquids. In: *Eur. Phys. J. E* 21 (2006), S. 283–291
- [7] STADELMAIER, D. ; KÖHLER, W.: Thermal Diffusion of Dilute Polymer Solutions: The Role of Chain Flexibility and the Effective Segment Size. In: *Macromolecules* 42 (2009), S. 9147–9152
- [8] KEMPERS, L. J. T. M.: A thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent liquid. In: *J. Chem. Phys.* 90 (1989), S. 6541–6548
- [9] GHORAYEB, K. ; FIROOZABADI, A.: Molecular, Pressure, and Thermal Diffusion in Nonideal Multicomponent Mixtures. In: *AIChE* 46 (2000), S. 883–891
- [10] JABER, T. J. ; YAN, Y. ; PAN, S. ; SAGHIR, M. Z.: Theoretical prediction of thermal diffusion coefficients for ternary hydrocarbon mixtures based on the irreversible thermodynamics theory. In: *Acta Astronautica* 65 (2009), S. 1158–1161
- [11] LARRE, J. P. ; PLATTEN, J. K. ; CHAVEPEYER, G.: Soret effects in ternary systems heated from below. In: *Int. J. Heat. Mass Transfer* 40 (1997), S. 545–555

- [12] RYZHKOV, I. ; SHEVTSOVA, V.: On the Cross-diffusion and Soret Effect in Multi-component Mixtures. In: *Microgravity Sci. Technol.* 21 (2009), S. 37–40
- [13] RYZHKOV, I. I. ; SHEVTSOVA, V. M.: On thermal diffusion and convection in multicomponent mixtures with application to the thermogravitational column. In: *Phys. Fluids* 19 (2007), S. 027101
- [14] GALLIÉRO, G. ; DUGUAY, B. ; CALTAGIRONE, J. P. ; MONTEL, F.: On thermal diffusion in binary and ternary Lennard-Jones mixtures by non-equilibrium molecular dynamics. In: *Phil. Mag.* 83 (2003), S. 1478
- [15] KITA, R. ; WIEGAND, S. ; LUETTNER-STRATHMANN, J.: Sign change of Soret coefficient of poly(ethylene oxide) in water/ethanol mixtures observed by thermal diffusion forced Rayleigh scattering. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), S. 3874–3885
- [16] LUETTNER-STRATHMANN, J.: Two-chamber lattice model for thermodiffusion in polymer solutions. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), S. 2892–2902
- [17] LUETTNER-STRATHMANN, J.: Lattice Model for Thermodiffusion in Polymer Solutions. In: *Int. J. Thermophys.* 26 (2005), S. 1693–1707
- [18] BOU-ALI, M. M. ; PLATTEN, J. K.: Metrology of the thermodiffusion coefficients in a ternary system. In: *J. Non-Equilib. Thermodyn* 30 (2005), S. 385
- [19] LEAHY-DIOS, A. ; BOU-ALI, M. M. ; PLATTEN, J. K. ; FIROOZABADI, A.: Measurements of molecular and thermal diffusion coefficients in ternary mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), S. 234502
- [20] BLANCO, P. ; BOU-ALI, M. M. ; PLATTEN, J. K. ; MEZQUIA, D. A. ; MADARIAGA, J. A. ; SANTAMARIA, C.: Thermal Diffusion Coefficients of Binary and Ternary Hydrocarbon Mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 132 (2010), S. 114506
- [21] VAERENBERGH, S. V. ; SRINIVASAN, S. ; SAGHIR, M. Z.: Thermodiffusion in multicomponent hydrocarbon mixtures: Experimental investigations and computational analysis. In: *J. Chem. Phys* 131 (2009), S. 114505
- [22] SRINIVASAN, S. ; SAGHIR, M. Z.: Measurements on thermodiffusion in ternary hydrocarbon mixtures at high pressure. In: *J. Chem. Phys* 131 (2009), S. 124508
- [23] ESLAMIAN, M. ; SAGHIR, M. Z. ; BOU-ALI, M. M.: Investigation of the Soret effect in binary, ternary and quaternary hydrocarbon mixtures: New expressions for thermodiffusion factors in quaternary mixtures. In: *Int. J. Therm. Sci.* 49 (2010), S. 2128–2137
- [24] HAASE, R.: *Fortschritte der Physikalischen Chemie*. Bd. 8: *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1963

-
- [25] GROOT, S.R. de ; MAZUR, P.: *Non-equilibrium thermodynamics*. 3. Auflage. North-Holland Publishing Company, 1969
- [26] HARTUNG, M.: *A Detailed Treatment of the Measurement of Transport Coefficients in Transient Grating Experiments*, Universität Bayreuth, Diss., 2007
- [27] ONSAGER, L.: Reciprocal relations in irreversible processes I. In: *Phys. Rev.* 37 (1931), S. 405–426
- [28] ONSAGER, L.: Reciprocal relations in irreversible processes II. In: *Phys. Rev.* 38 (1931), S. 2265–2279
- [29] LANDAU, L. D. ; LIFSCHITZ, E. M.: *Hydrodynamik*. 4. Auflage. Akademie Verlag Berlin, 1981
- [30] KLUGE, G. ; NEUGEBAUER, G.: *Grundlagen der Thermodynamik*. 1. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, 1994
- [31] KÖNIGER, A.: *Bestimmung der Transportkoeffizienten binärer Mischungen mittels einer optimierten „Beamdeflection“-Apparatur*, Universität Bayreuth, Diplomarbeit, 2008
- [32] NACHTIGALL, K. ; MEYERHOFF, G.: Die Messung der Diffusionskoeffizienten von Hochpolymeren in Lösung mit einer konvektionsfreien Thermodiffusionszelle. In: *Macromol. Chem.* 33 (1959), S. 85–88
- [33] NACHTIGALL, K. ; MEYERHOFF, G.: Diffusion, Thermodiffusion, and Thermal Diffusion of Polystyrene in Solution. In: *J. Polymer Sci.* 57 (1962), S. 227–239
- [34] GIGLIO, M. ; VENDRAMINI, A.: Thermal-Diffusion Measurements near a Consolute Critical Point. In: *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975), Mai, S. 561–564
- [35] GIGLIO, M. ; VENDRAMINI, A.: Soret-Type Motion of Macromolecules in Solution. In: *Phys. Rev. Lett.* 38 (1977), S. 26–30
- [36] GIGLIO, M. ; VENDRAMINI, A.: Optical study of a convective instability in a binary liquid mixture heated from above. In: *Optics Communications* 20 (1977), S. 438–440
- [37] GIGLIO, M. ; VENDRAMINI, A.: Buoyancy-Driven Instability in a Dilute Solution of Macromolecules. In: *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977), S. 1014–1017
- [38] KOLODNER, P. ; WILLIAMS, H. ; MOE, C.: Optical measurements of the Soret coefficient of ethanol/water solutions. In: *J. Chem. Phys.* 88 (1988), S. 6512–6524
- [39] ZHANG, K. J. ; BRIGGS, M. E. ; GAMMON, R. W. ; SENGERS, J. V.: Optical measurement of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), Mai, S. 6881–6892

- [40] PIAZZA, R.: Thermal diffusion in ionic micellar solutions. In: *Phil. Mag.* 83 (2003), S. 2067–2085
- [41] PAROLA, A. ; PIAZZA, R.: Particle thermophoresis in liquids. In: *Eur. Phys. J. E* 15 (2004), S. 255–263
- [42] BRAIBANTI, M. ; VIGOLO, D. ; PIAZZA, R.: Does Thermophoretic Mobility Depend on Particle Size? In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008)
- [43] FIROOZABADI, A.: Persönliche Mitteilung
- [44] KÖNIGER, A. ; MEIER, B. ; KÖHLER, W.: Measurement of the Soret, diffusion, and thermal diffusion coefficients of three binary organic benchmark mixtures and of ethanol-water mixtures using a beam deflection technique. In: *Phil. Mag.* 89 (2009), S. 907–923
- [45] POLLAK, T. ; KÖHLER, W.: Critical assessment of diffusion coefficients in semidilute to concentrated solutions of polystyrene in toluene. In: *J. Chem. Phys.* 130 (2009), S. 124905
- [46] HAUGEN, K. B. ; FIROOZABADI, A.: On Measurement of Molecular and Thermal Diffusion Coefficients in Multicomponent Mixtures. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), S. 17678–17682
- [47] BECKER, A. ; KÖHLER, W. ; MÜLLER, B.: A Scanning Michelson Interferometer for the Measurement of the Concentration and Temperature Derivative of the Refractive Index of Liquids. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99 (1995), S. 600–608
- [48] LIE, W. B. ; SEGRÈ, P. N. ; GAMMON, R. W. ; SENGERS, J. V. ; LAMVIK, M.: Determination of the temperature and concentration dependence of the refractive index of a liquid mixture. In: *J. Chem. Phys.* 101 (1994), S. 5058–5069
- [49] BERGMANN ; SCHÄFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik – Optik*. 9. Auflage. de Gruyter, 1993
- [50] TAYLOR, R. ; KRISHNA, R.: *Multicomponent Mass Transfer*. 1. Auflage. Wiley, New York, 1993
- [51] WITTKO, G. ; KÖHLER, W.: Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene by a holographic grating technique. In: *Phil. Mag.* 83 (2003), S. 1973–1987
- [52] ROSSMANITH, P. ; KÖHLER, W.: Polymer Polydispersity Analysis by Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering. In: *Macromolecules* 29 (1996), S. 3203–3211

- [53] KÖNIGER, A. ; WUNDERLICH, H. ; KÖHLER, W.: Measurement of diffusion and thermal diffusion in ternary fluid mixtures using a two-color optical beam deflection technique. In: *J. Chem. Phys* 132 (2010), S. 174506
- [54] MUTHSAM, H. J.: *Lineare Algebra und ihre Anwendungen*. 1. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, 2006
- [55] PLATTEN, J. K. ; BOU-ALI, M. M. ; COSTESÈQUE, P. ; DUTRIEUX, J. F. ; KÖHLER, W. ; LEPLA, C. ; WIEGAND, S. ; WITTKO, G.: Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures. In: *Phil. Mag.* 83 (2003), S. 1965–1971
- [56] GALAND, Q. ; VAERENBERGH, S. V. ; MONTEL, F.: Measurement of Diffusion Coefficients in Binary and Ternary Mixtures by the Open Ended Capillary Technique. In: *Energy & Fuels* 22 (2008), S. 770–774
- [57] WITTKO, G.: *Präzise Bestimmung der Diffusions– Thermodiffusions– und Soret–Koeffizienten ausgewählter organischer Lösungsmittel mittels transients holographischer Gitter*, Universität Bayreuth, Diplomarbeit, 2001
- [58] HARTMANN, S. ; WITTKO, G. ; KÖHLER, W. ; MOROZOV, K. I. ; ALBERS, K. ; SADOWSKI, G.: Thermophobicity of Liquids: Heats of Transports in Mixtures as Pure Component Properties In: *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012), S. 065901
- [59] WAKEHAM, W. A. ; NAGASHIMA, A. ; SENGERS, J. V.: *Measurement of the Transport Properties of Fluids. Volume III*. Blackwell Scientific Publications, 1991 (JUPAC Chemical Data Series No. 37)
- [60] TAYLOR, G.: Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube. In: *Proc. R. Soc. London A* 219 (1953), S. 186–203
- [61] POELMAN, D. ; SMET, P. F.: Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review. In: *J. Phys. D* 36 (2003), S. 1850–1857
- [62] TATIAN, B.: Fitting refractive-index data with the Sellmeier dispersion formula. In: *Appl. Opt.* 23 (1984), S. 4477–4485
- [63] KÖHLER, W. ; SCHÄFER, R.: Polymer Analysis by Thermal-Diffusion Forced Rayleigh Scattering. In: *Adv. Polym. Sci.* 151 (2000), S. 1–59
- [64] MIALDUN, A. ; SHEVTSOVA, V.: Open Questions on Reliable Measurements of Soret Coefficients. In: *Microgravity Sci. Technol.* 21 (2009), S. 31–36
- [65] PLATTEN, J. K.: The Soret Effect: A Review of Recent Experimental Results. In: *J. Appl. Mech.* 73 (2006), S. 5–15

- [66] LEPPLA, C. ; WIEGAND, S.: Investigation of the Soret effect in binary liquid mixtures by thermal-diffusion-forced Rayleigh scattering (contribution to the benchmark test). In: *Phil. Mag.* 83 (2003), S. 1989–1999
- [67] PLATTEN, J. K. ; BOU-ALI, M. M. ; DUTRIEUX, J. F.: Precise determination of the Soret, thermodiffusion and isothermal diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (contribution of the University of Mons to the benchmark test). In: *Phil. Mag.* 83 (2003), S. 2001–2010
- [68] BOU-ALI, M. M. ; VALENCIA, J. J. ; MADARIAGA, J. A. ; SANTAMARÍA, C. ; ECENARRO, O. ; DUTRIEUX, J. F.: Determination of the thermodiffusion coefficient in three binary organic liquid mixtures by the thermogravitational method (contribution of the Universidad del País Vasco, Bilbao, to the benchmark test). In: *Phil. Mag.* 83 (2003), S. 2011–2015
- [69] COSTESÈQUE, P. ; LOUBET, J.-C.: Measuring the Soret coefficient of binary hydrocarbon mixtures in packed thermogravitational columns (contribution of Toulouse University to the benchmark test). In: *Phil. Mag.* 83 (2003), S. 2017–2022
- [70] MIALDUN, A. ; SHEVTSOVA, V.: Measurement of the Soret and diffusion coefficients for benchmark binary mixtures by means of digital interferometry. In: *J. Chem. Phys.* 134 (2011), S. 044524
- [71] ENGE, W.: *Thermodiffusion in Polymermischungen*, Universität Bayreuth, Diss., 2004
- [72] WIEGAND, S. ; NING, H. ; KRIEGS, H.: Thermal diffusion forced Rayleigh scattering setup optimized for aqueous mixtures. In: *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), S. 14169–14174
- [73] PRATT, K. C. ; WAKEHAM, W. A.: The mutual diffusion coefficient for binary mixtures of water and the isomers of propanol. In: *Proc. R. Soc. Lond. A* 342 (1975), S. 401–419
- [74] POTY, P. ; LEGROS, J. C. ; THOMAES, G.: Thermal Diffusion in Some Binary Liquid Mixtures by the Flowing Cell Method. In: *Z. Naturforsch.* 29 A (1974), S. 1915
- [75] SHEVTSOVA, V. ; MIALDUN, A. ; MELNIKOV, D. ; RYZHKOV, I. ; GAPONENKO, Y. ; SAGHIR, Z. ; LYUBIMOVA, T. ; LEGROS, J. C.: The IVIDIL experiment onboard the ISS: Thermodiffusion in the presence of controlled vibrations. In: *Comptes Rendus Mécanique* 339 (2011), S. 310–317
- [76] NIETO-DRAGHI, C. ; AVALOS, J. B. ; ROUSSEAU, B.: Computing the Soret coefficient in aqueous mixtures using boundary driven nonequilibrium molecular dynamics. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), S. 114503

- [77] ROUSSEAU, B. ; NIETO-DRAGHI, C. ; AVALOS, J. B.: The role of molecular interactions in the change of sign of the Soret coefficient. In: *Europhys. Lett.* 67 (2004), S. 976
- [78] MIALDUN, A. ; YASNOU, V. ; SHEVTSOVA, V. ; KÖNIGER, A. ; KÖHLER, W. ; MEZQUIA, D. A. ; BOU-ALI, M. M.: A comprehensive study of diffusion, thermodiffusion, and Soret coefficients of water-isopropanol mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 136 (2012), S. 244512
- [79] MENDE, D. ; SIMON, G.: *Physik – Gleichungen und Tabellen.* 13. Auflage. Fachbuchverlag Leipzig, 2001
- [80] MIALDUN, A. ; SHEVTSOVA, V.: Development of optical digital interferometry technique for measurement of thermodiffusion coefficients. In: *Int. J. Heat. Mass Transfer* 51 (2008), S. 3164–3178
- [81] CLUSIUS, K. ; DICKEL, G.: Neues Verfahren zur Gasentmischung und Isotopentrennung. In: *Naturwissenschaften* 26 (1938), S. 546–546. – 10.1007/BF01675498
- [82] CLUSIUS, K. ; DICKEL, G.: Das Trennrohrverfahren bei Flüssigkeiten. In: *Naturwissenschaften* 27 (1939), S. 148–149. – 10.1007/BF01489130
- [83] FURRY, W. H. ; JONES, R. C. ; ONSAGER, L.: On the Theory of Isotope Separation by Thermal Diffusion. In: *Phys. Rev.* 55 (1939), Jun, S. 1083–1095
- [84] MAJUMDAR, S. D.: The Theory of the Separation of Isotopes by Thermal Diffusion. In: *Phys. Rev.* 81 (1951), S. 844–848
- [85] DUTRIEUX, J. F. ; PLATTEN, J. K. ; CHAVEPEYER, G. ; BOU-ALI, M. M.: On the Measurement of Positive Soret Coefficients. In: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), S. 6104–6114
- [86] BOU-ALI, M. M. ; ECENARRO, O. ; J. A. MADARIAGA, C. M. S. ; VALENCIA, J. J.: Thermogravitational measurement of the Soret coefficient of liquid mixtures. In: *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998), S. 3321–3331
- [87] DE MEZQUIA, D. A. ; BOU-ALI, M. M. ; LARRAÑAGA, M. ; MADARIAGA, J. A. ; SANTAMARÍA, C.: Determination of Molecular Diffusion Coefficient in n-Alkane Binary Mixtures: Empirical Correlations. In: *J. Phys. Chem. B* 116 (2012), S. 2814–2819
- [88] SHEVTSOVA, V. ; LYUBIMOVA, T. ; SAGHIR, Z. ; MELNIKOV, D. ; GAPONENKO, Y. ; SECHENYH, V. ; LEGROS, J. C. ; MIALDUN, A.: IVIDIL: on-board g-jitters and diffusion controlled phenomena. In: *J. Phys.: Conf. Ser.* 327 (2011), S. 012031
- [89] SCHECHTER, R. S. ; PRIGOGINE, I. ; HAMM, J. R.: Thermal Diffusion and Convective Stability. In: *Phys. Fluids* 15 (1972), S. 379–386

- [90] VELARDE, M. G. ; SCHECHTER, R. S.: Thermal Diffusion and Convective Stability. II. An Analysis of the Convected Fluxes. In: *Phys. Fluids* 15 (1972), S. 1707–1714
- [91] PLATTEN, J. K. ; LEGROS, J.-C.: *Convection in Liquids*. 1. Auflage. Springer Berlin/New York/Tokyo, 1984
- [92] WITTKO, G. ; KÖHLER, W.: On the temperature dependence of thermal diffusion of liquid mixtures. In: *Europhys. Lett.* 78 (2007), S. 46007
- [93] POLYAKOV, P. ; WIEGAND, S.: Systematic study of the thermal diffusion in associated mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), S. 034505
- [94] BAGDASSAROV, N. S. ; FRADKOV, A. S.: Evolution of double diffusion convection in a felsic magma chamber. In: *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 54 (1993), S. 291 – 308
- [95] MCBIRNEY, A. R.: Mixing and unmixing of magmas. In: *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 7 (1980), S. 357 – 371
- [96] OLDENBURG, C. M. ; SPERA, F. J. ; YUEN, D. A.: Self-organization in convective magma mixing. In: *Earth-Science Reviews* 29 (1990), S. 331 – 348
- [97] TURNER, J. S. ; CAMPBELL, I. H.: Convection and mixing in magma chambers. In: *Earth-Science Reviews* 23 (1986), S. 255 – 352
- [98] HUPPERT, H. E. ; SPARKS, R. S. J.: Double-diffusive convection due to crystallization in magmas. In: *Ann. Rev. Earth Sci.* 12 (1984), S. 11–37
- [99] TANIGUCHI, T. ; DURACHER, D. ; DELAIR, T. ; ELAÏSSARI, A. ; PICHOT, C.: Adsorption/desorption behavior and covalent grafting of an antibody onto cationic amino-functionalized poly(styrene-N-isopropylacrylamide) core-shell latex particles. In: *Colloids Surface B* 29 (2003), S. 53 – 65
- [100] DURACHER, D. ; VEYRET, R. ; ELAÏSSARI, A. ; PICHOT, C.: Adsorption of bovine serum albumin protein onto amino-containing thermosensitive core-shell latexes. In: *Polym. Int.* 53 (2004), S. 618–626
- [101] KAWAGUCHI, H. ; FUJIMOTO, K.: Smart latexes for bioseparation. In: *Bioseparation* 7 (1998), S. 253–258
- [102] NAYAK, S. ; LEE, H. ; CHMIELEWSKI, J. ; LYON, L. A.: Folate-Mediated Cell Targeting and Cytotoxicity Using Thermoresponsive Microgels. In: *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), S. 10258–10259
- [103] BERGBREITER, D. E. ; LIU, Y.-S. ; OSBURN, P. L.: Thermomorphic Rhodium(I) and Palladium(0) Catalysts. In: *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), S. 4250–4251

- [104] LU, Y. ; MEI, Y. ; DRECHSLER, M. ; BALLAUFF, M.: Thermosensitive Core–Shell Particles as Carriers for Ag Nanoparticles: Modulating the Catalytic Activity by a Phase Transition in Networks. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006), S. 813–816
- [105] LU, Y. ; MEI, Y. ; BALLAUFF, M. ; DRECHSLER, M.: Thermosensitive Core–Shell Particles as Carrier Systems for Metallic Nanoparticles. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), S. 3930–3937
- [106] SUZUKI, D. ; KAWAGUCHI, H.: Modification of Gold Nanoparticle Composite Nanostructures Using Thermosensitive Core–Shell Particles as a Template. In: *Langmuir* 21 (2005), S. 8175–8179
- [107] NAYAK, S. ; LYON, L. A.: Soft Nanotechnology with Soft Nanoparticles. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005), S. 7686–7708
- [108] PLACK, N.: *Messung von Transportkoeffizienten von PS/PNIPAM-Kern-Schale-Kolloiden*, Universität Bayreuth, Zulassungsarbeit, 2010
- [109] WINKEL, F. ; MESSLINGER, S. ; SCHÖPF, W. ; REHBERG, I. ; SIEBENBÜRGER, M. ; BALLAUFF, M.: Thermal convection in a thermosensitive colloidal suspension. In: *NJP* 36 (2005), S. 387–409
- [110] OMARI, R. A. ; ANEESSE, A. M. ; GRABOWSKI, C. A. ; MUKHOPADHYAY, A.: Diffusion of Nanoparticles in Semidilute and Entangled Polymer Solutions. In: *J. Chem. Phys. Lett.* 113 (2009), S. 8449–8452
- [111] WONGSUWARN, S. ; VIGOLO, D. ; CERBINO, R. ; HOWE, A. M. ; VAILATI, A. ; PIAZZA, R. ; CICUTA, P.: Giant thermophoresis of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles. In: *Soft Matter* 8 (2012), S. 5857–5863
- [112] SIEBENBÜRGER, M.: Persönliche Mitteilung
- [113] BALLAUFF, M. ; LU, Y.: Smart nanoparticles: Preparation, characterization and applications. In: *Polymer* 48 (2007), S. 1815–1823
- [114] DINGENOUTS, N. ; NORHAUSEN, Ch. ; BALLAUFF, M.: Observation of the Volume Transition in Thermosensitive Core–Shell Latex Particles by Small-Angle X-ray Scattering. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 8912–8917
- [115] LU, Y. ; WITTEMANN, A. ; BALLAUFF, M. ; DRECHSLER, M.: Preparation of Polystyrene-Poly(N-isopropylacrylamide) (PS-PNIPA) Core-Shell Particles by Photoemulsion Polymerization. In: *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006), S. 1137–1141
- [116] MESSLINGER, S.: Persönliche Mitteilung

- [117] KORSCHIG, H.: Zur Messung von negativen Soret-Koeffizienten. In: *Z. Naturforsch.* 33a (1978), S. 228
- [118] LONGSWORTH, L. G.: The Temperature Dependence of the Soret Coefficient of Aqueous Potassium Chloride. In: *J. Phys. Chem.* 61 (1957), S. 1557–1562
- [119] BATCHELOR, G. K.: Brownian Diffusion of Particles with Hydrodynamic Interaction. In: *Fluid Mech.* 74 (1976), S. 1–29
- [120] DHONT, J. K. G.: Thermodiffusion of interacting colloids. II. A microscopic approach. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), S. 1642–1453
- [121] KITA, R. ; WIEGAND, S.: Soret Coefficient of Poly(N-isopropylacrylamid)/Water in the Vicinity of Coil-Globule Transition Temperature. In: *Macromolecules* 38 (2005), S. 4554–4556
- [122] SVEDBERG, F. ; KALL, M.: On the importance of optical forces in surface-enhanced Raman scattering (SERS). In: *Faraday Discuss.* 132 (2006), S. 35–44
- [123] SVEDBERG, F. ; LI, Z. ; XU, H. ; KALL, M.: Creating Hot Nanoparticle Pairs for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy through Optical Manipulation. In: *Nano Letters* 6 (2006), S. 2639–2641. – PMID: 17163680
- [124] CAMPION, A. ; KAMBHAMPATI, P.: Surface-enhanced Raman scattering. In: *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998), S. 241–250
- [125] SUGIURA, T. ; OKADA, T. ; INOUE, Y. ; NAKAMURA, O. ; KAWATA, S.: Gold-bead scanning near-field optical microscope with laser-force position control. In: *Opt. Lett.* 22 (1997), S. 1663–1665
- [126] SQALLI, O. ; BERNAL, M. ; HOFFMANN, P. ; MARQUIS-WEIBLE, F.: Improved tip performance for scanning near-field optical microscopy by the attachment of a single gold nanoparticle. In: *Appl. Phys. Lett.* 75 (2000), S. 2134–2136
- [127] GOVOROV, A. O. ; RICHARDSON, H. H.: Generating heat with metal nanoparticles. In: *Nano Today* 2 (2007), S. 30–38
- [128] RINGS, D. ; SCHACHOFF, R. ; SELMKE, M. ; CICHOS, F. ; KROY, K.: Hot Brownian Motion. In: *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), S. 090604
- [129] BENDIX, P. M. ; REIHANI, S. N. ; ODDERSHEDE, L. B.: Direct Measurements of Heating by Electromagnetically Trapped Gold Nanoparticles on Supported Lipid Bilayers. In: *ACS Nano* 4 (2010), S. 2256–2262
- [130] SCHWAIGER, F. ; ZIMMERMANN, W. ; KÖHLER, W.: Transient cage formation around hot gold colloids dispersed in polymer solutions. In: *J. Chem. Phys.* 135 (2011), S. 224905

-
- [131] BURGIS, M. ; SCHALLER, V. ; GLÄSSL, M. ; KAISER, B. ; KÖHLER, W. ; KREKHOV, A. ; ZIMMERMANN, W.: Anomalous diffusion in viscosity landscapes. In: *New J. Phys.* 13 (2011), S. 043031
- [132] RICHARDSON, H. H. ; HICKMAN, Z. N. ; GOVOROV, A. O. ; THOMAS, A. C. ; ZHANG, W. ; KORDESCH, E. M.: Thermo-optical Properties of Gold Nanoparticles Embedded in Ice: Characterization of Heat Generation and Melting. In: *Nano Letters* 6 (2006), S. 783–788
- [133] NUMATA, T. ; TATSUTA, H. ; MORITA, Y. ; OTANI, Y. ; UMEDA, N.: Localized thermal processing with a laser-trapped and heated metal nanoparticle. In: *IEEJ Trans.* 2 (2007), S. 398–401
- [134] NEOUZE, M.-A. ; SCHUBERT, U.: Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. In: *Monatsh. Chem.* 139 (2008), S. 183–195
- [135] KOGAN, M. J. ; BASTUS, N. G. ; AMIGO, R. ; GRILLO-BOSCH, D. ; ARAYA, E. ; TURIEL, A. ; LABARTA, A. ; GIRALT, E. ; PUNTES, V. F.: Nanoparticle-Mediated Local and Remote Manipulation of Protein Aggregation. In: *Nano Letters* 6 (2006), S. 110–115
- [136] ZHANG, J. Z.: Biomedical Applications of Shape-Controlled Plasmonic Nanostructures: A Case Study of Hollow Gold Nanospheres for Photothermal Ablation Therapy of Cancer. In: *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010), S. 686–695
- [137] HUSSAIN, I. ; WANG, Z. ; COOPER, A. I. ; BRUST, M.: Formation of Spherical Nanostructures by the Controlled Aggregation of Gold Colloids. In: *Langmuir* 22 (2006), S. 2938–2941
- [138] MESSINA, E. ; CAVALLARO, E. ; CACCIOLA, A. ; IATI, M. A. ; GUCCIARDI, P. G. ; BORGHESE, F. ; DENTI, P. ; SAIJA, R. ; COMPAGNINI, G. ; MENEGHETTI, M. ; AMENDOLA, V. ; MARAGÒ, O. M.: Plasmon-Enhanced Optical Trapping of Gold Nanoaggregates with Selected Optical Properties. In: *Nano* 5 (2011), S. 905–913
- [139] ZHANG, Y. ; GU, C. ; SCHWARTZBERG, A. M. ; CHEN, S. ; ZHANG, J. Z.: Optical trapping and light-induced agglomeration of gold nanoparticle aggregates. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), S. 165405
- [140] ECKSTEIN, H. ; KREIBIG, U.: Light induced aggregation of metal clusters. In: *Z. Phys. D* 26 (1993), S. 239–241
- [141] ASHKIN, A.: Acceleration and trapping of particles by radiation pressure. In: *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970), S. 156–159
- [142] ASHKIN, A. ; DZIEDZIC, J. M.: Optical Levitation by Radiation Pressure. In: *Appl. Phys. Lett.* 19 (1971), S. 283–285

- [143] ASHKIN, A. ; DZIEDZIC, J. M. ; BJORKHOLM, J. E. ; CHU, S.: Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles. In: *Opt. Lett.* 11 (1986), S. 288–290
- [144] ASHKIN, A.: Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers. In: *PNAS* 94 (1997), S. 4853–4860
- [145] SVOBODA, K. ; BLOCK, S. M.: Optical trapping of metallic Rayleigh particles. In: *Opt. Lett.* 19 (1994), S. 930–932
- [146] HANSEN, P. M. ; BHATIA, V. K. ; HARRIT, N. ; ODDERSHEDE, L.: Expanding the Optical Trapping Range of Gold Nanoparticles. In: *Nano Lett.* 5 (2005), S. 1937–1942
- [147] SEOL, Y. ; CARPENTER, A. E. ; PERKINS, T. T.: Gold nanoparticles: enhanced optical trapping and sensitivity coupled with significant heating. In: *Opt. Lett.* 31 (2006), S. 2429–2431
- [148] YOSHIKAWA, H. ; MATSUI, T. ; MASUHARA, H.: Reversible assembly of gold nanoparticles confined in an optical microcage. In: *Phys. Rev. E* 70 (2004), S. 061406
- [149] FURUKAWA, H. ; YAMAGUCHI, I.: Optical trapping of metallic particles by a fixed Gaussian beam. In: *Opt. Lett.* 23 (1998), S. 216–218
- [150] KE, P. C. ; GU, M.: Characterization of Trapping Force on Metallic Mie Particles. In: *Appl. Opt.* 38 (1999), Jan, S. 160–167
- [151] SATO, S. ; HARADA, Y. ; WASEDA, Y.: Optical trapping of microscopic metal particles. In: *Opt. Lett.* 19 (1994), S. 1807–1809
- [152] GUFFEY, M. J. ; SCHERER, N. F.: All-Optical Patterning of Au Nanoparticles on Surfaces Using Optical Traps. In: *Nano Letters* 10 (2010), S. 4302–4308
- [153] NEDEV, S. ; URBAN, A. S. ; LUTICH, A. A. ; FELDMANN, J.: Optical Force Stamping Lithography. In: *Nano Letters* 11 (2011), S. 5066–5070
- [154] NEUMAN, K. C. ; BLOCK, S. M.: Optical trapping. In: *Ref. Sci. Instrum.* 75 (2004), S. 2787–2809
- [155] LEBEDEW, P.: Druckkräfte des Lichtes. In: *Ann. d. Phys.* 6 (1901), S. 434–458
- [156] NICHOLS, E. E. ; HULL, G. F.: The Pressure due to radiation. In: *Phys. Rev.* 17 (1903), S. 26–50
- [157] JONES, R. V.: Radiation Pressure in a Refracting Medium. In: *Nature* 167 (1951), S. 439–440

- [158] DIJK, M. A. ; TCHEBOTAREVA, A. L. ; ORRIT, M. ; LIPPITZ, M. ; BERICAUD, S.; LASNE, D. ; COGNET, L. ; LOUNIS, B.: Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), S. 3486–3495
- [159] KREIBIG, U.: 100 Jahre Mie-Theorie. In: *Phys. Unserer Zeit* 39 (2008), S. 281–287
- [160] ZELENINA, A. S. ; QUIDANT, R. ; NIETO-VESPERINAS, M.: Enhanced optical forces between coupled resonant metal nanoparticles. In: *Opt. Lett.* 32 (2007), S. 1156–1158
- [161] DI LEONARDO, R. ; IANNI, F. ; RUOCCO, G.: Colloidal attraction induced by a temperature gradient. In: *Langmuir* 25 (2009), S. 4247–4250
- [162] JIANG, H.-R. ; YOSHINAGA, N. ; SANO, M.: Active Motion of a Janus Particle by Self-Thermophoresis in a Defocused Laser Beam. In: *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), S. 268302
- [163] HOFFMANN, B. ; KÖHLER, W.: Reversible light-induced cluster formation of magnetic colloids. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 262 (2003), S. 289 – 293
- [164] KELLNER, R. R. ; KÖHLER, W.: Short-time aggregation dynamics of reversible light-induced cluster formation in ferrofluids. In: *J. Appl. Phys.* 97 (2005), S. 034910
- [165] KÖNIGER, A. ; KÖHLER, W.: Optical Funneling and Trapping of Gold Colloids in Convergent Laser Beams. In: *ACS Nano* 6 (2012), S. 4400–4409
- [166] KUMAR, R. ; SHAKHER, C. ; MEHTA, D. S.: 3D Multiple Optical Trapping of Au-Nanoparticles and Prokaryote *E. coli* Using Intra-Cavity Generated Non-Circular Beam of Inhomogeneous Intensity. In: *Laser Physics* 20 (2010), S. 1514–1524
- [167] VOISIN, C. ; FATTI, N. D. ; CHRISTOFILOS, D. ; VALLÉE, F.: Ultrafast Electron Dynamics and Optical Nonlinearities in Metal Nanoparticles. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), S. 2264–2280
- [168] JOHNSON, P. B. ; CHRISTY, R. W.: Optical Constants of the Noble Metals. In: *Phys. Rev. B* 6 (1972), S. 4370–4379
- [169] CALLEN, H. B. ; WELTON, T. A.: Irreversibility and Generalized Noise. In: *Phys. Rev.* 83 (1951), S. 34–40
- [170] HUNTER, R. J.: *Foundations of colloid science – Volume I.* 1st edition. Oxford science publications, 1986
- [171] WRIGHT, W. H. ; SONEK, G. J. ; BERNIS, M.W.: Radiation Trapping forces on microspheres with optical tweezers. In: *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993), S. 715–717

- [172] SASAKI, K. ; TSUKIMA, M. ; MASUHARA, H.: Three-dimensional potential analysis of radiation pressure exerted on a single microparticle. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), S. 37–39
- [173] PRALLE, A. ; PRUMMER, M. ; FLORIN, E.-L. ; STELZER, E. H. K. ; HÖRBER, J. K. H.: Three-dimensional high-resolution particle tracking for optical tweezers by forward scattered light. In: *Microscopy Research and Technique* 44 (1999), S. 378–386
- [174] PESCE, G. ; VOLPE, G. ; DE LUCA, A. C. ; RUSCIANO, G. ; VOLPE, G.: Quantitative assessment of non-conservative radiation forces in an optical trap. In: *EPL* 86 (2009), S. 38002
- [175] CRANK, J.: *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1970
- [176] CARSLAW, H. S. ; JAEGER, J. C.: *Conduction of Heat in Solids*. 2. Auflage. Clarendon Press, Oxford, 2001
- [177] CONDAMIN, S. ; BÉNICHOU, O. ; MOREAU, M.: Random walks and Brownian motion: A method of computation for first-passage times and related quantities in confined geometries. In: *Phys. Rev. E* 75 (2007), S. 021111
- [178] KRAMERS, H. A.: Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. In: *Physica* 7 (1940), S. 284–305
- [179] HANGGI, P.: Escape from a Metastable State. In: *J. Stat. Phys.* 42 (1986), S. 105–148
- [180] GRABERT, H.: Escape from a Metastable Well: The Kramers Turnover Problem. In: *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988), S. 1683–1686
- [181] WÜRGER, A.: Thermophoresis in Colloidal Suspensions Driven by Marangoni Forces. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), S. 138301
- [182] HIEBER, C. A. ; GEBHART, B.: Mixed convection from a sphere at small Reynolds and Grashof numbers. In: *J. Fluid. Mech.* 38 (1969), S. 137–159
- [183] FENDELL, F. E.: Laminar natural convection about an isothermally heated sphere at small Grashof number. In: *J. Fluid. Mech.* 34 (1968), S. 163–176
- [184] KORTH KRISTALLE: *Datenblatt Al₂O₃*. 2003
- [185] SENGERS, J. V. ; WATSON, J. T. R.: Improved International Formulations for the Viscosity and Thermal Conductivity of Water Substances. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15 (1986), S. 1291–1314
- [186] CAPITANIO, M. ; NORMANNO, D. ; PAVONE, F. S.: High-precision measurements of light-induced torque on absorbing microspheres. In: *Opt. Lett.* 29 (2004), S. 2231–2233

- [187] FRIESE, M. E. J. ; NIEMINEN, T. A. ; HECKENBERG, N. R. ; RUBINSZTEIN-DUNLOP, H.: Optical torque controlled by elliptical polarization. In: *Opt. Lett.* 23 (1998), S. 1–3
- [188] SHEVTSOVA, V.: Persönliche Mitteilung

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Außerdem erkläre ich, dass der an die Universität Bayreuth gestellte Antrag auf Zulassung zum Promotionsverfahren meinen ersten Promotionsversuch darstellt.

Die Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern wurde weder bisher in Anspruch genommen noch wird sie künftig in Anspruch genommen.

Bayreuth, den

.....
(Andreas Königer)