
Untersuchungen zur Thermodiffusion in stark wechselwirkenden und asymmetrischen Systemen durch Labor- und Mikrogravitationsexperimente

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

von
Marcel Philippe Schraml
aus Kemnath

Tag der Einreichung: 15. September 2021
Tag des Kolloquiums: 21. Dezember 2021
Erstgutachter: Prof. Dr. Werner Köhler
Zweitgutachter: Prof. Dr. Lothar Kador

Meinen Eltern

*Die Zukunft hat viele Namen: Für Schwache ist sie das Unerreichbare,
für die Furchtsamen das Unbekannte, für die Mutigen die Chance.*

Victor Hugo

Abstract

A temperature gradient applied to a binary liquid mixture, for example, leads to a partial segregation of this system. This effect is called thermodiffusion or the Soret effect. To date, no universal microscopic theory of the Soret effect in liquid mixtures has been developed, which is why thermal diffusion is still the subject of current research.

In this work, investigations are carried out on two particular systems. First, the so-called DCMIX-3 system of water, ethanol and triethylene glycol (TEG), which is characterized by strong hydrogen bonding, and second, a strongly asymmetric mixture of fullerene, tetralin and toluene, which belongs to the DCMIX-4 program of ESA. Strongly asymmetric refers to the difference in size of the molecules involved, since the carbon cage of the fullerene, with a diameter of about 7 Å, is significantly larger than the two solvent molecules. This difference is reflected, among other things, in different diffusion times.

Using laboratory measurements and microgravity experiments, the influence of intermolecular forces on the concentration and temperature dependence of the Soret coefficient will be considered. Of particular interest are the three binary edges water/ethanol, water/TEG and ethanol/TEG, each of which shows particular effects.

A new evaluation method is developed here for optical beam deflection measurements and microgravity experiments for strongly asymmetric ternary systems. The method, based on the different diffusion times, uses a separation of the two diffusion modes and assigns them to different diffusion processes. Following the development of the theory, the applicability is checked and the method is verified by applying it to the fullerene/tetralin/toluene system. The results of the previously performed standard evaluation method are compared with the new one and the advantages of the latter are elaborated.

Kurzdarstellung

Ein Temperaturgradient der beispielsweise an einer binären Flüssigkeitsmischung angelegt wird, führt zu einer teilweisen Entmischung ebendieser. Dieser Effekt wird Thermodiffusion oder Soret-Effekt genannt. Bis heute konnte noch keine universelle mikroskopische Theorie des Soret-Effekts in Flüssigkeitsmischungen entwickelt werden, weshalb Thermodiffusion nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung ist.

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zu zwei besonderen Systemen durchgeführt. Zum einen das sogenannte DCMIX-3 System aus Wasser, Ethanol und Triethylenglycol (TEG), was sich durch starke Wasserstoffbrücken-Bindungen auszeichnet und zweitens eine stark asymmetrische Mischung aus Fulleren, Tetralin und Toluol, welches dem DCMIX-4 Programm der ESA angehört. Stark asymmetrisch bezeichnet dabei die Größenunterschiede der beteiligten Moleküle, da der Kohlenstoffkäfig des Fulleren mit einem Durchmesser von ungefähr 7 \AA deutlich größer ist als die beiden Lösungsmittelmoleküle. Dieser Unterschied zeigt sich unter anderem in unterschiedlichen Diffusionszeiten.

Anhand von Labormessungen und Mikrogravitationsexperimenten soll der Einfluss der intermolekularen Kräfte auf die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten betrachtet werden. Von besonderem Interesse sind dabei die drei binären Ränder Wasser/Ethanol, Wasser/TEG und Ethanol/TEG, welche jede für sich besondere Effekte zeigt.

Für die Auswertung von Optical Beam Deflection Messungen und Mikrogravitationsexperimenten für stark asymmetrische ternäre Systeme wird hier eine neue Auswertemethode entwickelt. Die auf den unterschiedlichen Diffusionszeiten basierende Methode verwendet eine Trennung der beiden Diffusionsmoden und ordnet diese anschaulichen Diffusionsprozessen zu. Im Anschluss an die Entwicklung der Theorie wird die Anwendbarkeit überprüft und die Methode durch die Anwendung auf das System Fulleren/Tetralin/Toluol verifiziert. Die Ergebnisse der vorher durchgeführten Standardauswertemethode werden mit der neuen Variante verglichen und die Vorteile letzterer herausgearbeitet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	5
2.1	Bilanzgleichung der Entropie	5
2.2	Phänomenologische Gleichungen	8
2.3	Thermodiffusion	10
2.3.1	Binäre Systeme	10
2.3.2	Ternäre Systeme	12
2.3.3	Referenzsystem-unabhängige Darstellung	14
3	Experimente	15
3.1	Optical Beam Deflection	15
3.1.1	Aufbau	15
3.1.2	Messprinzip und Auswertung	18
3.1.3	Einfluss der Kontrastfaktoren	23
3.1.4	Einfluss der Gravitation	27
3.2	Mehrwellenlängen-Refraktometer	30
3.3	Interferometer für thermische Kontrastfaktoren	30
3.4	Dichtemessung	32
3.5	Viskosimetrie	32
3.6	Selectable Optical Diagnostics Instrument	33
4	DCMIX-3: Wasser, Ethanol, Triethylenglycol	35
4.1	Ternäre Mischungen	35
4.1.1	Labormessungen	37
4.1.2	Mikrogravitationsmessungen	45
4.1.3	Vergleich zwischen Mikrogravitations- und Laborexperimenten	48
4.2	Binäre Mischungen	51
4.3	Vorzeichenwechsel im ternären System	58
5	DCMIX-4: Tetralin, Toluol, Buckminsterfulleren	65
5.1	Das Fulleren-Molekül	65
5.2	Probenpräparation	67
5.3	Clusterbildung, Oxidation und Degradierung	69
5.4	Korrespondierende Mischungen	72

5.5	Ternäre Auswertung	77
5.6	Zeitskalen-separierte Auswertung	84
5.6.1	Herleitung durch Zeitskalenseparation	84
5.6.2	Verifikation der Anwendbarkeit	90
5.6.3	Berechnung des Soret-Koeffizienten	95
5.6.4	Eigenschaften der schnellen und langsamen Mode	100
6	Entwicklung eines Differentialrefraktometers	107
6.1	Aufbau des Differentialrefraktometers	107
6.2	Prinzip und Auswertung einer Messung	117
6.3	Bestimmung des Brechungsindex der Luft	122
6.4	Simulation der Refraktometerküvette	123
6.4.1	Aufbau der Simulation	124
6.4.2	Erstellung des Netzes	125
6.5	Aktueller Stand des Differentialrefraktometers	131
7	Zusammenfassung	133
A	Winkelberechnung des Differential-Refraktometers	137
B	Messwerte und Anpassungsparameter	141
B.1	Dichte, Schallgeschwindigkeit, Viskosität	141
B.2	Brechungsindex	143
B.3	Diffusionskoeffizienten	154
B.4	Soret-Koeffizienten	156
B.5	Thermodiffusionskoeffizienten	160
C	Fehlerrechnung	165
C.1	Thermischer Kontrastfaktor	165
C.2	Solutaler Kontrastfaktor	165
C.3	Einträge der Amplitudenmatrix	166
C.4	Binäre Auswertung einer OBD-Messung	166
C.5	Ternäre Auswertung einer OBD/SODI-Messung	167
C.6	Zeitskalen-separierte Auswertung	167
D	Verzeichnisstruktur	169
	Literaturverzeichnis	171
	Liste der Publikationen und Finanzierung	183
	Abkürzungsverzeichnis	185

Abbildungsverzeichnis	188
Tabellenverzeichnis	191
Danksagung	191

1 Einleitung

Im Jahr 1856 führte der deutsche Physiologe *Carl Ludwig* ein simples Experiment durch: Er verwendete ein waagrechtes Glasrohr, an welches er zwei senkrechte Rohre anfügte. Das gesamte Rohr wurde anschließend mit einer Salzlösung bekannter Konzentration gefüllt und die Enden in zwei Becken getaucht. Eines wurde mit kochendem Wasser gefüllt, im anderen befand sich schmelzendes Eis. Bis zu acht mal tauchte er die Rohre für 24 Stunden ein. Anschließend untersuchte er die beiden Lösungen in den senkrechten Rohren und stellte einen Konzentrationsunterschied zwischen beiden Enden fest. Dieser Effekt wurde damals als *Hydrodiffusion* bezeichnet [1].

Der Schweizer Physiker *Charles Soret* führt 23 Jahre nach Ludwig im Jahr 1879 ähnliche Experimente durch, allerdings ohne Kenntnis von Ludwigs Arbeit. Im Gegensatz zu seinem Vorgänger beschrieb Soret jedoch nicht nur die Beobachtungen, sondern er bemühte sich um eine mathematische Beschreibung des Phänomens. Ausgangspunkt seiner Theorie waren die 1855 vom deutschen Physiologen *Adolf Fick* entwickelten Diffusionsgleichungen [2], welche Soret auf Grund seiner Beobachtungen empirisch um einen Term erweiterte [3, 4]. Diese erweiterte Diffusionsgleichung ist auch heute noch von wichtiger Bedeutung im Bereich der *Thermodiffusion* bzw. *Thermophorese*, wie der Effekt heute genannt wird. Zu Ehren der beiden Entdecker führte man die Bezeichnungen *Ludwig-Soret-Effekt* oder *Soret-Effekt* ein.

Obwohl bis heute keine vollständige mikroskopische Theorie entwickelt werden konnte, insbesondere in mehrkomponentigen Flüssigkeitsmischungen, finden sich dennoch einige Anwendungen. Erstmals technisch verwendet wurde der Soret-Effekt bedauerlicherweise in einem der dunkelsten Kapitel des 20. Jahrhunderts, während der Entwicklung der Atombombe in den Vereinigten Staaten von Amerika. Nachdem 1944 der General des *Manhattan-Projekts* die Anordnung zum Bau einer Uran-235 Anreicherungsanlage gab, entwickelten die Wissenschaftler die Anlage *S-50*, welche Thermodiffusion nutzte, um Natururan auf 0,72 % bis 0,85 % Uran-235 anzureichern [5].

Einige Forscher vermuten, dass der Soret-Effekt einen wichtigen Beitrag zur Entstehung des Lebens geleistet haben könnte. Sie gehen davon aus, dass sich aus kleinen Molekülen erste Vorläufer der größeren Biomoleküle synthetisierten [6]. Hierfür sind hohe Konzentrationen der Edukte notwendig, welche im Ozean zu dieser Zeit nicht auftraten [7, 8]. Die Wissenschaft stieß auf das *Konzentrationsproblem der Entstehung des Lebens* [9]. Eine mögliche Lösung dieses Problems kann die Thermodiffusion darstellen. So wäre es möglich, dass sich durch diese in den Poren der

sogenannten *schwarzen Raucher* am Grund des Ozeans Moleküle anreicherten [10, 11]. Hierbei handelt es sich um hydrothermale Quellen, welche auf Grund vulkanischer Aktivität sehr heißes, mineralhaltiges Wasser ausstoßen.

Deutlich weiter im Erdinneren, genauer gesagt in der Erdkruste, spielt der Soret-Effekt auf Grund der extremen Temperaturunterschiede ebenfalls eine wichtige Rolle. Ohne diesen würden die Bestandteile geringerer Dichte innerhalb eines Erdölreservoirs aufsteigen und sich an der Oberseite anreichern. Umgekehrt sinken die dichteren Komponenten ab. Der geothermischen Gradient in der Erdkruste kann durch den Soret-Effekt die Zusammensetzung innerhalb des Reservoirs verändern. Insbesondere erdölfördernde Firmen haben ein großes Interesse an den Zusammensetzungen. Die Wirtschaftlichkeit einer Bohrung basiert auf diesen Erkenntnissen. Aus diesem Grund wird auch heute noch aktiv Forschung an der Thermodiffusion in Rohöl betrieben [12, 13].

Da, wie in einem der Kapitel dieser Arbeit erläutert wird, die Gravitation einen negativen Einfluss auf die Messergebnisse in den Labormessungen haben kann, wurde mit der Durchführung von Mikrogravitationsexperimenten begonnen. Mit binären Flüssigkeitsmischungen war im Experiment IVIDIL (Influence of Vibration In Diffusion In Liquids) vor allem der Einfluss sog. *g-jitter* vorrangig von Interesse, die beispielsweise durch Erschütterungen der Apparatur in der Schwerelosigkeit entstehen. Das Experiment wurde von 2009 bis 2010 an Bord der Internationalen Raumstation ISS durchgeführt. Ebenfalls binäre Mischungen untersuchte GRAD-FLEX (GRAdient-Driven FLuctuation EXperiment), allerdings standen hier die Nichtgleichgewichtsfluktuationen im Vordergrund. Durchgeführt wurden die Messungen 2007 an Bord eines russischen FOTON-M3 Satelliten [14].

Binäre Mischungen sind jedoch weit von den in der Natur vorkommenden mehrkomponentigen Systemen entfernt. Somit rückten zeitnah ternäre Mischungen in den Fokus der Forschung. Diese Systeme haben den Vorteil, dass sie sich noch mit einfachen mathematischen Mitteln beschreiben lassen und dennoch Effekte zeigen, die in den binären Fällen nicht auftreten. Für die Analyse der Nichtgleichgewichtsfluktuationen wurde im Zuge deren das Projekt NEUF-DIX (Non-EqUilibrium Fluctuations during Diffusion in compleX liquids) „Giant Fluctuations“, auf welches hier nicht weiter eingegangen wird, ins Leben gerufen. Von besonderer Bedeutung sind die DCMIX-Programme (Diffusion and thermodiffusion Coefficients Measurements in ternary mIXtures) [15]. Mit DCMIX-1 wurde an Bord der ISS 2012 das erste von bis dato vier Experimente durchgeführt. Das bisher letzte, DCMIX-4, fand von 2018 bis 2019 statt. Alle diese Programme untersuchten neben mehreren ternären auch jeweils eine binäre Probe [14].

Im Rahmen dieser Arbeit werden zunächst in Kapitel 2 die theoretischen Hintergründe der Thermodiffusion erläutert. Dort werden auch die Arbeitsgleichungen, die später Verwendung finden, motiviert. Weiterhin wird der Einfluss verschiedener

Messgrößen und der Gravitation diskutiert. Im darauffolgenden Kapitel 3 werden die verwendeten Experimente erklärt.

Der Rest der Arbeit lässt sich in drei große Blöcke teilen. In Kapitel 4 liegt der Fokus auf dem DCMIX-3 Programm, welches das System Wasser, Ethanol und Triethylenglycol untersucht. Dieses ist durch die besonders starke intermolekulare Wechselwirkung der Wasserstoffbrückenbindung gekennzeichnet. Neben zwei ternären Zusammensetzungen, zu denen sowohl Labormessungen als auch die Auswertung der Mikrogravitationsexperimenten durchgeführt werden, stehen insbesondere die sog. binären Kanten des Gibbs-Diagramms im Vordergrund.

In Kapitel 5 wird eine besondere Probe des DCMIX-4 Programms analysiert, ein sogenanntes Nanofluid. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus Fulleren, Tetralin und Toluol. Die Besonderheit ist dabei der Größenunterschied der beteiligten Komponenten, welcher auf Grund des deutlich größeren Kohlenstoffkäfigs des Fullerens stark asymmetrisch ist. Ähnlich wie im vorherigen Kapitel werden hier ebenfalls Labormessungen durchgeführt und die Daten, welche auf der ISS gemessen wurden, ausgewertet. Weiterhin werden zwei binäre, die sog. korrespondierenden, Fulleren-Mischungen analysiert. Gegen Ende des Kapitels wird eine für stark asymmetrische Systeme anwendbare neue Auswertemethode hergeleitet und angewendet. Weiterhin wird durch verschiedene Vergleiche die Anwendbarkeit der Theorie verifiziert.

Nachdem in den beiden vorherigen Kapiteln unter anderem der starke Einfluss der solutalen Kontrastfaktoren deutlich wird, widmet sich Kapitel 6 der Entwicklung eines Differentialrefraktometers. Dieses soll die Genauigkeit der Kontrastfaktormessung erhöhen und bisher in unseren Laboren nicht verfügbare Wellenlängen zugänglich machen. Sowohl der Aufbau als auch die Verwendung und Auswertung werden beschrieben. Mit Hilfe des kommerziellen Simulationsprogramms *COM-SOL Multiphysics*[®] wird das Herzstück dieses Refraktometers, die Prismenküvette, simuliert. Im Vordergrund steht dabei eine laminare Strömungssimulation, um den Spülvorgang der Zelle zu untersuchen. Vorher wird detailliert der Aufbau der Simulation erläutert und die Erstellung eines passenden Netzes diskutiert.

Diverse Herleitungen sowie die Fehlerberechnung wurden aus Platzgründen in den Anhang verschoben. Dort sind weiterhin Messwerte, z.B. des Brechungsindizes, oder Ergebnisse von Auswertungen, z.B. der Soret-Koeffizient tabelliert.

2 Theorie

In der Thermodynamik wird ein System im thermischen Gleichgewicht dadurch charakterisiert, dass alle makroskopischen Flüsse verschwinden. Abweichungen von diesem Zustand, zum Beispiel durch das Anlegen eines Temperaturunterschieds an einer Messzelle, die vorher thermostatisiert wurde, werden im Rahmen der Nichtgleichgewichtsthermodynamik behandelt. In diesem beschriebenen Beispiel verschwindet die Entropieproduktion nicht und das System ist damit nicht im thermischen Gleichgewicht. Zu Beginn dieses Kapitels wird zunächst genauer auf die aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik bekannte Entropie eingegangen. Im Anschluss daran werden die phänomenologischen Gleichungen und die Onsager Relationen hergeleitet, da diese einen zentralen Punkt innerhalb der Nichtgleichgewichtsthermodynamik darstellen. Die Herleitungen folgen den Darstellungen in [16] sowie [17].

2.1 Bilanzgleichung der Entropie

Zur Beschreibung eines thermodynamischen System werden diesem Zustandsgrößen wie Temperatur T , Druck p oder Volumen V zugeordnet. Neben diesen sehr eingängigen Größen stellt die Entropie S eine weitere wichtige Zustandsgröße dar. Eine Änderung der Entropie kann dabei in einen internen $d_i S$ und einen externen Beitrag $d_e S$ zerlegt werden, so dass für die gesamte Änderung

$$dS = d_i S + d_e S \quad (2.1)$$

gilt. Der interne Beitrag ändert sich nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik entweder nicht oder die Entropie wächst an, woraus $d_i S \geq 0$ folgt. Im Gegensatz dazu erfolgt eine Änderung des externen Beitrags dadurch, dass ein Entropiefluss in das oder aus dem System auftritt. Dementsprechend kann dieser Beitrag auch negativ sein.

Durch die Massendichte ρ und das Volumen V lässt sich die spezifische Entropiedichte s über

$$S = \int_V \rho s \, dV \quad (2.2)$$

definieren. Wie bereits erwähnt ist eine Änderung des inneren Beitrags der Entropie nur durch eine Entropieerzeugung σ pro Einheitsvolumen und -zeit innerhalb des

Systems und der externe Beitrag nur durch den totalen Fluss $\underline{J}_{s, \text{tot}}$ pro Einheitsfläche und -zeit durch die Fläche Ω möglich. Damit lässt sich die zeitliche Änderung dieser Größen schreiben als

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int_{\Omega} \underline{J}_{s, \text{tot}} d\Omega \quad (2.3)$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV . \quad (2.4)$$

Mit Hilfe des Satzes von Gauß kann das Integral über die Fläche in Gl. (2.3) in ein Volumenintegral überführt werden. Anschließend erhält man durch Einsetzen von Gl. (2.3), Gl. (2.4) und der zeitlichen Ableitung von Gl. (2.2) in Gl. (2.1)

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} - \sigma + \nabla \cdot \underline{J}_{s, \text{tot}} = 0 . \quad (2.5)$$

Der vorletzte Ausdruck muss für ein beliebiges Volumen Gültigkeit besitzen, so dass der Integrand null sein muss.

Dies Massenerhaltung führt auf die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \underline{v} , \quad (2.6)$$

wobei $\rho = \sum_k \rho_k$ die Gesamtdichte und $\underline{v} = \sum_k \rho_k \underline{v}_k / \rho$ die Schwerpunktgeschwindigkeit ist. Aus der substantiellen Ableitung lässt sich daraus die Beziehung

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\partial s \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (s \rho \underline{v}) \quad (2.7)$$

für die Entropiedichte folgern. Mit Hilfe dieser Relation wird Gl. (2.5) umgeschrieben zu

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} &= -\nabla \cdot \underline{J}_{s, \text{tot}} + \nabla \cdot (\rho s \underline{v}) + \sigma \\ &= -\nabla \cdot \underline{J}_s + \sigma , \end{aligned} \quad (2.8)$$

wobei der Entropiefluss $\underline{J}_s = \underline{J}_{s, \text{tot}} - \rho s \underline{v}$ eingeführt wird. Dieser entspricht der Differenz zwischen dem totalen Entropiefluss und einem konvektiven Term [16].

Einerseits wird das System in infinitesimal kleine Elemente zerlegt, so dass sich jedes einzelne von ihnen für sich im Gleichgewicht befindet. Andererseits müssen diese groß genug sein, dass sie genügend Partikel enthalten, dass die makroskopische Zustandsgrößen noch definiert werden können. Für die Entropiedichte $s = s(u, \rho^{-1}, c_k)$, welche von der inneren Energie u , dem spezifischen Volumen ρ^{-1} und dem Massen-

bruch c_k abhängt, lässt sich das totale Differential über die Gibbs-Duhem-Relation

$$Tds = du + pd\rho^{-1} - \sum_k \mu_k dc_k \quad (2.9)$$

bestimmen, wobei p der Gleichgewichtsdruck und μ_k das spezifische chemische Potential der Komponente k ist. Wird angenommen, dass innerhalb des Systems konstanter Druck herrscht, keine externen Kräfte wirken und keine chemischen Reaktionen stattfinden, so können die Beziehungen [16]

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{dv}{dt} = -\rho^{-1} \nabla \underline{J}_q \quad (2.10)$$

$$\frac{dc_k}{dt} = -\rho^{-1} \nabla \underline{J}_k \quad (2.11)$$

verwendet werden, um Gl. (2.8) umzuschreiben zu

$$\rho \frac{ds}{dt} = -T^{-1} \nabla \cdot \underline{J}_q + T^{-1} \sum_k \mu_k \nabla \cdot \underline{J}_k, \quad (2.12)$$

mit dem Wärmefluss \underline{J}_q und dem Massenfluss \underline{J}_k . Dieser Ausdruck kann zur Bilanzgleichung

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \left(\frac{1}{T} \underline{J}_q - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k \underline{J}_k \right) - \frac{1}{T^2} \underline{J}_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_k \underline{J}_k \cdot T \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \quad (2.13)$$

umgeformt werden. Aus einem Koeffizientenvergleich mit Gl. (2.8) folgt für den Entropiefluss \underline{J}_s und die Entropieproduktion σ

$$\underline{J}_s = \frac{1}{T} \left(\underline{J}_q - \sum_k \mu_k \underline{J}_k \right), \quad (2.14)$$

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \underline{J}_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_k \underline{J}_k \cdot T \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right). \quad (2.15)$$

Betrachtet man diese beiden Gleichungen stellt man fest, dass sich beide aus einem Beitrag durch den Wärmefluss \underline{J}_q und einem durch den Massenfluss \underline{J}_k zusammensetzen. Der Vollständigkeit halber sei hier angemerkt, dass externe Kräfte (zum Beispiel durch Druck) oder chemische Reaktionen innerhalb des Systems nur einen Einfluss auf die Entropieproduktion haben, den Entropiefluss allerdings nicht ändern.

2.2 Phänomenologische Gleichungen

Um die thermodynamischen Gleichungen ableiten zu können, wird Gl. (2.15) mittels der Beziehung [16]

$$T d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = (d\mu_k)_T - \frac{h_k}{T} dT, \quad (2.16)$$

wobei h_k die spezifische Enthalpie der Komponente k bezeichnet und der Index T eine Ableitung bei konstanter Temperatur kennzeichnet, in die alternative Form

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \underline{J}'_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_k \underline{J}_k \cdot (\nabla \mu_k)_T \quad (2.17)$$

umgeschrieben. Dabei wurde eine neue Größe, der irreversible Wärmefluss [16]

$$\underline{J}'_q = \underline{J}_q - \sum_k h_k \underline{J}_k, \quad (2.18)$$

eingeführt. Durch diese Definition lässt sich der Entropiefluss \underline{J}_s angeben als

$$\underline{J}_s = \frac{1}{T} \underline{J}'_q + \sum_k s_k \underline{J}_k \quad (2.19)$$

mit der partiellen spezifischen Entropie $s_k = -(\mu_k - h_k)/T$ der Komponente k .

Basierend auf der alternativen Form der Entropieproduktion in Gl. (2.17) kann die allgemeine Struktur

$$\sigma = \sum_i \underline{J}_i \underline{X}_i \quad (2.20)$$

abgeleitet werden, da die einzelnen Beiträge in der Form Fluss \underline{J}_i mal Gradient einer (intensiven) Zustandsgröße \underline{X}_i vorliegen. Dieser Gradient wird im Rahmen der Nichtgleichgewichtsthermodynamik als thermodynamische Kraft bezeichnet. Im thermodynamischen Gleichgewicht verschwinden diese thermodynamischen Kräfte und die Entropieproduktion ist null.

Es ist empirisch bekannt, dass viele irreversible Prozesse linearen Gesetzen gehorchen. So wird beispielsweise bei der Diffusion der Diffusionsfluss durch einen Konzentrationsgradienten getrieben, welcher der zugehörigen thermodynamischen Kraft entspricht. Ausgedrückt wird dies durch das *erste Ficksche Gesetz* $\underline{j}_c = -D\nabla c$. Ein anderes Beispiel ist die Wärmeleitung. Hier ist die thermodynamische Kraft des Wärmestroms der Temperaturgradient. Dieser Zusammenhang wird durch das *Fouriersche Gesetz* $\underline{j}_q = -\lambda\nabla T$, wobei λ die Wärmeleitfähigkeit darstellt, beschrieben. Diese Zusammenhänge zwischen den Flüssen \underline{J}_i und den thermodynamischen Kräften können verallgemeinert werden zu [16]

$$\underline{J}_i = \sum_k L_{ik} \underline{X}_k, \quad (2.21)$$

den sogenannten *phänomenologischen Gleichungen* mit den *phänomenologischen* bzw. *Onsager-Koeffizienten* L_{ik} . Die Koeffizienten L_{ii} repräsentieren Phänomene wie Wärmeleitung oder Diffusion, wohingegen L_{ik} mit $i \neq k$ Kreuzeffekte wie zum Beispiel Thermodiffusion beschreiben. Auf mikroskopischer Ebene ist die Existenz einer Kopplung leicht zu verstehen. Ein einzelnes Teilchen trägt nicht nur zur Konzentration bei, sondern besitzt auch Energie und hat somit Einfluss auf die Temperatur. Für ein isotropes System kann gezeigt werden, dass zwei Effekte nur koppeln können, wenn die zugehörigen thermodynamischen Kräfte und Flüsse die gleichen tensoriellen Eigenschaften (d.h. den gleichen Rang) aufweisen [16]. Vereinfacht lässt sich sagen, dass der Grund hierfür im sonst unterschiedlichen Transformationsverhalten bei Spiegelung und Rotation liegt. Für eine genaue Herleitung sei auf die Literatur verwiesen [16].

Die Bewegung der einzelnen Teilchen in einem gegebenen System wird durch die zugehörigen Bewegungsgleichungen beschrieben. Diese besitzen die Eigenschaft, dass sie symmetrisch in der Zeit sind. Das bedeutet, dass bei Zeitumkehr, bzw. bei der Umkehr der Geschwindigkeiten die Teilchen ihren ursprünglich beschriebenen Pfad rückwärts durchlaufen. Es ist dabei egal, ob es sich um eine klassische oder quantenmechanische Beschreibung handelt [16]. Der norwegische Physiker *Lars Onsager* hat in [18] und [19] aus diesen mikroskopischen auf makroskopische Eigenschaften geschlossen. Er hat gezeigt, dass $L_{ik} = L_{ki}$ gilt, sofern es sich um ein nicht-rotierendes System ohne äußeres Magnetfeld handelt, da hier eine reine Umkehr der Geschwindigkeit nicht ausreichend ist. Dieser Zusammenhang wird als *Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen* bezeichnet. Eines der bekanntesten Anwendungsbeispiele ist der thermoelektrische Effekt, die Kopplung zwischen elektrischem Strom und Temperatur. Die Relation besagt hierbei, dass die Größe der beiden umgekehrten Effekte elektrischer Stromfluss zu Temperaturunterschied (Peltier-Effekt) und Temperaturunterschied zu elektrischem Stromfluss (Seebeck-Effekt) gleich ist.

Setzt man Gl. (2.21) in die allgemeine Form der Entropieproduktion aus Gl. (2.20) ein, erhält man

$$\sigma = \sum_i \sum_k L_{ik} \underline{X}_i \underline{X}_k . \quad (2.22)$$

Da diese Gleichung nach wie vor für irreversible Prozesse größer null ist, folgt daraus, dass der Ausdruck positiv definit sein muss. Gilt

$$L_{ik} + L_{ki} > 0 \quad (2.23)$$

ist dies eine hinreichende Bedingung für die positive Definitheit und es kann daraus abgeleitet werden, dass

$$L_{ii} L_{kk} > \frac{(L_{ik} + L_{ki})^2}{4} \quad (2.24)$$

gilt [16]. Es ist offensichtlich, dass diese Beschreibung nur Gültigkeit besitzt, wenn die linearen Gesetze für die Beschreibung der Phänomene ausreichend sind. Die Theorie versagt jedoch, wenn nichtlineare Gesetze Anwendung finden.

Durch den Vergleich von Gl. (2.21) und Gl. (2.22) mit Gl. (2.15) lassen sich der irreversible Wärmefluss und der Diffusionsfluss

$$\underline{J}'_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_k L_{qk} \frac{(\nabla \mu_k)_T}{T} \quad (2.25)$$

$$\underline{J}_i = -L_{iq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_k L_{ik} \frac{(\nabla \mu_k)_T}{T} \quad (2.26)$$

mit den Onsager-Koeffizienten für ein System bestehend aus n Komponenten niederschreiben.

2.3 Thermodiffusion

2.3.1 Binäre Systeme

Die bisherige Herleitung bezog sich auf ein allgemeines System bestehend aus k Komponenten, auf welches keine äußeren Kräfte wirken und in dem keine chemischen Reaktionen stattfinden. Um diese sehr theoretische Beschreibung etwas anschaulicher zu gestalten wird zunächst das einfachste mehr-komponentige System, eine binäre Mischung, genauer betrachtet. Ein solches System besteht aus einer unabhängigen und einer abhängigen Komponente mit den Konzentrationen c_1 bzw. c_2 . Aus der Gibbs-Duhem-Relation kann bei konstantem Druck und Temperatur der Zusammenhang [20]

$$c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = 0 \quad (2.27)$$

abgeleitet werden. Zusammen mit

$$(\nabla \mu_1)_{p,T} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T} \nabla c_1 \quad (2.28)$$

ergibt sich aus Gl. (2.25) und Gl. (2.26)

$$\underline{J}'_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{q1} \frac{1}{c_2 T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T} \nabla c_1, \quad (2.29)$$

$$\underline{J}_1 = -L_{1q} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{11} \frac{1}{c_2 T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T} \nabla c_1 \quad (2.30)$$

für ein binäres System. Hier wird nochmals die Bedeutung der Onsager-Koeffizienten deutlich. Die Koeffizienten L_{11} und L_{qq} beschreiben den Diffusions- bzw. Wärme-

fluss, L_{q1} und L_{1q} beschreiben die Kopplung zwischen Wärme-/Konzentrationsfluss (Soret-Effekt) bzw. Konzentrations-/Wärmefluss (Dufour-Effekt). Anstatt nur die Onsager-Koeffizienten zu betrachten können neue Koeffizienten eingeführt werden, die teilweise bereits bekannt sind [16]:

$$\lambda = \frac{L_{qq}}{T^2} \quad \text{Wärmeleitfähigkeit,} \quad (2.31)$$

$$D_D = \frac{L_{q1}}{\rho c_1 c_2 T^2} \quad \text{Dufour-Koeffizient,} \quad (2.32)$$

$$D_T = \frac{L_{1q}}{\rho c_1 c_2 T^2} \quad \text{Thermodiffusionskoeffizient,} \quad (2.33)$$

$$D = \frac{L_{11}}{\rho c_2 T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T} \quad \text{Diffusionskoeffizient.} \quad (2.34)$$

Damit lassen sich der Wärme- und Diffusionsfluss eines binären Systems vereinfacht angeben als

$$\underline{J}'_q = -\lambda \nabla T - \rho c_1 T D_D \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T} \nabla c_1, \quad (2.35)$$

$$\underline{J}_1 = -\rho c_1 c_2 D_T \nabla T - \rho D \nabla c_1. \quad (2.36)$$

Aus den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen folgt, dass $D_D = D_T$. Der Massenfluss ist durch zwei Effekte dominiert, der Thermodiffusion sowie der (Fickschen) Diffusion. Der Soret-Effekt erhöht den Konzentrationsgradienten, welcher seinerseits durch den erhöhten Diffusionsfluss seiner Ursache entgegen wirkt. Mit der Zeit bildet sich daher ein stationärer Zustand aus. Dieser ist dadurch charakterisiert, dass der Massenfluss in Gl. (2.36) verschwindet. In diesem stationären Zustand ist es möglich eine neue Größe, den *Soret-Koeffizienten* S_T der unabhängigen Spezies

$$S_T := \frac{D_T}{D} = -\frac{1}{c_1 c_2} \frac{\nabla c_1}{\nabla T} \quad (2.37)$$

einzuführen, der Diffusion D und Thermodiffusion D_T ins Verhältnis setzt. Dadurch, dass die Entropieproduktion positiv definit ist, lässt sich folgern, dass $D \geq 0$ gilt. Damit ist das Vorzeichen des Soret-Koeffizienten allein durch den Thermodiffusionskoeffizienten bestimmt [16]. Aus der Massenerhaltung folgt, dass der Soret-Koeffizient der abhängigen Komponente $-S_T$ ist. Eine Alternative zum Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten ist die Berechnung des Thermodiffusionsverhältnisses [21]

$$k_T = \frac{S_T}{T} = \frac{D_T}{D T}, \quad (2.38)$$

wie es in einigen Arbeiten zu finden ist.

2.3.2 Ternäre Systeme

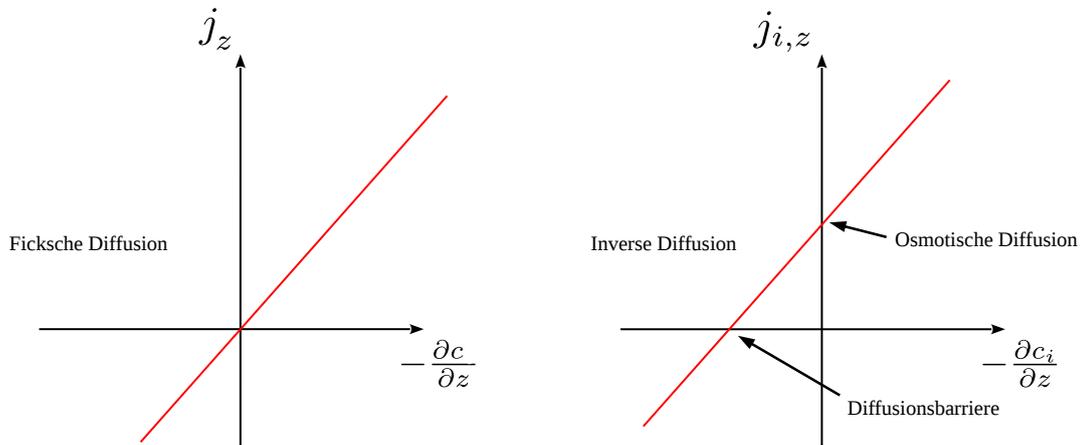


Abb. 2.1: Im Gegensatz zu einer binären Mischung (links), in welcher im isothermen Fall nur Ficksche Diffusion auftritt, zeigen mehrkomponentige Systeme (rechts) ein deutlich komplexeres Verhalten. Durch die Kreuzkopplung zwischen den Flüssen und Gradienten, vermittelt durch Nebendiagonalelemente der Diffusionsmatrix, treten Effekte wie die Diffusionsbarriere, inverse und osmotische Diffusion auf. Die Skizze entspricht einer Vorlage aus [22].

Der Schritt vom binären zum ternären System verkompliziert die Beschreibung deutlich und es treten weitere Besonderheiten von mehrkomponentigen Systemen auf. Der bei binären Mischungen auftretende Diffusionskoeffizient D muss zu einer 2×2 -Diffusionsmatrix

$$\underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

erweitert werden. Dementsprechend muss auch die Kreuzkopplung der Diffusion zwischen zwei unterschiedlichen Spezies berücksichtigt werden [22]. Der Thermodiffusionskoeffizient D'_T wird zu einem Vektor

$$\underline{D}'_T = \begin{pmatrix} D'_{T,1} \\ D'_{T,2} \end{pmatrix}. \quad (2.40)$$

Der Strich deutet an, dass der Vektor einen konzentrationsabhängigen Vorfaktor enthält. Wie dieser konzentrationsunabhängig dargestellt werden kann, wird später erläutert. Anstelle einer unabhängigen Konzentration besitzt das System nun zwei, für deren Massenflüsse dementsprechend

$$\underline{J}_1 = -\rho D'_{T,1} \nabla T - \rho D_{11} \nabla c_1 - \rho D_{12} \nabla c_2, \quad (2.41)$$

$$\underline{J}_2 = -\rho D'_{T,2} \nabla T - \rho D_{21} \nabla c_1 - \rho D_{22} \nabla c_2 \quad (2.42)$$

gilt. Die Terme, die D_{ij} mit $i \neq j$ beinhalten, beschreiben die Kreuzkopplung der Diffusion. So trägt ein beispielsweise ein Konzentrationsgradient in der Komponente 2 durch D_{12} auch zu einem Massefluss der Spezies 1 bei.

In Abb. 2.1 wird ein binäres System (links) mit einem mehrkomponentigen System (rechts) im isothermen Fall verglichen. Betrachtet wird dabei der Massenfluss einer Komponente bei einem bestimmten (negativen) Konzentrationsgradient derselbigen. In einem binären System ist der Fluss direkt proportional zum negativen Konzentrationsgradienten, die Proportionalitätskonstante ist der Diffusionskoeffizient - es handelt sich um Ficksche Diffusion. In einem mehrkomponentigen System ist das Diffusionsverhalten deutlich komplexer und so treten dort weitere Effekte auf, die im binären System nicht beobachtet werden können, da dort keine Kopplung auftreten kann. Ist der Konzentrationsgradient der Komponente i null, kann diese dennoch einen von null verschiedenen Fluss besitzen, da dieser durch die anderen Komponenten und deren Flüsse getrieben wird. Dieser Effekt wird deshalb auch *osmotische Diffusion* genannt. Die Benennung der einzelnen Bereiche folgt dabei [23]. Ein genau umgekehrter Fall zur osmotischen Diffusion liegt bei der *Diffusionsbarriere* vor. Obwohl ein Konzentrationsgradient vorliegt, tritt kein Massenfluss der zugehörigen Spezies auf. Zwischen diesen beiden Punkten liegt der Bereich der *inversen Diffusion*, in welchem der Massenfluss in die gleiche Richtung zeigt wie der zugehörige Konzentrationsgradient und diesen, im Gegensatz zur Fickschen Diffusion, verstärkt. Außerhalb dieser genannten Bereiche ist ein analoges Diffusionsverhalten wie im binären Fall anzutreffen, d.h. der Massenfluss und der Konzentrationsgradient zeigen in entgegengesetzte Richtungen.

Aus Gl. (2.41) und Gl. (2.42), genauer gesagt aus der zugehörigen Matrix \underline{D} und dem Vektor \underline{D}'_T wird, ähnlich wie im binären Fall mit Gl. (2.37), der Soret-Koeffizient einer ternären Mischung berechnet über

$$\underline{S}'_T = \underline{D}^{-1} \underline{D}'_T , \quad (2.43)$$

wobei die Einträge des Vektors \underline{S}'_T die Soret-Koeffizienten der ersten bzw. zweiten Komponente sind. Wie bereits im binären Fall zuvor, folgt der Soret-Koeffizient der abhängigen (dritten) Komponente aus der Massenerhaltung

$$0 = \sum_k S'_{T,k} . \quad (2.44)$$

Dadurch, dass die Einträge des Vektors der Thermodiffusion einen konzentrationsabhängigen Faktor beinhalten, besitzt auch der resultierende Soret-Koeffizient diese Konzentrationsabhängigkeit. Dies wird auch hier durch den Strich verdeutlicht.

2.3.3 Referenzsystem-unabhängige Darstellung

Durch den beim Übergang von binären zu ternären Mischungen notwendigen Schritt von skalaren Koeffizienten zu Matrizen und Vektoren [22], muss die Abhängigkeit vom Referenzsystem beachtet werden [24]. Um die bisherigen Herleitungen im ternären Fall zu vereinfachen, wurden deshalb die Größen $\underline{D}'_{\text{T}}$ und $\underline{S}'_{\text{T}}$ eingeführt, welche einen konzentrationsabhängigen Faktor enthält.

Da alle Konzentrationen der in dieser Arbeit auftretenden Messungen in Massenbrüchen angegeben werden, sind die zugehörigen gestrichelten Koeffizienten im sogenannte *baryzentrische Referenzsystem* angegeben. Werden in einem System anstelle der Massen die Stoffmengenanteile verwendet, können die Soret- bzw. Thermodiffusionskoeffizienten nicht direkt miteinander verglichen werden, da sich die Referenzsysteme und damit der konzentrationsabhängige Faktor unterscheiden. Aus einer gegebenen Stoffmengenkonzentration x_i kann über

$$c_i = \frac{x_i M_i}{x_1 M_1 + x_2 M_2 + (1 - x_1 - x_2) M_3} \quad (2.45)$$

die Massenkonzentration c_i berechnet werden, wobei M_i die molaren Massen der Komponenten sind.

Um die Soret-/Thermodiffusionskoeffizienten mit Literaturdaten oder binären Werten vergleichen zu können, ist dementsprechend eine Referenzsystem-freie Darstellung notwendig. Diese muss so beschaffen sein, dass sie einerseits ohne konzentrationsabhängige Faktoren auskommt und andererseits muss sie im binären Grenzfall im Einklang mit Gl. (2.37) stehen. In [24] wird eine Herleitung für die Matrix

$$\underline{Z} := \begin{pmatrix} c_1(1 - c_1) & -c_1 c_2 \\ -c_1 c_2 & c_2(1 - c_2) \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

erläutert, die genau diese Eigenschaften erfüllt. Dort wird ebenfalls auf die analog aufgebaute Matrix für das Stoffmengen-Referenzsystem eingegangen.

Mit dem in dieser Arbeit *de Zárate-Matrix* genannten Tensor können über die Zusammenhänge [24]

$$\underline{S}_{\text{T}} = \underline{Z}^{-1} \cdot \underline{S}'_{\text{T}} \quad (2.47)$$

$$\underline{D}_{\text{T}} = \underline{Z}^{-1} \cdot \underline{D}'_{\text{T}} \quad (2.48)$$

der Soret- und der Thermodiffusionskoeffizient in der Referenzsystem-unabhängigen Form angegeben werden. Zwischen Soret- und Thermodiffusionskoeffizient besteht außerdem die Beziehung [24]

$$\underline{D}_{\text{T}} = \underline{Z}^{-1} \underline{D} \underline{Z} \underline{S}_{\text{T}} . \quad (2.49)$$

3 Experimente

Zentral bei der Messung der Transportkoeffizienten in Flüssigkeitsmischungen ist die *Optical Beam Deflection* (OBD), die neben *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering* (TDFRS) [25–28], *Optical Digital Interferometry* (ODI) [29–31] und *Thermogravitational Column* (TGC) [32–35] eine der am meisten genutzten Techniken ist. Für detailliertere Informationen zu den anderen Messmethoden sei auf die genannten Quellen verwiesen. In den Bayreuther Laboratorien findet sowohl OBD als auch TDFRS Anwendung. Sämtliche Messungen in dieser Arbeit werden allerdings ausschließlich mit OBD durchgeführt. Zu Beginn dieses Kapitels wird deshalb genauer auf diese Methode eingegangen. In den weiteren Unterkapiteln werden die kommerziellen Mehrwellenlängen-Refraktometer vorgestellt, die für die Bestimmung der Kontrastfaktoren verwendet werden. Weiterhin wird die interferometrische Bestimmung der thermischen Kontrastfaktoren erklärt und die Messprinzipien für Viskositäts- und Dichtemessungen erläutert.

3.1 Optical Beam Deflection

Das Grundprinzip der OBD ist einfach. Der Brechungsindex eines ternären Gemischs $n(\lambda, p, c_1, c_2, T)$ hängt neben der Wellenlänge und dem Druck auch von den Konzentrationen der unabhängigen Komponenten sowie der Temperatur ab. Das Anlegen eines Temperaturgradienten an einer mit dem Gemisch gefüllten Soret-Zelle erzeugt einen Gradienten im Brechungsindex. Durch den Soret-Effekt entsteht durch den Temperaturunterschied weiterhin ein Gradient in der Konzentration, der seinerseits einen Brechungsindexgradienten erzeugt. Fällt ein Laserstrahl senkrecht zum resultierenden Nettobrechungsindexgradienten ein, so erfährt dieser eine Ablenkung. Diese wird mit Hilfe einer Kamera zeitabhängig aufgezeichnet.

3.1.1 Aufbau

In den Laboratorien stehen zwei unterschiedliche OBD-Anlagen zur Verfügung. Diese unterscheiden sich in der Anzahl der verfügbaren Wellenlängen: Der im Folgenden als 2-OBD bezeichnete Aufbau besitzt Laser der Wellenlängen 405,8 nm (*Sony SLD3235VF* Laserdiode mit Lasermodulator *ELUB786* aus der Elektronikwerkstatt der Universität Bayreuth) und 632,8 nm (*Schäfter+Kirchhoff 51nano FCM*), der 4-OBD genannte Versuchsaufbau besteht aus vier Lasern der Wellenlängen 405,8 nm

3 Experimente

(*CrystaLaser*[®] *DL405-010-SO*), 532,0 nm (frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser von *3B Scientific*), 632,8 nm (*Schäfter+Kirchhoff 51nano FCM*) und einem auf 935 nm eingestellten Distributed Feedback Laser (*nanoplus DFB-935-4-BF2-FC/APC*) inklusive Temperatursteuerung.

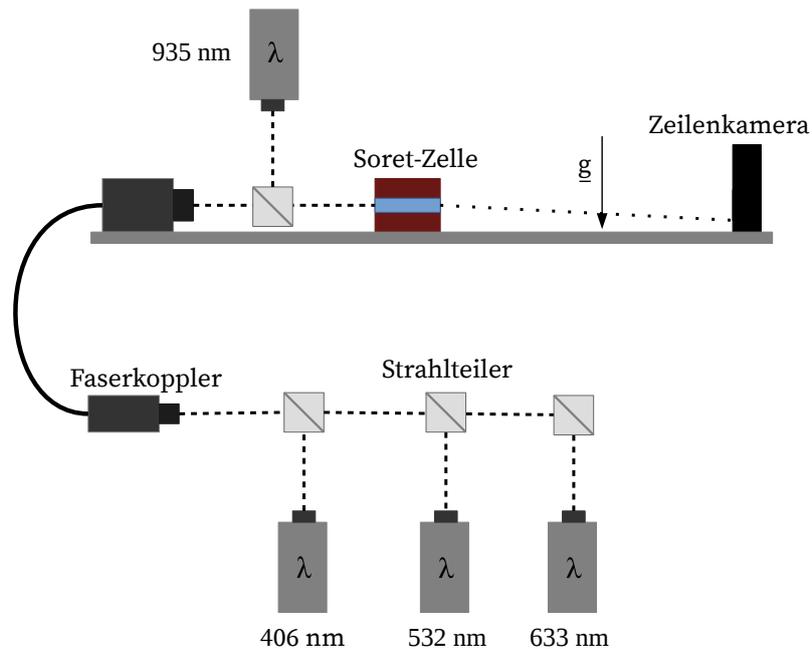


Abb. 3.1: Die für die Messung verwendeten Laser im sichtbaren Bereich werden über Strahlteiler bzw. über dichroitische Spiegel in eine gemeinsame Faser eingekoppelt. Der Strahl tritt aus einem Kollimator aus, welcher zusammen mit der Soret-Zelle und der Zeilenkamera auf einer Schiene montiert ist. Über einen Strahlteiler wird der infrarote Laser auf den gleichen Strahlengang wie die sichtbaren Wellenlängen gebracht. Der Abstand zwischen Zelle und Kamera beträgt 1,320 m. Der an die Soret-Zelle angelegte Temperaturgradient kann parallel oder antiparallel zur Gravitation eingestellt werden.

Über Strahlteilerwürfel oder dichroitische Spiegel werden die Laser im sichtbaren Spektralbereich in eine gemeinsame Faser eingekoppelt. Der Kollimator, aus welchem sie austreten, ist zusammen mit der Soret-Zelle und der Zeilenkamera auf einer gemeinsamen *X95*-Schiene montiert. Der Infrarot-Laser im Fall der 4-OBD besitzt eine eigene Faser und wird erst vor der Soret-Zelle über einen Dichroiten auf den gleichen Strahlengang wie die sichtbaren Wellenlängen gebracht. Dieser verläuft im Fall ohne angelegten Temperaturgradienten parallel zur Schiene und trifft sowohl auf die Soret-Zelle als auch auf die Kamera, die sich 1,320 m nach der Zelle befindet, senkrecht auf. Abb. 3.1 zeigt eine vereinfachte Skizze für den Aufbau der 4-OBD-Anlage.

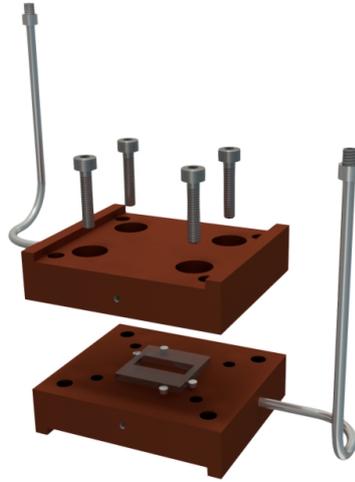


Abb. 3.2: Wie in der Explosionsansicht gut zu erkennen ist, besteht die Soret-Zelle aus einem zwischen zwei Kupferplatten befindlichen Quarzglasrahmen. Als Dichtung zwischen Kupfer und Glas dienen passend ausgestanzte PTFE-Folien mit einer Dicke von $100\ \mu\text{m}$ (nicht in der Abbildung gezeigt). In den Kupferblöcken befinden sich Bohrungen für die Temperatursensoren, zusätzlich sind zum Befüllen der Zelle Kapillaren mit Luer-Lock-Anschluss eingelötet.

Das Herzstück des Aufbaus ist die Soret-Zelle, deren Aufbau in Abb. 3.2 als Explosionsdarstellung gezeigt ist. Die Zelle besteht aus zwei Kupferplatten, die zum Befüllen mit Kapillaren versehen sind. An diese können *Hamilton*[®]-Spritzen über den Luer-Lock-Anschluss angebracht werden. Zwischen beiden Platten wird ein Glasrahmen aus Quarz eingesetzt, der eine Spezialanfertigung von *JapanCell Co., Ltd.* ist. Um die Dichtigkeit zu gewährleisten, wird jeweils auf beiden Seiten des Rahmens zwischen Glas und Kupfer eine PTFE-Folie von $100\ \mu\text{m}$ Dicke eingesetzt. Die Aussparung für die Probe innerhalb des Glases weist eine geometrische Weglänge von $10,00\ \text{mm}$ auf. Damit der Rahmen senkrecht zum Strahlengang ausgerichtet ist, wird dieser, wie in Abb. 3.2 zu sehen ist, zwischen vier Anschlagstifte gelegt.

Vor dem Zusammenbau wird die Dicke der beiden Kupferplatten mit Hilfe einer Mikrometerschraube vermessen. Anschließend werden die Dichtungen sowie der Glasrahmen eingelegt und Führungsstifte in die äußeren Löcher des unteren Teils eingesetzt. Über diese wird der obere Teil der Zelle vorsichtig auf den unteren heruntengelassen. Die vier M3 Innensechskantschrauben werden zunächst nur sehr leicht angezogen und die Führungsstifte entfernt. Anschließend werden die Schrauben mit einem Drehmomentschlüssel in $10\ \text{cN m}$ Schritten bis $40\ \text{cN m}$ über Kreuz angezogen. Die Dicke der fertig zusammengebauten Messzelle wird ebenfalls mit der Mikrometerschraube gemessen, sodass anschließend die Probendicke berechnet werden kann.

In den Aussparungen auf den Außenseiten der Kupferplatten befinden sich Peltier-Elemente. Für einen besseren thermischen Kontakt wird das Kupfer vorher dünn

mit Wärmeleitpaste bestrichen. Als thermischer Gegenpol dienen zwei von einem Thermostaten auf 15 °C temperierte Aluminium-Platten, die zugleich als Halterung fungieren. Über die seitlichen Bohrungen werden Thermistoren eingeschoben, die für die Temperaturmessung an ein *Keithley Digitalmultimeter 2700/E* angeschlossen sind. Die Ansteuerung der Peltier-Elemente erfolgt über zwei von der Elektronikwerkstatt der Universität Bayreuth gebaute Konstantstromverstärker. Zur Temperatureinstellung werden die Peltier-Elemente zuerst für eine kurze Zeit (in der Größenordnung von 0,5s) mit maximalem Strom versorgt, gefolgt von einer Equilibrierungsphase von ähnlicher Dauer. Dadurch gelangt man bereits nah an die Zieltemperatur. Im Anschluss an die kurze Pause wird ein PID-Regler eingeschaltet. Dieses Vorgehen soll ein schnelles Erreichen des Temperaturgradienten vom isothermen Zustand aus ermöglichen und so einer Heaviside-Funktion nahekommen. Für die genaue Funktionsweise der Regelung sei an dieser Stelle auf die Doktorarbeit von Matthias Gebhardt [36] verwiesen sowie auf [37].

3.1.2 Messprinzip und Auswertung

Wird ein Temperaturgradient an die Soret-Zelle angelegt, bildet sich ein Brechungsindexgradient aus, der zu einer Ablenkung Δz des senkrecht zum Gradienten einfallenden Laserstrahls führt. Der Verlauf des Strahls im Inneren der Zelle ist in Abb. 3.3 als Beispiel für einen positiven Temperaturgradienten ($T_{\text{oben}} > T_{\text{unten}}$) skizziert. Mit T_0 wird die mittlere Temperatur bezeichnet, ΔT ist der Temperaturunterschied zwischen oberer und unterer Platte. Es ist wichtig, dass der Strahl mittig durch die Soret-Zelle verläuft, um Randeffekte zu minimieren. Aus der Position des Laserstrahls auf der Zeilenkamera im isothermen Zustand sowie bei angelegtem Temperaturunterschied folgt die Ablenkung Δz .

Das Signal auf der Kamera entspricht einem Gauß-Profil mit Hintergrund. Für die Positionsbestimmung wird deshalb eine Gauß-Funktion mit Offset an das Signal angepasst. Aus dem erhaltenen analytischen Ausdruck wird anschließend die Position des Maximums bestimmt und zusammen mit dem zugehörigen Zeitstempel abgespeichert. In Abb. 3.4 sind zwei Messsignale beispielhaft gezeigt. Mit dem Einschalten des Temperaturgradienten zum Zeitpunkt $t = 0$ ist ein rapider Anstieg des Messsignals zu sehen, der durch die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex entsteht. Die Messkurve wird auf den dadurch erreichten Wert, das sogenannte *thermische Plateau*, normiert. Danach ist ein deutlich langsamerer Anstieg bzw. Abfall zu erkennen, der durch den Soret-Effekt bzw. durch den dadurch entstehenden Konzentrationsgradienten verursacht wird. Die nach langen Zeiten ($t \rightarrow \infty$) erreichte konstante Ablenkung heißt dementsprechend *Soret-Plateau*.

Um die Auswertung der OBD-Kurven eines ternären System zu verstehen (der binäre Fall kann daraus als Spezialfall abgeleitet werden), wird zunächst unter

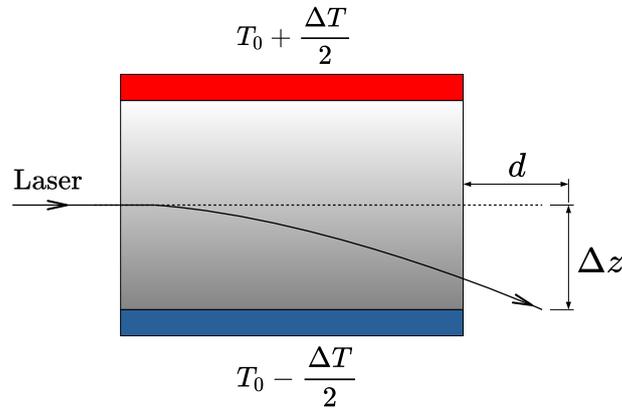


Abb. 3.3: Ein an die Messzelle der Temperatur T_0 angelegter Temperaturunterschied ΔT bewirkt einen Brechungsindexgradient. Einerseits entsteht dieser durch die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex, andererseits führt nach einiger Zeit der Soret-Effekt zu einem Konzentrationsgradienten, der ebenfalls den Brechungsindex beeinflusst. Der resultierende Brechungsindexgradient führt im Abstand d zu einer Ablenkung Δz des Laserstrahls.

Verwendung des Vektors

$$\underline{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

der die beiden unabhängigen Konzentrationen enthält, die erweiterte Diffusionsgleichung [38]

$$\frac{\partial \underline{c}}{\partial t} = \underline{D} \nabla^2 \underline{c} + \underline{D}'_T \nabla^2 T \quad (3.2)$$

betrachtet. Die beiden darin enthaltenen Differentialgleichungen sind aufgrund der Außerdiagonalelemente D_{12} und D_{21} der Diffusionsmatrix \underline{D} miteinander gekoppelt. Durch das Diagonalisieren können die Gleichungen entkoppelt werden. Erreicht wird dies durch

$$\underline{\hat{D}} := \underline{V}^{-1} \underline{D} \underline{V} \quad (3.3)$$

wobei die Transformationsmatrix \underline{V} aus den Eigenvektoren der Diffusionsmatrix besteht. Die Einträge der diagonalen Diffusionsmatrix $\underline{\hat{D}}$ entsprechen den zugehörigen Eigenwerten.

Die Temperaturregelung der Soret-Zelle gewährleistet ein möglichst schnelles Erreichen des eingestellten Temperaturgradienten. Wird zum Zeitpunkt $t = 0$ der Gradient angelegt, kann deshalb gefolgert werden, dass für Zeiten $t > 0$ für den Laplace-Operator $\nabla^2 T = 0$ gilt. Daher verschwindet für $t > 0$ der zweite Term in Gl. (3.2). An die resultierende Gleichung wird anschließend von links die Inverse

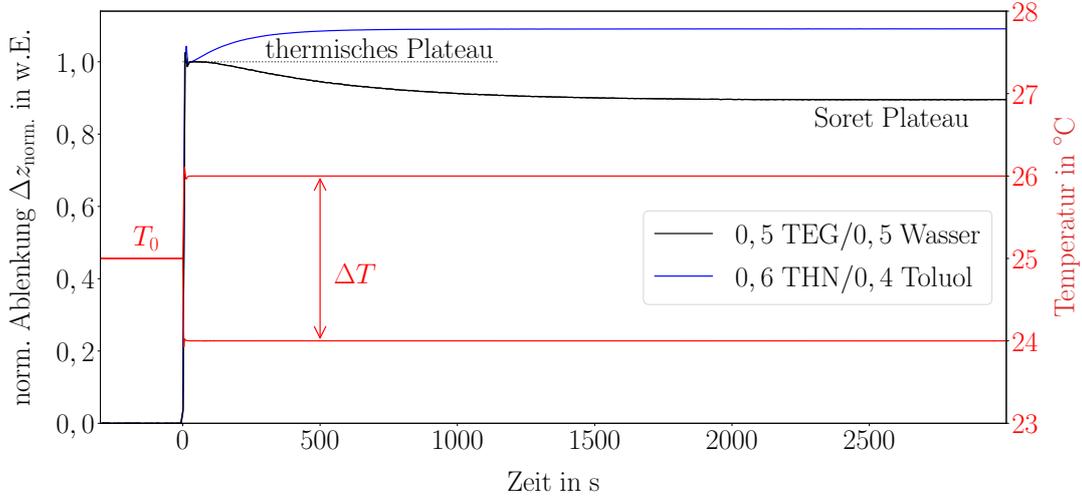


Abb. 3.4: Als Beispiel sind zwei typische OBD-Kurven für TEG/Wasser (schwarz) bzw. Tetralin/Toluol (blau) bei 25 °C im Vergleich gezeigt. Sie wurden jeweils auf das thermische Plateau normiert. Gut zu erkennen ist das unterschiedliche Ablenkverhalten (in gleiche Richtung oder entgegengesetzt zum thermischen Plateau) sowie die unterschiedlichen Zeitkonstanten. Der Peak der blauen Kurve bei $T \approx 0$ entsteht durch das Überschwingen der Temperaturregelung und wird in der weiteren Auswertung ignoriert. Zum Vergleich ist auch das Temperatursignal der oberen und unteren Platte der TEG/Wasser-Messung in rot eingezeichnet.

der Transformationsmatrix

$$\underline{\underline{V}}^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \underline{c} = \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{D}} (\nabla^2 \underline{c}) . \quad (3.4)$$

multipliziert.

Durch das Einschreiben der Einheitsmatrix $\underline{\underline{1}} = \underline{\underline{V}} \underline{\underline{V}}^{-1}$ erhält man

$$\underline{\underline{V}}^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \underline{c} = \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{D}} \underline{\underline{V}} \underline{\underline{V}}^{-1} (\nabla^2 \underline{c}) \quad (3.5)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} (\underline{\underline{V}}^{-1} \underline{c}) = \hat{\underline{\underline{D}}} \nabla^2 (\underline{\underline{V}}^{-1} \underline{c}) , \quad (3.6)$$

wobei direkt die diagonale Diffusionsmatrix $\hat{\underline{\underline{D}}}$ identifiziert werden kann. Da weder die Transformationsmatrix $\underline{\underline{V}}$ noch deren Inverse von der Zeit oder dem Ort abhängen, kommutieren sie sowohl mit dem Differentialoperator $\partial/\partial t$ als auch mit dem Laplace-Operator ∇^2 . Die zugehörigen Konzentrationen des entkoppelten Gleichungssystem können folglich als

$$\underline{C} := \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{c} \quad (3.7)$$

angegeben werden.

Für einen Temperaturgradienten entlang der z -Achse lautet dementsprechend das Differentialgleichungssystem

$$\frac{\partial \underline{C}}{\partial t} = \underline{\hat{D}} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} \underline{C} \right). \quad (3.8)$$

Wie in [38] beschrieben, werden vor dem Lösen des Gleichungssystems dimensionslose Größen eingeführt und mit diesen Gl. (3.8) umgeschrieben. Hierzu betrachtet man den Konzentrationsunterschied $\delta c_{\infty, i}$ der Komponente i zwischen der kalten und der heißen Platte im stationären Zustand, d.h. für Zeiten $t \rightarrow \infty$. Analog zu Gl. (3.7) kann daraus der Konzentrationsunterschied im entkoppelten System $\delta C_{\infty, i}$ bestimmt werden. Durch Normierung der transformierten Konzentrationen C_i und unter Verwendung der charakteristischen Zeitkonstante [38]

$$\tau_i = \frac{h^2}{\hat{D}_i}, \quad (3.9)$$

wobei h die Höhe der Soret-Zelle bzw. der Abstand der Platten ist, lassen sich die dimensionslosen Größen [38]

$$\underline{\tilde{C}} = \begin{pmatrix} \frac{C_1}{\delta C_{\infty, 1}} \\ \frac{C_2}{\delta C_{\infty, 2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\delta C_{\infty, 1}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\delta C_{\infty, 2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \underline{\underline{\delta C_{\infty}}}^{-1} \underline{C} \quad (3.10)$$

$$\tilde{z} = \frac{z}{h} \quad (3.11)$$

$$\tilde{t}_i = \frac{t}{\tau_i} = \frac{t}{h^2 / \hat{D}_i} \quad (3.12)$$

definieren. Diese sind durch eine Tilde gekennzeichnet. Mit diesem Satz Variablen lässt sich Gl. (3.8) umschreiben zu [38]

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial \tilde{t}_1} \\ \frac{\partial \tilde{C}_2}{\partial \tilde{t}_2} \end{pmatrix} = \frac{\partial^2}{\partial \tilde{z}^2} \underline{\tilde{C}}. \quad (3.13)$$

Die Lösung der entkoppelten Diffusionsgleichungen wurde von K. B. Haugen und A. Firoozabadi bestimmt. Für den dimensionslosen Konzentrationsgradienten

gilt [39]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial \tilde{z}} &= 1 + \frac{1}{2} \sum_{n=-N}^N (-1)^n \left[\operatorname{erf} \left(\frac{2\tilde{z} - (2n+1)}{4\sqrt{\tilde{t}_i}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{2\tilde{z} - (2n-1)}{4\sqrt{\tilde{t}_i}} \right) \right] \\ &+ \sum_{n=-N}^N \frac{(1-)^n}{4\sqrt{\pi\tilde{t}_i}} \left[\exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - (2n+1))^2}{16\tilde{t}_i} \right) + \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - (2n-1))^2}{16\tilde{t}_i} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Ein mittig durch die Messzelle laufender Laserstrahl erfährt nach dem Anlegen des Temperaturgradienten an mehreren Stellen eine Ablenkung: Einfluss auf den Strahlengang hat, neben der Probe selbst, die umgebende Luft sowie der Glasrahmen. Die Gesamtablenkung des Strahls mit der Wellenlänge λ_k ist [40]

$$\delta z_k = l \left\langle \frac{\partial n_k}{\partial z_k} \right\rangle \left(\frac{l}{2n_k} + \frac{l_g}{n_{g,k}} + \frac{l_a}{n_{a,k}} \right) \approx A_k \frac{\partial n_k}{\partial z}, \quad (3.15)$$

wobei n_k der Brechungsindex der Probe bei der Wellenlänge λ_k , n_g der des Glasrahmens, n_a der Luft-Brechungsindex und l_a die Entfernung zur Kamera ist. Die Dicke des Glases ist mit l_g und die Probenschichtdicke mit l bezeichnet. Die einzig vom Aufbau und der Probe abhängigen Größen sind in der Amplitude A_k zusammengefasst. Der Laserstrahl besitzt als Gaußsches Bündel eine endliche Ausdehnung innerhalb der Zelle. Aus diesem Grund muss während des transienten Zustands über den Brechungsindexgradienten innerhalb des Profils gemittelt werden [41]. Die Mittelung wird durch die spitzen Klammern angezeigt. Aus Gründen der Verständlichkeit wird im Folgenden die Mittelung weggelassen.

Der Brechungsindex im Inneren der Soret-Zelle hängt neben der Temperatur auch von den unabhängigen Konzentrationen ab. Für den Gradienten des Brechungsindex gilt folglich

$$\frac{\partial n_k}{\partial z} = \left(\frac{\partial n_k}{\partial T} \right)_{p,c_1,c_2} \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\frac{\partial n_k}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} \frac{\partial c_1}{\partial z} + \left(\frac{\partial n_k}{\partial c_2} \right)_{p,T,c_1} \frac{\partial c_2}{\partial z}. \quad (3.16)$$

Die darin auftretenden partiellen Ableitungen $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ sowie $(\partial n / \partial T)_{p,c_1,c_2}$ nennt man solutale bzw. thermische Kontrastfaktoren. Diese haben, insbesondere im ternären Fall, einen großen Einfluss auf die Genauigkeit der ausgewerteten Messergebnisse, wie im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert wird.

Durch Einsetzen von Gl. (3.16) in Gl. (3.15) erhält man [38]

$$\begin{pmatrix} \delta z_1 \\ \delta z_2 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} A_1 & 0 \\ 0 & A_2 \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{A}}} \left[\underbrace{\begin{pmatrix} \partial_T n_1 & 0 \\ 0 & \partial_T n_2 \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{N_T}}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial z} + \underbrace{\begin{pmatrix} \partial_{c_1} n_1 & \partial_{c_2} n_1 \\ \partial_{c_1} n_2 & \partial_{c_2} n_2 \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{N_c}}} \begin{pmatrix} \partial_z c_1 \\ \partial_z c_2 \end{pmatrix} \right] \quad (3.17)$$

mit den beiden Kontrastfaktormatrizen \underline{N}_T und \underline{N}_c sowie der Matrix \underline{A} . Für die Übersichtlichkeit, werden die partiellen Ableitung in Kurzschreibweise notiert.

Unter Verwendung der dimensionslosen Größen Gl. (3.10) und Gl. (3.11) sowie der Relation in Gl. (3.7) folgt für die Ablenkung der beiden verwendeten Wellenlängen

$$\underline{\delta z} = \underline{A} \left[\underline{N}_T \underline{1} \frac{\partial T}{\partial z} + h^{-1} \underline{N}_c \underline{V} \underline{\delta C}_\infty \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{z}} \right]. \quad (3.18)$$

Theoretisch könnte diese Gleichung für die Auswertung herangezogen werden. Da TDFRS-Messungen auf das thermische Plateau normiert sind [38, 42], werden aus Gründen der Vergleichbarkeit auch die OBD-Kurven normiert. Aus Gl. (3.18) folgt mit $\partial T / \partial z = \partial T / h$ die normierte Ablenkung

$$\underline{\delta z}^{\text{norm}} = \underline{1} + \delta T^{-1} \underline{N}_T^{-1} \underline{N}_c \underline{V} \underline{\delta C}_\infty \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{z}}. \quad (3.19)$$

Diese kann mit der Definition $\underline{f}_{\text{OBD}}(t) \equiv \partial \tilde{C}(t) / \partial \tilde{z}$ mit dem dimensionslosen Konzentrationsgradienten aus Gl. (3.14) zur Arbeitsgleichung [38]

$$\underline{s}_{\text{OBD}}^{\text{norm}}(t) = \underline{1} + \underline{M} \underline{f}_{\text{OBD}}(t) \quad (3.20)$$

umgeschrieben werden. Dabei wird die Amplitudenmatrix

$$\underline{M} = \delta T^{-1} \underline{N}_T^{-1} \underline{N}_c \underline{V} \underline{\delta C}_\infty \quad (3.21)$$

eingeführt. Der Vorteil dieser Form ist, dass diese den gleichen Aufbau wie die Arbeitsgleichung einer TDFRS-Auswertung besitzt und nur die Funktion $\underline{f}_{\text{OBD}}(t)$ ersetzt werden muss. Diese Funktion beschreibt das charakteristische zeitliche Verhalten, wohingegen die Amplituden in der Matrix \underline{M} enthalten sind. Diese Arbeitsgleichung wird an die aus den OBD-Messungen erhaltenen Kurven angepasst, sodass man als Anpassungsparameter die Einträge der Amplitudenmatrix M_{ij} sowie die charakteristische Zeiten τ_i und damit die Diffusionseigenwerte \hat{D}_i erhält.

3.1.3 Einfluss der Kontrastfaktoren

Ganz allgemein gilt für den Soret-Koeffizienten im baryzentrischen Referenzsystem

$$\underline{S}'_{T,i} = - \frac{\delta c_i}{\delta T}. \quad (3.22)$$

Zusammen mit Gl. (3.21) kann dieser über

$$\underline{S}'_T = \underline{N}_c^{-1} \underline{N}_T \underline{M} \underline{1} \quad (3.23)$$

berechnet werden. Da die Kontrastfaktormatrix \underline{N}_c für die Berechnung der Soret-Koeffizienten invertiert werden muss, ist die Kenntnis der Konditionszahl K wichtig. Diese gibt an, wie stark die Lösung eines Problems von Störungen, z.B. durch Messungenauigkeiten, der Daten beeinflusst wird [43]. Unter der Annahme, dass nur die solutale Kontrastfaktormatrix einen großen Einfluss auf das Endergebnis hat, wird Gl. (3.23) mit der Definition $\underline{a}^* := \underline{N}_T \underline{M} \underline{1}$ in das Gleichungssystem

$$\underline{N}_c \underline{S}'_T = \underline{a}^* \quad (3.24)$$

umgeschrieben, wobei \underline{N}_c die durch Messfehler gestörte Matrix kennzeichnet. Dementsprechend ist \underline{S}'_T die Näherungslösung. Voraussetzung für alle weiteren Schritte ist die Invertierbarkeit der Matrix, die genau dann gegeben ist, wenn für die Determinante $\det \underline{N}_c \neq 0$ gilt [44]. Basierend auf Gl. (3.24) wird für den ternären Fall die nichtlineare aber differenzierbare Abbildung [45]

$$f : \text{GL}(2) \subset \text{Mat}_2(\mathbb{R}) \rightarrow \mathbb{R}^2, \quad \underline{N}_c \mapsto f(\underline{N}_c) = \underline{N}_c^{-1} \underline{a}^* \quad (3.25)$$

betrachtet. Die *relative normweise Kondition* des Problems (f, \underline{N}_c) ist definiert als kleinste Zahl $K_{\text{rel}} \geq 0$, so dass [45]

$$\frac{\|f(\tilde{\underline{N}}_c) - f(\underline{N}_c)\|}{\|f(\underline{N}_c)\|} \leq K_{\text{rel}} \frac{\|\tilde{\underline{N}}_c - \underline{N}_c\|}{\|\underline{N}_c\|} \quad \text{für } \tilde{\underline{N}}_c \rightarrow \underline{N}_c \quad (3.26)$$

gilt. Dabei steht \leq für kleiner oder gleich in führender Ordnung für $\tilde{\underline{N}}_c \rightarrow \underline{N}_c$ [45]. Da die Abbildung differenzierbar ist, kann die Kondition mittels des Mittelwertsatzes über die Ableitung umgeschrieben werden, sodass man letztlich für das vorliegende Gleichungssystem [45]

$$K_{\text{rel}} = \frac{\|\tilde{\underline{N}}_c\|}{\|\underline{a}^*\|} \|f'(\tilde{\underline{N}}_c)\| \leq \|\tilde{\underline{N}}_c\| \|\tilde{\underline{N}}_c^{-1}\| \quad (3.27)$$

erhält. Der letzte Vergleichsoperator folgt aus der Submultiplikativität der Matrixnorm [45]. In dieser Arbeit ist bei dem Begriff *Kondition* das Supremum der relativen Kondition aus Gl. (3.27) gemeint, das heißt

$$K = \text{cond}(\tilde{\underline{N}}_c) := \|\tilde{\underline{N}}_c\| \|\tilde{\underline{N}}_c^{-1}\| . \quad (3.28)$$

Als Matrixnorm $\|\cdot\|$ findet dabei die *Forbenius-Norm* [46, 47]

$$\|\underline{A}\| := \sqrt{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n |a_{ij}|^2} , \quad (3.29)$$

Anwendung. Diese entspricht der Wurzel aus der Summe der Betragsquadrate aller Matrixelemente.

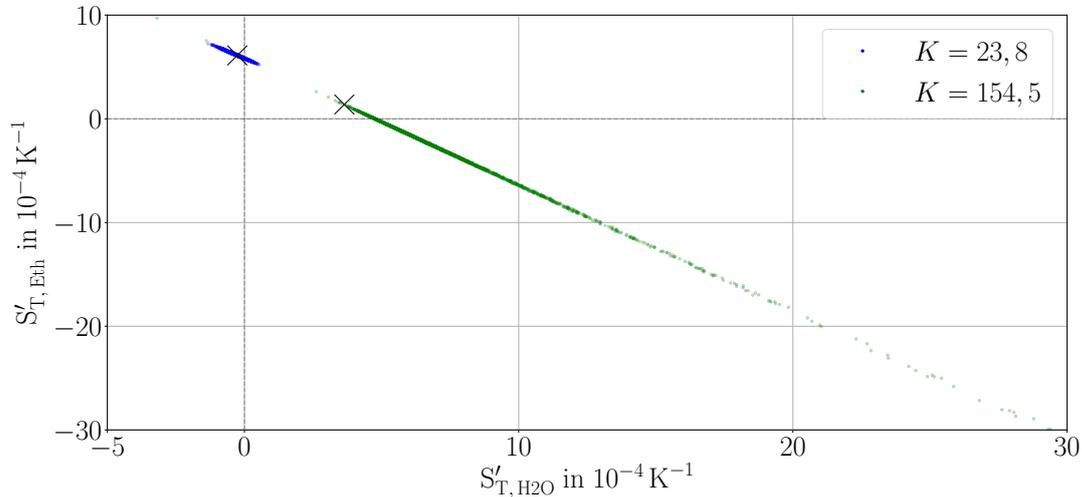


Abb. 3.5: Die Grafik zeigt eine Berechnung des Soret-Koeffizienten zusammen mit einer Monte-Carlo-Simulation für eine symmetrische Mischung aus Wasser, Ethanol und Triethylenglycol. Die Kontrastfaktormatrizen besitzen unterschiedlich große Konditionszahlen, ihre Einträge wurden mit gaußverteilten Zufallszahlen verrauscht. Die Kreuze zeigen jeweils den Mittelwert der Soret-Koeffizienten. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine große Konditionszahl den Einfluss der Rauschens sehr stark verstärkt und zu einer großen Schiefe der Verteilung führt.

Um den Einfluss der Kondition im Experiment später beurteilen zu können, werden *Monte-Carlo-Simulationen* durchgeführt (im Folgenden abgekürzt mit MC-Simulation). Neben der Tatsache, dass die solutalen Kontrastfaktoren im Vergleich zu den thermischen größere Messungenauigkeiten aufweisen, führt vor allem die Inversion der solutalen Matrix dazu, dass diese einen größeren Einfluss auf die Fehler der Transformation vom Brechungsindex- in den Konzentrationsraum hat. Aus diesem Grund werden in der MC-Simulation nur die solutalen Kontrastfaktoren betrachtet.

Abb. 3.5 zeigt beispielhaft die Berechnung des Soret-Koeffizienten für eine Wasser, Ethanol und Triethylenglycol Mischung. Hierfür werden zwei Kontrastfaktormatrizen mit unterschiedlicher Konditionszahl verwendet, um die Transformation vom Brechungsindex- in den Konzentrationsraum durchzuführen. Die Einträge der Matrizen wurden jeweils mit Zufallszahlen verrauscht. Als Zufallszahlen-Generator dient die im Python-Paket *numpy* vorhandene Funktion *random.normal*. Diese erzeugt Gauß-verteilte Zufallszahlen. Als Übergabeparameter erwartet die Funktion mindestens die Lage des Erwartungswerts μ sowie die Standardabweichung σ der Verteilung. Jeder Punkt in Abb. 3.5 steht für eine von insgesamt 250 Berechnungen,

3 Experimente

die Zufallszahlen wurden mit den Parametern $\mu = 0,0$ und $\sigma = 0,0005$ erzeugt. Die eingezeichneten Kreuze markieren jeweils den Mittelwert über alle Berechnungen.

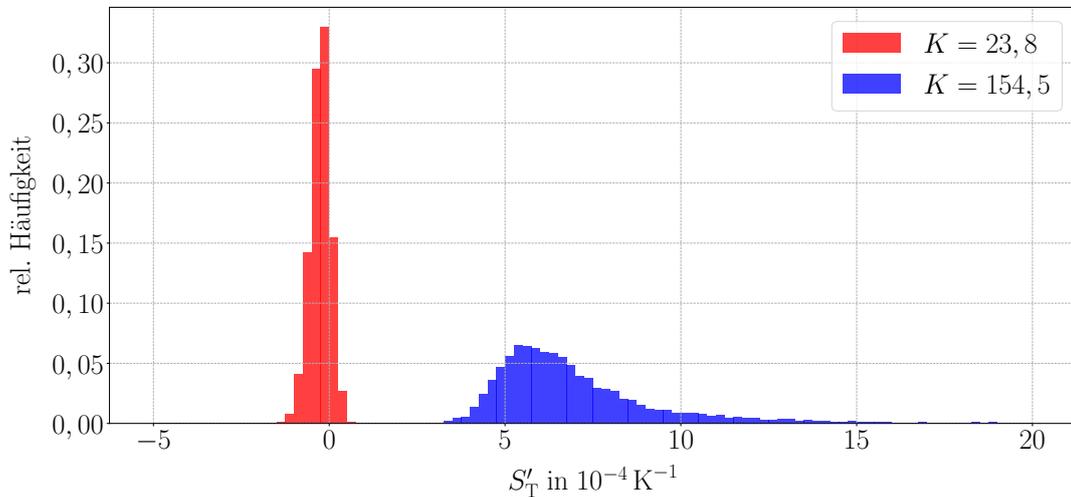


Abb. 3.6: Für die Erzeugung des Histogramms werden insgesamt 10000 Berechnungen durchgeführt und die Ergebnisse in 100 Klassen gleicher Breite für die Histogramme eingeordnet. Anschließend wurde die Fläche unterhalb der Kurven normiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Matrix mit höherer Konditionszahl eine deutlich breitere Verteilung aufweist.

Um das Verhalten der Kontrastfaktor-Matrizen weiter zu visualisieren, werden 10000 Berechnungen der MC-Simulation ($\mu = 0,0$ und $\sigma = 0,0005$) durchgeführt und aus den Ergebnissen das Histogramm in Abb. 3.6 erstellt. Die Untergrenze der ersten Klasse sowie die Obergrenze der letzten Klasse sind durch den minimalen bzw. maximalen Wert der Berechnung gegeben. Der Zwischenbereich wird in insgesamt 100 Klassen gleicher Breite eingeteilt. Anschließend wird die Fläche der Histogramme normiert. Ein direkter Vergleich beider Verteilungen zeigt deutlich die stärkere Streuung der Messwerte für die Kontrastfaktor-Matrix mit der höheren Konditionszahl. Vergleicht man das Histogramm nochmals mit Abb. 3.5, so lässt sich erkennen, dass beide Verteilungen auf einer gemeinsamen, extrem langgestreckten Ellipse liegen. Obwohl die Zufallszahlen einer symmetrischen Gauß-Verteilung genügen, führt die Transformation dazu, dass die Verteilung eine Schiefe aufweist und sich damit auch der Erwartungswert verschiebt. Im Allgemeinen kann nicht gesagt werden, dass kleine Konditionszahlen das richtige Ergebnis liefern und größere weiter von der Wahrheit entfernt sind. Die Kondition ist lediglich ein Maß für die Robustheit der Berechnung und ermöglicht eine Abschätzung des Verhaltens gegenüber kleinen Störungen.

Zusammengefasst ist eine gut konditionierte Kontrastfaktormatrix von entscheidender Bedeutung. Wie in Abb. 3.5 zu sehen ist, führt eine schlechte Konditionierung nicht nur zu stark variierenden Werten, sondern kann im Extremfall auch ein falsches

Vorzeichen liefern. Neben der Wahl des zu untersuchenden Systems, auf welches in dieser Arbeit kein Einfluss genommen werden konnte, hat auch die Messmethode der Kontrastfaktoren einen großen Einfluss auf die Kondition der resultierenden Matrix. Die in Bayreuth am weitesten verbreitete Methode hierfür ist die Messung des Brechungsindex für verschiedene Probenzusammensetzungen und der anschließender Anpassung eines Polynoms. Aus der Ableitung dieses analytischen Ausdrucks kann der Kontrastfaktor abgeschätzt werden. Das dafür verwendete Refraktometer besitzt eine Genauigkeit von $4 \cdot 10^{-5}$ Brechungsindexeinheiten [48] und ist daher nur bedingt für diese Vorgehensweise geeignet, wie Simulationen gezeigt haben [49]. Deshalb wurden bereits mehrere Versuche unternommen, um die Bestimmung der solutalen Kontrastfaktoren zu verbessern. Die Entwicklung eines Mehrfarben-Michelson-Interferometers [49, 50] konnte nicht die gewünschte Verbesserung liefern, weshalb im Rahmen dieser Arbeit das in Kapitel 6 beschriebene Differentialrefraktometer entwickelt wurde.

3.1.4 Einfluss der Gravitation

Der große Vorteil von Mikrogravitationsexperimenten ist, dass der störende Einfluss der Gravitation auf die Messergebnisse eliminiert wird. Damit lässt sich ein Satz von Referenzwerten als Vergleich für Labormessungen gewinnen. Für die Mikrogravitationsexperimente stehen verschiedene Plattformen zur Verfügung, die sich neben der Stärke der verbleibenden Gravitation (Mikrogravitationslevel) auch in der für Experimente verwendbaren Zeit unterscheiden. Einige der wichtigsten Vertreter sind *Sounding Rockets* mit einem Mikrogravitationslevel von $10^{-3} - 10^{-4}$ g und einer Dauer von bis zu sechs Minuten, *Parabelflüge* mit $10^{-2} - 10^{-3}$ g und bis zu 25 Sekunden pro Parabel oder *Fallturm*-Experimente mit $10^{-2} - 10^{-5}$ g für maximal neun Sekunden (Fallturm des ZARM in Bremen) [51].

Da die Experimente zur Thermodiffusion teils Stunden andauern, kommt keine dieser Plattformen in Frage. Deshalb wurden für Projekte wie z.B. GRADFLEX (Untersuchung von Fluktuationen während Thermodiffusion in einer Polymer-Lösung) der Raumflugkörper FOTON M3 oder die Internationale Raumstation ISS für IVIDIL (Soret-Effekt in Flüssigkeiten, Einfluss von Vibrationen) als Experimentierplattformen ausgesucht [14]. Der größte Vorteil der ISS ist ein sehr gutes Mikrogravitationslevel von $10^{-5} - 10^{-6}$ g [51]. Die nachfolgenden DCMIX-Programme, welche anstelle von binären (wie in IVIDIL) vor allem ternäre Proben betrachten, wurden ebenfalls auf der ISS durchgeführt.

In Abb. 3.7 ist der Einfluss der Gravitation bei Labormessungen deutlich zu erkennen. Abhängig von der Orientierung des Temperaturgradienten, dem Vorzeichen des Soret-Koeffizienten und der Dichten der beteiligten Substanzen kann die teilweise Entmischung zu Konvektionsrollen innerhalb der Messzelle führen. Diese resultieren in einer erneuten Durchmischung der Probe. Der Einfluss der

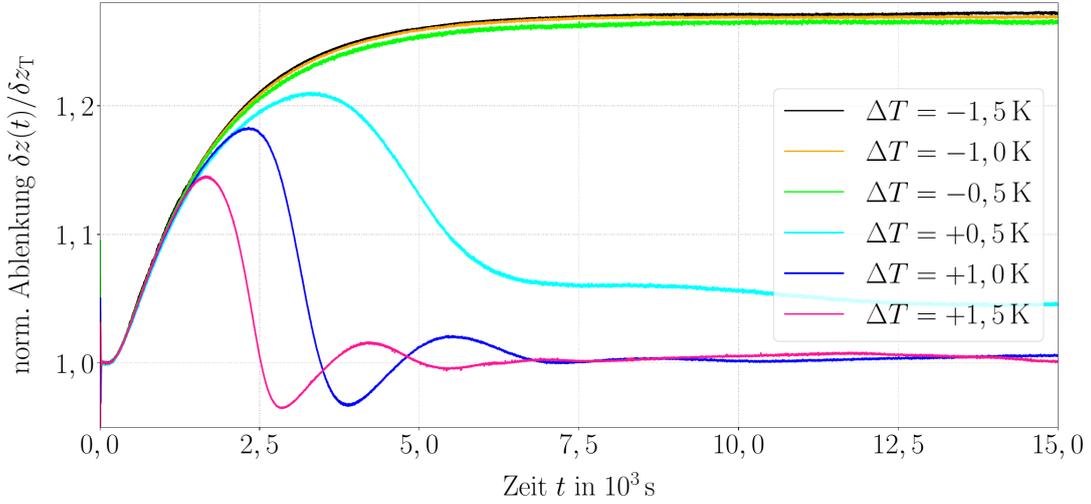


Abb. 3.7: Zeitliche Ablenkung auf der Kamera $\delta z(t)$ normiert auf das thermische Plateau δz_T für verschiedene Temperaturgradienten einer eutektischen Succinonitril/Campher-Mischung. Die mittlere Temperatur der OBD-Messung beträgt 45°C . Im Fall eines positiven Temperaturgradienten tritt, obwohl diese Konfiguration thermisch stabil ist, aufgrund des hier vorliegenden negativen Separationsverhältnisses Konvektion auf.

durch den Temperaturunterschied ΔT getriebenen Konvektion kann durch die Rayleigh-Zahl [52]

$$\text{Ra} = \frac{g\beta_T h^3 \Delta T}{D_{\text{th}}\nu} \quad (3.30)$$

abgeschätzt werden. Dabei ist g der Ortsfaktor, β_T der Wärmeausdehnungskoeffizient, h die Zellenhöhe, D_{th} die thermische Diffusivität und ν die kinematische Viskosität. Unterhalb einer kritischen Rayleigh-Zahl von $\text{Ra}_{\text{krit.}} \approx 1708$ [53] ist der Wärmetransport vorwiegend durch Wärmeleitung beeinflusst, oberhalb primär durch Konvektion.

Selbst wenn das System unterhalb der kritischen Rayleigh-Zahl liegt und damit thermisch stabil ist, kann Konvektion beobachtet werden. Der Grund hierfür liegt in Dichteunterschieden, die nicht durch thermische Ausdehnung entstehen. Eine Abschätzung dieses Effekts ist über die solutale Rayleigh-Zahl [54]

$$\text{Ra}_s = \frac{\beta_c g S_{\text{TC}} (1-c) \Delta T d^3}{\nu D} = \frac{\text{Ra}}{Le} \Psi \quad (3.31)$$

möglich. Dabei ist β_c der solutale Expansionskoeffizient [55] und D der Diffusionskoeffizient. Die solutale Rayleigh-Zahl kann dabei auch durch die Rayleigh-Zahl Ra

aus Gl. (3.30), der Lewis-Zahl [56]

$$\text{Le} = \frac{\lambda}{D \cdot c_p \cdot \rho} = \frac{D_{\text{th}}}{D}, \quad (3.32)$$

wobei λ die Wärmeleitfähigkeit und c_p die Wärmekapazität ist, und das sogenannte Separationsverhältnis [41]

$$\Psi = \frac{\left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{p,T} \nabla c}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{p,c} \nabla T} = -\frac{\beta_c}{\beta_T} c(1-c) S_T \quad (3.33)$$

ausgedrückt werden.

Der Effekt des Separationsverhältnisses soll kurz anhand des in Abb. 3.7 gezeigten Systems veranschaulicht werden. Es ist zu erkennen, dass Messungen mit negativem Temperaturgradienten (entspricht dem Heizen von unten, d.h. $T_{\text{oben}} < T_{\text{unten}}$) keine Konvektion zeigen, im Gegensatz zu Messungen mit positivem Temperaturgradient. Im Fall des maximalen negativen Temperaturunterschieds von $\Delta T = -1,5 \text{ K}$ liegt die Rayleigh-Zahl mit $\text{Ra} \approx 117$ zwar noch weit vom kritischen Wert entfernt, dennoch ist diese Konfiguration destabilisierend [57]. Stabilisierend wirkt hingegen der in Richtung der heißen Platte weisende solutale Dichtegradient.

Der umgekehrte Fall mit positivem Temperaturgradienten, der dem Heizen von Oben entspricht, zeigt Konvektion, obwohl dieser thermisch stabil ist. Der Grund hierfür liegt im negativen Separationsverhältnis: Solutaler und thermischer Dichtegradient sind einander entgegengesetzt.

Wie anhand dieses Beispiels klar wird, hängen die Messungen in den Laboratorien stark vom System, aber auch von der Messkonfiguration ab. Da insbesondere bei kleinen Temperaturunterschieden der Effekt der Konvektion erst nach sehr langen Zeiten oder gar nicht erkennbar ist, das Signal aber dennoch beeinflusst, müssen Mikrogravitationsexperimente als Referenz verwendet werden.

3.2 Mehrwellenlängen-Refraktometer

Für die Messung des Brechungsindex stehen zwei kommerzielle Refraktometer des Typs *Abbemat WR/MW* von *Anton Paar* zur Verfügung. Der *Abbemat MW* verfügt über die Wellenlängen 437,0 nm, 487,7 nm, 532,3 nm, 589,3 nm, 632,6 nm und 684,4 nm, der *Abbemat WR* misst bei 405,9 nm. Der Temperaturbereich, in welchem die Messung durchgeführt werden kann, erstreckt sich von 10 °C bis 70 °C. Die Temperaturauflösung beträgt dabei 0,03 °C. Die Regelung wird durch zwei Pt-1000-Widerstände sowie Peltier-Elemente realisiert [48].

Versuche zeigen, dass ein Mindestvolumen von 350 µl auf das Messprisma aus Yttrium-Aluminium-Granat mit Hilfe der Pipette aufgebracht werden muss. Bei einem zu geringen Probenvolumen geben die Messgeräte eine Fehlermeldung aus und die Ergebnisse sind nicht verlässlich. Die Bestimmung des Brechungsindex erfolgt über den Winkel der Totalreflektion. Laut Hersteller beträgt die Messgenauigkeit des Brechungsindex $4 \cdot 10^{-5}$ RIU bei einer Temperatur von 20 °C. Bei den anderen Temperaturen macht der Hersteller keine Angaben zur Genauigkeit [48].

Während einer Messreihe werden insgesamt pro Wellenlänge zehn Messungen durchgeführt. Der Mittelwert dieser wird als Brechungsindexwert herangezogen. Spätestens nach sechs Monaten sollte die Kalibrierung der Geräte erneuert werden. Hierfür wird Reinstwasser und Tetrachlorethylen als Referenz verwendet. Weiterhin muss die Trockenpatrone an der Rückseite des Geräts regelmäßig geprüft und bei Bedarf ausgetauscht werden. Gleiches gilt für den Dichtungsring an der Klappe der Probenkammer. Dieser wird durch Lösungsmittel, allen voran Toluol, stark angegriffen, so dass dieser porös wird und die Kammer nicht mehr ausreichend abdichtet.

3.3 Interferometer für thermische Kontrastfaktoren

Die Messung des thermischen Kontrastfaktors erfolgt mittels Interferometrie, deren Funktionsweise in diesem Abschnitt erklärt wird. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abb. 3.8 gezeigt. Eine Änderung der Temperatur bewirkt eine Brechungsindexänderung und beeinflusst damit die optische Weglänge eines kohärenten Laserstrahls durch die Probe. Diese Weglängenänderung wirkt sich auf die Phase aus und kann somit interferometrisch gemessen werden. Da die Temperatur auch einen Einfluss auf den Aufbau, im Speziellen auf die Glasküvette, hat, muss auch dessen Einfluss berücksichtigt werden.

Die Küvette befindet sich in einem, durch einen Thermostaten temperierten, Messingblock. Zusätzlich befindet sich eine Isolation aus einem geschäumten Polymer um diese Halterung. Während der Messung wird eine Temperaturrampe von einer Start- zu einer Endtemperatur und wieder zurück zur Starttemperatur gefahren. Dieser Vorgang wird in diesem Experiment als ein Zyklus bezeichnet.

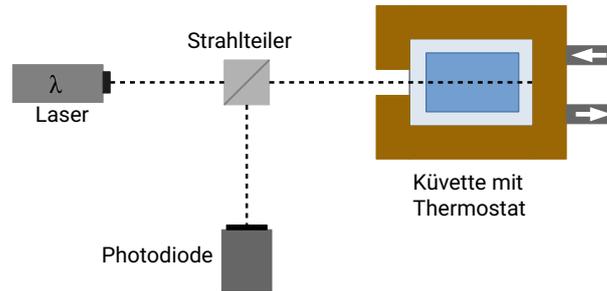


Abb. 3.8: Die mit der Probe gefüllte Küvette wird in einen thermostatisierten Messingblock eingesetzt. Der Laserstrahl wird sowohl an der Vorderseite der Küvette als auch, nach dem durchqueren des Glases und der Probe, an der Rückseite reflektiert. Beide Teilstrahlen werden über einen Strahlteiler auf die Photodiode gelenkt, wo sie miteinander interferieren. Die Temperaturmessung erfolgt über einen Pt-100-Widerstand innerhalb des Messingblocks (nicht in der Skizze gezeigt).

Der durch die gefüllte Küvette laufende Laserstrahl trifft auf mehrere Grenzflächen mit unterschiedlichen Brechungsindizes, an welchen jeweils ein Teil reflektiert und der Rest transmittiert wird. Da die Reflexion an den Übergängen zwischen Probe und Glas gering ist, werden diese Reflexe hier nicht weiter betrachtet. Die für die Auswertung relevanten Strahlen sind der an der Vorderseite sowie der an der Rückseite der Glasküvette reflektierte Strahl. Letzterer durchquert somit je zweimal die Probe und die Glaswände. Beide Teilstrahlen werden über einen Strahlteiler auf die Photodiode gelenkt und dort überlagert, so dass ein charakteristisches Interferenzmuster zu sehen ist.

Die Phase ϕ in Abhängigkeit der Temperatur T setzt sich dementsprechend aus zwei Teilen zusammen, dem Einfluss der Probe sowie des Glases. Wenn n_w der Brechungsindex der Küvettenwand mit der Dicke l_w und n der Brechungsindex der Probe mit der Schichtdicke l ist, gilt [58, 59]

$$\phi(T) = \frac{2\pi}{\lambda} (4n_w l_w + 2nl) . \quad (3.34)$$

Da die Küvette auf dem Hin- und dem Rückweg durchlaufen wird, muss die optische Weglänge doppelt genommen werden. Durch das Ableiten von Gl. (3.34) erhält man für den thermischen Kontrastfaktor [58, 59]

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} = \frac{\lambda}{4\pi l} \frac{\partial \phi}{\partial T} - 2 \frac{l_w}{l} \frac{\partial n_w}{\partial T} - 2 \frac{n_w}{l} \frac{\partial l_w}{\partial T} - \frac{n}{l} \frac{\partial l}{\partial T} . \quad (3.35)$$

Die drei letzten Terme spiegeln die Auswirkungen der Temperaturänderung auf die Küvette selbst wider. Die zugehörigen Daten sind materialabhängig und können dem Datenblatt des Herstellers entnommen werden. Die Phasenänderung durch

die Temperatur wird aus dem Messsignal abgeleitet. Hierzu wird über den Pt-100 mit einem *Keithley 2700* von *Tektronix GmbH* die Temperatur nahe der Küvette sowie parallel dazu das Interferenzsignal der Photodiode in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet. Durch eine lineare Regression der Temperaturdaten kann aus dem dadurch gewonnen analytischen Ausdruck der Zeitstempel des Signals einer Temperatur zugeordnet werden.

An das entstandene Signal wird ein Polynom fünfter Ordnung angepasst und dieses anschließend subtrahiert, so dass ein um null zentriertes Signal entsteht. Für jeden Nulldurchgang ändert sich die Phase um π , woraus man die Phasenänderung in Abhängigkeit der Temperatur erhält. Aus der Anpassung eines Polynoms dritter Ordnung folgt ein analytischen Ausdruck für $\partial\phi/\partial T$, woraus mit Gl. (3.34) der thermischen Kontrastfaktor berechnet werden kann.

3.4 Dichtemessung

Für die Messung der Dichte flüssiger Proben steht das Messgerät *DSA 5000 M* von *Anton Paar* zur Verfügung. Für die Messung wird ca. 3,5 mL Flüssigkeit benötigt [60], welche über eine *HamiltonTM*-Spritze aus Glas mit Luer-System zugeführt wird. Alternativ kann eine Luer-Lock-Spritze mit geeignetem Adapter verwendet werden. Vor der eigentlichen Messung wird mit Hilfe der eingebauten Luftpumpe der Messkanal trocken geblasen und der Luft-Check, ebenfalls bereits implementiert, durchgeführt, um die korrekte Funktion zu überprüfen. Anschließend wird der Luftschlauch entfernt und die Spritze angebracht. Die Probe wird anschließend vorsichtig eingefüllt und über die eingebaute Kamera die Blasenfreiheit kontrolliert. Die Messtemperatur kann zwischen 0 und 100 °C gewählt werden. Die maximale Genauigkeit der Dichtemessung liegt bei $0,000\,007\text{ g cm}^{-3}$ [60].

3.5 Viskosimetrie

Die kinematischen und dynamischen Viskosität wird mit Hilfe des Kugelfallviskosimeters *Automated Micro Viscometer AMVn* von *Anton Paar* gemessen. Für dieses stehen drei Messsysteme mit verschiedenen Kapillardurchmessern zur Verfügung, die unterschiedliche Messbereiche abdecken (siehe Tab. 3.1).

Um die richtige Kapillare auszuwählen, muss die Viskosität der Mischung aus den Viskositäten der Reinsubstanzen abgeschätzt werden. Dafür stehen verschiedene Modelle zur Verfügung. Sie weisen unterschiedlich große Abweichungen im Vergleich zu Messungen auf, abhängig davon, ob es sich um ein binäres oder ternären Gemisch handelt [61]. Da die Berechnung nur zur Auswahl des passenden Messsystems verwendet wird, ist die Annahme, dass sich die Viskositäten der Reinsubstanzen η_i

Kapillare	Volumen	Kugel	Messbereich
1,6 mm	400 μl	1,5 mm	0,3 – 10 mPa s
1,8 mm	510 μl	1,5 mm	2,5 – 70 mPa s
3,0 mm	1400 μl	2,5 mm	20 – 230 mPa s

Tab. 3.1: Für das Viskosimeter stehen drei verschiedene Messsysteme zur Verfügung. Die Maße für die Kapillare und die Kugel geben den Durchmesser an.

addieren [62]

$$\eta_m = \sum_{i=1}^3 c_i \eta_i, \quad (3.36)$$

ausreichend. Dabei bezeichnet η_m die Viskosität der Mischung und c_i die Massenanteile der Reinstoffe.

Über die Stokessche Gleichung, welche die Sedimentationsgeschwindigkeit sphärischer Körper in Fluiden beschreibt, kann die dynamische Viskosität

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho_K - \rho_F)}{v} \quad (3.37)$$

berechnet werden, wobei r der Radius und ρ_K die Dichte der Kugel, g die Erdbeschleunigung, ρ_F die Dichte der Flüssigkeit und v die Sedimentationsgeschwindigkeit ist. Das Viskosimeter misst die Zeit, welche die Kugel im Inneren der Kapillare für eine definierte Strecke braucht und berechnet daraus die Sedimentationsgeschwindigkeit. Voraussetzung für die Berechnung der dynamischen Viskosität mit Gl. (3.37) ist die Kenntnis der Dichte der Flüssigkeit, die separat vorher gemessen wird. Alle weiteren Größen sind durch das Messsystem definiert und aus dem zugehörigen Datenblatt zu entnehmen.

3.6 Selectable Optical Diagnostics Instrument

Die Mikrogravitationsexperimente zur Thermodiffusion fanden innerhalb der *Microgravity Science Glovebox* (MSG) statt, die im europäischen *Columbus*-Modul der Internationalen Raumstation ISS installiert ist. Das hier relevante Experiment im Inneren der MSG ist das *Selectable Optical Diagnostics Instrument* (SODI). Im Prinzip ist SODI ein Mach-Zehnder-Interferometer mit einem Messzellenarray, in das insgesamt sechs Proben eingesetzt werden können. Die Zellen 1 bis 5 enthalten ternäre Mischungen, Zelle 6 ist die sogenannte Referenzzelle und beinhaltet eine binäre Probe. Diese wird mit einem fixen Interferometer mit einer Wellenlänge von 670 nm vermessen. Für die ternären Mischungen kann ein weiteres Interferometer

3 Experimente

zwischen den Zellen verfahren werden. In diesem Fall werden die beiden Wellenlängen 670 nm und 935 nm verwendet. In Abb. 3.9 ist eine Skizze des beweglichen Interferometers (für die ternären Zellen) sowie eine Fotografie des fertig zusammengebauten Zellenarrays gezeigt.

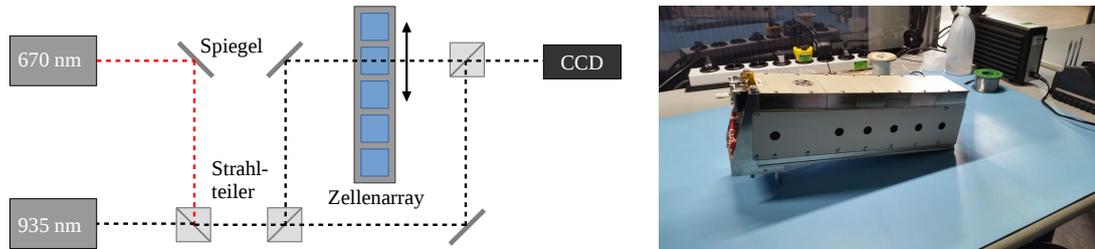


Abb. 3.9: Links: Skizze des Mach-Zehnder-Interferometers in SODI für die Zellen 1 bis 5. Das Zellenarray ist fixiert und das Interferometer selbst wird nacheinander zu jeder Zelle gefahren. Rechts: Fotografie des fertig zusammengebauten Zellenarrays. Auf dessen linker Seite ist mit etwas Abstand zu den anderen Öffnungen die Referenzzelle zu erkennen. Foto aus [63].

Das Probenvolumen innerhalb einer Zelle ist 5 mm hoch und besitzt eine quadratische Grundfläche mit einer Kantenlänge von 10 mm. Mit Hilfe von Linsen, welche in Abb. 3.9 nicht gezeigt sind, werden die Laserstrahlen aufgeweitet, so dass die gesamte Probe beleuchtet wird. Die CCD-Kamera nimmt dementsprechend ein zweidimensionales, zeitabhängiges Interferogramm der ganzen Zelle auf.

Die erhaltenen Messdaten können auf verschiedenen Wegen weiterverarbeitet werden. In unserer Arbeitsgruppe wird ein OBD-ähnliches Signal aus den Interferogrammen gewonnen. Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren zur Berechnung des Signale wurde von Daniel Sommermann im Rahmen seiner Masterarbeit [64] entwickelt und veröffentlicht [65]. Der Aufbau des Algorithmus wird hier nicht weiter erläutert. Für Informationen sei hier auf die Literatur verwiesen. Das dadurch erhaltene Signal kann mit der herkömmlichen OBD-Auswertung analysiert werden, mit dem Unterschied, dass die Zellenhöhe 5 mm beträgt. Da nur der Mittelpunkt der Zelle analysiert wird, muss der Strahldurchmesser auf den fiktiven Wert von $1 \cdot 10^{-8}$ m gesetzt werden.

4 DCMIX-3: Wasser, Ethanol, Triethylenglycol

Im Rahmen der DCMIX-Programme fanden in insgesamt vier Projekten Thermoeffusionsmessungen, sowohl am Boden als auch an Bord der Internationalen Raumstation ISS, statt [14]. Jedes der einzelnen Projekte zeichnet sich dabei durch die besondere Wahl der Substanzen aus: DCMIX-1, bestehend aus Dodekan, Isobutylbenzol und Tetrahydronaphthalin, stellt ein System aus drei Kohlenwasserstoffen dar. Vor den Mikrogravitationsexperimenten wurde es bereits am Boden ausführlich untersucht [66]. DCMIX-2 wies durch die Zusammensetzung aus Toluol, Methanol und Cyclohexan sowohl eine Mischungslücke als auch einen kritischen Punkt auf [67].

Das dritte, von der Bayreuther Arbeitsgruppe um Werner Köhler koordinierte Projekt DCMIX-3, soll in diesem Kapitel genauer untersucht werden. Die Besonderheit dieses aus Wasser, Ethanol und Triethylenglycol bestehenden Systems ist die starke intermolekulare Wechselwirkung in Form der Wasserstoffbrückenbindung. Ein Teil der Daten wurde dabei bereits von Thomas Triller im Rahmen seiner Doktorarbeit analysiert [63] und veröffentlicht [68]. Insbesondere die symmetrische Mischung, welche die drei Komponenten zu gleichen Teilen beinhaltet, stand dabei im Vordergrund [69]. In diesem Kapitel werden zunächst ternäre Messungen bei einer mittleren Temperatur von 30 °C analysiert und mit Mikrogravitationsexperimenten verglichen. Im Anschluss daran liegt der Fokus auf den drei binären Rändern.

Das letzte und aktuellste Projekt ist DCMIX-4. Neben weiteren Proben aus dem DCMIX-2 Programm wurde auf der ISS eine Probe, bestehend aus Tetralin, Toluol und Fulleren C₆₀, untersucht [70]. Auf dieses wird weiter unten in Kapitel 5 eingegangen und es wird hier nur der Vollständigkeit halber genannt.

4.1 Ternäre Mischungen

Das Projekt DCMIX-3b wurde im Herbst 2016 an Bord der Internationalen Raumstation ISS durchgeführt. Beim ersten Versuch (DCMIX-3a) am 28. Oktober 2014 explodierte während des Starts des unbemannten Flugs *Orb-3* die *Antares*-Rakete (siehe Abb. 4.1). Dabei wurde auch das Raumfahrzeug *Cygnus*, in welchem sich unter anderem die DCMIX-3 Proben befanden, zerstört. Nachfolgende Untersuchungen der NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) ergaben, dass vermutlich ein Fehler der Turbopumpe an einem der Triebwerke die Explosion ausgelöst



Abb. 4.1: Wenige Sekunden nach dem Start explodierte die Antares Rakete. Aus [71].

hat [71]. Das gesamte Proben-Array wurde augenscheinlich unversehrt geborgen, für den zweiten Versuch (DCMIX-3b) wurden dennoch neue Proben hergestellt und in ein neues Zellen-Array eingebaut [68]. Die Verteilung der Konzentrationen sind in Abb. 4.2 gezeigt.

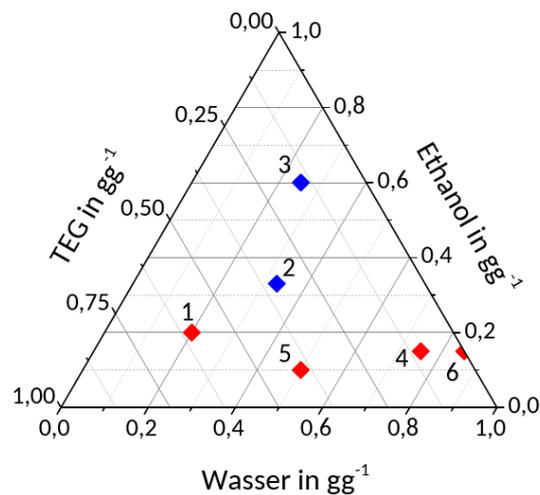


Abb. 4.2: Gibbs-Diagramm zum DCMIX-3 Projekt. Die eingezeichneten Punkte kennzeichnen eine binäre (sogenannte Referenzzelle) sowie fünf ternären Mischungen. Die hier untersuchten Zusammensetzungen (Zelle 2 und Zelle 3) sind blau gekennzeichnet.

Neben den geplanten Messungen bei 25 °C, deren Auswertungen in [68] zu finden sind, wurden zusätzliche Messungen bei 30 °C durchgeführt. Im nachfolgenden Abschnitt werden diese für Zelle 2 (symmetrische Mischung, 33 % Wasser, 33 % Ethanol, 33 % TEG) und Zelle 3 (25 % Wasser, 60 % Ethanol, 15 % TEG) analysiert. Des Weiteren werden vergleichende Labormessungen mit Hilfe der Optical Beam Deflection durchgeführt und die dafür benötigten Kontrastfaktoren bestimmt.

4.1.1 Labormessungen

Optical Beam Deflection

Für die Labormessungen wird die in Abschnitt 3.1 vorgestellte Optical Beam Deflection verwendet. Testmessungen ergaben, dass bei der von unten geheizten Konfiguration Konvektion auftritt und damit keine auswertbaren Messungen möglich sind. Aus diesem Grund wird hier bei allen Messungen die obere Platte geheizt und die untere gekühlt. Die mittlere Temperatur liegt bei 30 °C, der Temperaturunterschied beträgt 1 K. Die verwendeten Chemikalien sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Das Reinstwasser wird in unserem Chemielabor selbst hergestellt und besitzt deshalb keine eine Chargennummer.

Stoff	Hersteller	Reinheit	Molmasse in g mol ⁻¹	Chargennummer
Wasser		18,2 MΩ cm	18,02	
Ethanol	VWR	99,96 %	46,07	19B064011
TEG	Acros	99 %	150,17	A039346

Tab. 4.1: Hersteller, Reinheit, Molmasse und Chargennummern der verwendeten Reinsubstanzen. Das Reinstwasser wird in unserem Chemielabor selbst hergestellt, sodass dieses keine Chargennummer besitzt.

Abb. 4.3 zeigt die Kurven des blauen sowie des roten Lasers der OBD-Messung der symmetrischen Mischung. Sie entsprechen nicht den Rohdaten, da hier bereits Fehler im Signal korrigiert wurden. In unregelmäßigen Abständen schlägt das Auslesen der Zeilenkamera aus unbekanntem Gründen fehl und es werden Positionen aufgezeichnet, welche z.B. nicht mehr auf der Kamera liegen können oder für eine einzige Messung um tausend Pixel abweichen. Diese werden aus dem Messsignal gefiltert. Weiterhin wird der Zeitpunkt des Temperatursprungs auf der Zeitachse auf 0 s gesetzt. Negative Zeiten entsprechen somit einem System ohne Temperaturgradient, positive Zeiten dementsprechend mit angelegtem Temperaturunterschied. In der Vergrößerung ist der Einschwingvorgang der Temperaturregelung zu erkennen. Nach dem Einschalten der Regelung tritt zunächst ein Über- und Unterschwingen der Temperatur und damit der Laser-Ablenkung auf, bevor sich nach ungefähr 15 s eine stabile Temperaturdifferenz von $\Delta T = +1$ K einstellt. Im Anschluss daran sieht man einen deutlich langsameren Abfall der Ablenkung bis zum konstanten Soret-Plateau.

Zusammen mit den beiden Diffusionseigenwerten \hat{D}_i bilden die vier Matrixeinträge $M_{ij} = A_{ij}^{\text{Soret}}/A_i^{\text{therm}}$ die sechs Anpassungsparameter. Diese ergeben sich aus der Anpassung von Gl. (3.20) an die Kurven der beiden Wellenlängen. Für die

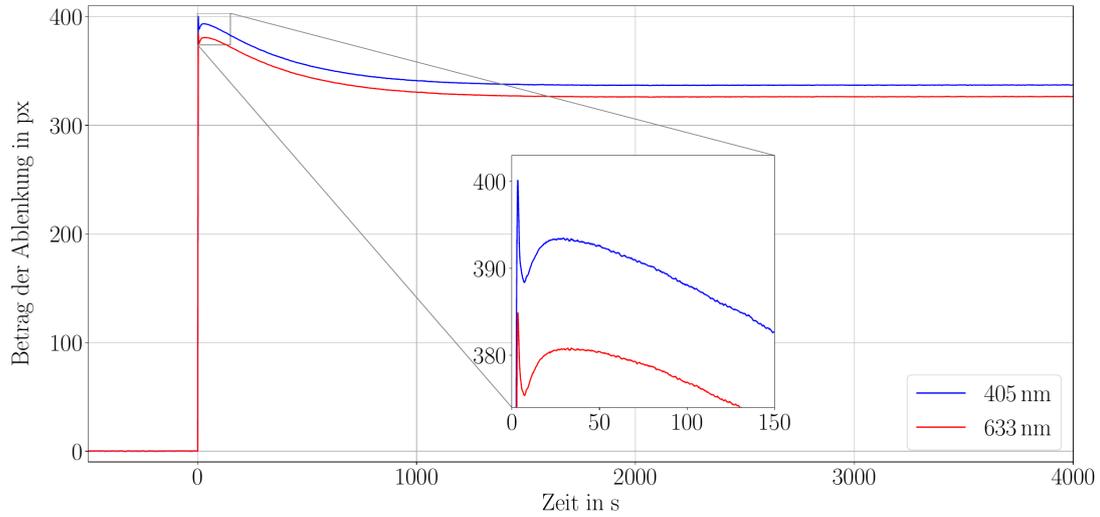


Abb. 4.3: OBD-Kurven einer Probe aus 33 % Wasser, 33 % Ethanol und 33 % TEG. Deutliche Fehler des Signals werden vorher entfernt. Weiterhin wird die Zeit des Temperatursprungs auf 0s gesetzt. Die Vergrößerung zeigt das Einschwingverhalten der Temperatursteuerung vor dem Erreichen eines stationären Temperaturgradienten. Der anschließende Abfall der Kurve endet auf einem konstanten Wert, dem Soret-Plateau. Die mittlere Temperatur beträgt 30 °C, der Unterschied zwischen oberer und unterer Platte ist $\Delta T = +1$ K.

Zusammensetzungen in Zelle 2 und 3 bei 30 °C folgt

$$\text{Zelle 2: } \underline{\underline{M}} = \begin{pmatrix} 0,0136 & -0,1468 \\ 0,0168 & -0,1477 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

$$\text{Zelle 3: } \underline{\underline{M}} = \begin{pmatrix} 0,0100 & -0,0367 \\ 0,0112 & -0,0380 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

bzw. für die Diffusionseigenwerte

$$\begin{aligned} \text{Zelle 2: } \hat{D}_1 &= 27,73 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} & \hat{D}_2 &= 5,55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \\ \text{Zelle 3: } \hat{D}_1 &= 9,32 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} & \hat{D}_2 &= 10,37 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} . \end{aligned} \quad (4.3)$$

Solutele Kontrastfaktoren

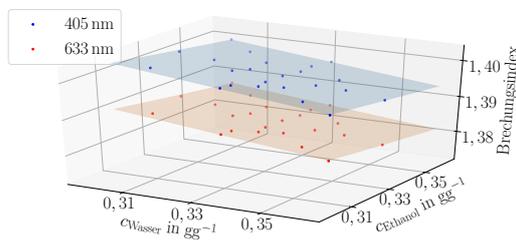
Um aus der angepassten Funktion, genauer gesagt der resultierenden M_{ij} -Matrix, den Soret-Koeffizienten zu bestimmen, ist, wie Gl. (3.23) zeigt, die Kenntnis der thermischen sowie solutalen Kontrastfaktoren notwendig. Letztere werden mit Hilfe der kommerziellen Refraktometer *Abbemat WR-MW* von *Anton Paar* bestimmt.

Hierfür werden die Brechungsindizes mehrerer Proben, die um die gesuchte Konzentration herum verteilt werden, bei der mittleren OBD-Temperatur von 30 °C vermessen. Anschließend wird ein Polynom der Art

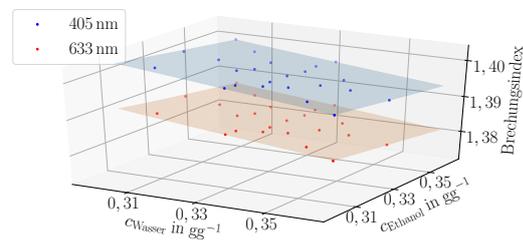
$$n(c_1, c_2) = \sum_{i,j=0}^N c_1^i a_{ij} c_2^j \quad (4.4)$$

angepasst, wobei N die Ordnung des Polynoms und a_{ij} die Anpassungsparameter sind. Der Brechungsindex einer Mischung mit den Konzentrationen c_1 und c_2 in Massenbrüchen ist n . Die Konzentration der dritten Komponente lässt sich über die Massenerhaltung $c_3 = 1 - c_1 - c_2$ berechnen. Die Zusammensetzungen werden so gewählt, dass jeweils eine der drei Konzentrationen c_1 , c_2 oder c_3 konstant bleibt. Dadurch wird gewährleistet, dass diese vorwiegend in Richtung der anschließenden Ableitungen liegen.

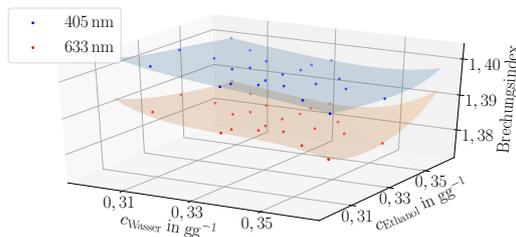
Die Punkte in Abb. 4.4 zeigen als Beispiel die gemessenen Brechungsindizes für die Wellenlängen 405 nm und 633 nm der symmetrischen Mischung. Die eingezeichneten Flächen repräsentieren die angepassten Polynome verschiedener Ordnung. Mit steigender Polynom-Ordnung werden die Abweichungen, insbesondere am Rand der Fläche, deutlich größer.



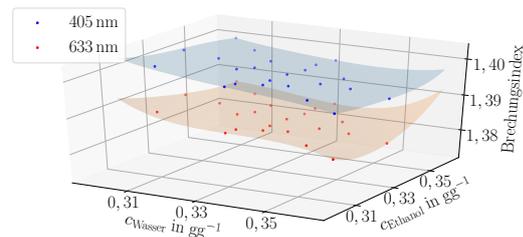
(a) Polynom zweiter Ordnung.



(b) Polynom dritter Ordnung.



(c) Polynom vierter Ordnung.



(d) Polynom fünfter Ordnung.

Abb. 4.4: Die Diagramme zeigen den gemessenen Brechungsindex für die Wellenlängen 405 nm bzw. 633 nm verschiedener Wasser, Ethanol und TEG Mischung um die symmetrische Zusammensetzung herum, die im DCMIX-3 Experiment in Zelle 2 vermessen wurde, bei einer Temperatur von 30 °C. Blassere Punkte liegen vom Betrachter aus gesehen weiter hinten. Die beiden Flächen visualisieren die angepassten 2-dimensionalen Polynome der Parametrisierung.

Für die Bestimmung der solutalen Kontrastfaktoren muss Gl. (4.4) partiell nach den beiden unabhängigen Konzentrationen c_1 bzw. c_2 abgeleitet werden. Die so erhaltenen Kontrastfaktoren sind in Tab. 4.2 und Tab. 4.3 für die unterschiedlichen Ordnungen aufgelistet.

Polynom	$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$		$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$	
	405 nm	633 nm	405 nm	633 nm
1. Ordnung	-0,1009	-0,0980	-0,0832	-0,0816
2. Ordnung	-0,1006	-0,0975	-0,0828	-0,0808
3. Ordnung	-0,1006	-0,0941	-0,0784	-0,0784
4. Ordnung	-0,1022	-0,1024	-0,0845	-0,0793
5. Ordnung	-0,1028	-0,1020	-0,0828	-0,0789

Tab. 4.2: An die gemessenen Brechungsindexwerte bei 30 °C um die symmetrischen Mischung aus Wasser (c_1), Ethanol (c_2) und TEG (c_3) werden Polynome verschiedener Ordnung angepasst. Anschließend wird mit Hilfe dieser die Kontrastfaktor-Matrix berechnet. Die Konzentration entspricht der Zelle 2 von DCMIX-3. Da es sich hierbei nur um aus den Anpassungsparametern berechnete Zwischenergebnisse handelt, wird auf eine Fehlerbestimmung an dieser Stelle verzichtet.

Polynom	$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$		$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$	
	405 nm	633 nm	405 nm	633 nm
1. Ordnung	-0,0842	-0,0921	-0,0809	-0,0711
2. Ordnung	-0,0843	-0,0921	-0,0809	-0,0704
3. Ordnung	-0,0843	-0,0809	-0,0798	-0,0828
4. Ordnung	-0,0854	-0,0810	-0,0798	-0,0879
5. Ordnung	-0,0852	-0,0809	-0,0805	-0,0877

Tab. 4.3: An die gemessenen Brechungsindexwerte bei 30 °C um 25 % Wasser (c_1), 60 % Ethanol (c_2) und 15 % TEG (c_3) werden Polynome verschiedener Ordnung angepasst. Anschließend wird mit Hilfe dieser die Kontrastfaktor-Matrix berechnet. Die Konzentration entspricht der Zelle 3 von DCMIX-3. Da es sich hierbei nur um aus den Anpassungsparametern berechnete Zwischenergebnisse handelt, wird auf eine Fehlerbestimmung an dieser Stelle verzichtet.

Die gemessenen Brechungsindizes werden bereits sehr gut durch eine Ebene beschrieben. Auch bei der Verwendung eines Polynoms zweiter Ordnung ist der quadratische Beitrag ein bis zwei Größenordnungen kleiner als der lineare. Im Gegensatz dazu zeigen höhere Ordnungen stärkere Abweichungen. Deshalb werden für die Einträge der Kontrastfaktormatrizen nur die Ergebnisse der Polynome erster

und zweiter Ordnung gemittelt. Es ergibt sich

$$\text{Zelle 2: } \underline{\underline{N}}_c = \begin{pmatrix} -0,1008 \pm 0,0005 & -0,0830 \pm 0,0005 \\ -0,0978 \pm 0,0005 & -0,0812 \pm 0,0005 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

$$\text{Zelle 3: } \underline{\underline{N}}_c = \begin{pmatrix} -0,0843 \pm 0,0007 & -0,0809 \pm 0,0007 \\ -0,0921 \pm 0,0007 & -0,0708 \pm 0,0007 \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

Unter Verwendung der Frobenius-Norm [46, 47] werden die zugehörigen Konditionszahlen zu K (Zelle 2) = 492 bzw. K (Zelle 3) = 18 berechnet. Es lässt sich hier bereits feststellen, dass sich die Konditionierung der Matrizen für die beiden Zellen stark unterscheiden. Insbesondere die Konditionszahl von Zelle 2, die weit über 100 liegt, wird im Verlauf der Auswertung zu einer hohen Unsicherheit führen. Die Fehlerbestimmung der Matrixeinträge erfolgt über MC-Simulationen deren Verwendung im Anhang erklärt ist.

Thermische Kontrastfaktoren

Für die Messung der thermischen Kontrastfaktoren wird das in Abschnitt 3.3 beschriebene Interferometer verwendet. In insgesamt drei Zyklen wird ein Temperaturbereich von 15 °C bis 35 °C vermessen. Für die Anpassung der thermischen Kontrastfaktors wird ein Polynom zweiter Ordnung

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c_1,c_2}(\theta) = a_0 - a_1 \cdot \theta + a_2 \cdot \theta^2 \quad (4.7)$$

gewählt. Die Anpassungsparameter der verschiedenen Zyklen werden gemittelt, sodass man die in Tab. 4.4 angegebenen Werte erhält. Für die Temperatur gilt $\theta = T - 273,15$ K.

Vergleich zwischen TGC und OBD

Neben der Optical Beam Deflection, die in den Bayreuther Laboratorien Anwendung findet, ist eine weitere Messmöglichkeit, die Thermogravitational Column (TGC), wie sie in der Arbeitsgruppe von Mounir Bou-Ali an der Universität in Mondragon (Spanien) eingesetzt wird. Die damit gemessenen Soret-Koeffizienten wurden dankenswerterweise von Ane Errarte und Mounir Bou-Ali zur Verfügung gestellt [72]. Die im baryzentrischen Referenzsystem bestimmten Koeffizienten werden in Bayreuth mit Hilfe der de Zárate-Matrix in die Referenzsystem-unabhängigen Werte umgerechnet, die in Tab. 4.5 zu finden sind.

Aus den weiter oben berechneten Kontrastfaktoren und Amplituden der OBD-Messungen werden über Gl. (3.23) die Soret-Koeffizienten im baryzentrischen Referenzsystem S'_T berechnet. Die erste unabhängige Komponente (c_1) ist dabei Wasser

Zelle 2			
Wellenlänge	a_0 in K^{-1}	a_1 in K^{-2}	a_2 in K^{-3}
405,8 nm	$(-3, 11 \pm 0, 05) \cdot 10^{-4}$	$(-1, 3 \pm 0, 3) \cdot 10^{-6}$	$(-8 \pm 5) \cdot 10^{-9}$
632,8 nm	$(-3, 10 \pm 0, 03) \cdot 10^{-4}$	$(-8 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(-1 \pm 4) \cdot 10^{-9}$

Zelle 3			
Wellenlänge	a_0 in K^{-1}	a_1 in K^{-2}	a_2 in K^{-3}
405,8 nm	$(-3, 7 \pm 0, 1) \cdot 10^{-4}$	$(6 \pm 9) \cdot 10^{-7}$	$(-3 \pm 2) \cdot 10^{-8}$
632,8 nm	$(-3, 6 \pm 0, 2) \cdot 10^{-4}$	$(0 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(-2 \pm 3) \cdot 10^{-8}$

Tab. 4.4: Aus den angegebenen Anpassungsparametern des Polynom zweiten Grades $(\partial n / \partial T)_{p, c_1, c_2}(\theta) = a_0 + a_1 \theta + a_2 \theta^2$ kann der thermische Kontrastfaktor berechnet werden, wobei $\theta = T - 273,15 \text{ K}$ ist. Die Konzentrationen sind 0, 33/0, 33/0, 33 (Wasser/Ethanol/TEG) in Zelle 2 bzw. 0, 25/0, 6/0, 15 in Zelle 3.

Komponente	S'_T in 10^{-4} K^{-1}		S_T in 10^{-3} K^{-1}	
	Zelle 2	Zelle 3	Zelle 2	Zelle 3
Wasser	6,9	8,2	2,6	6,5
Ethanol	-5,1	-3,4	-1,0	2,6
TEG	-1,8	-4,8	-1,6	-9,1

Tab. 4.5: Die Soret-Koeffizienten der TGC-Messungen wurden dankenswerterweise von Ane Errarte und Mounir Bou-Ali (Universität Mondragon) zur Verfügung gestellt. Die übersandten Werte S'_T werden mit Hilfe der de Zárate-Matrix in die Referenzsystem-unabhängigen Werte S_T umgerechnet. Die Werte beziehen sich auf eine mittlere Temperatur von 30°C , die Konzentrationen sind 0, 33/0, 33/0, 33 (Wasser/Ethanol/TEG) in Zelle 2 bzw. 0, 25/0, 6/0, 15 in Zelle 3. Eine Fehlerangabe liegt nicht vor.

und die zweite (c_2) Ethanol. Die dritte Komponente (c_3) ist TEG, dessen Soret-Koeffizient aus der Massenerhaltung (Gl. (2.44)) folgt. Zuletzt erhält man mit Hilfe der de Zárate-Matrix die in Tab. 4.6 gezeigten Referenzsystem-unabhängigen Werte. Eine Fehlerberechnung erfolgt für die Soret-Koeffizienten nicht, stattdessen wird eine MC-Simulation durchgeführt, um den Einfluss der solutalen Kontrastfaktoren auf die Genauigkeit der Ergebnisse zu veranschaulichen.

Bevor die TGC- und die OBD-Messung miteinander verglichen werden, wird für letztere mit Hilfe einer MC-Simulation der Einfluss der solutalen Kontrastfaktormatrix untersucht. Zunächst muss bestimmt werden, welche Standardabweichung die Verteilung der Zufallszahlen besitzen soll. Es ist bekannt, dass der Fehler des Refraktometers Abbemat $4 \cdot 10^{-5}$ ist. Die gemessenen Brechungsindizes werden in einer weiteren MC-Simulation um diesen Wert verrauscht und nach jedem der

Komponente	S'_T in 10^{-4} K^{-1}		S_T in 10^{-3} K^{-1}	
	Zelle 2	Zelle 3	Zelle 2	Zelle 3
Wasser	13,9	0,5	4,9	1,0
Ethanol	-11,3	0,7	-2,6	0,9
TEG	-2,6	-1,2	-2,3	-2,1

Tab. 4.6: Die im baryzentrischen Referenzsystem berechneten Soret-Koeffizienten S'_T werden aus den OBD-Messungen bestimmt. Im Anschluss werden sie mit Hilfe der de Zárate-Matrix in die hier angegebenen Referenzsystem-unabhängigen Werte S_T umgerechnet. Die Werte beziehen sich auf eine mittlere Temperatur von 30°C , die Konzentrationen sind 0,33/0,33/0,33 (Wasser/Ethanol/TEG) in Zelle 2 bzw. 0,25/0,6/0,15 in Zelle 3. Da die solutalen Kontrastfaktoren durch die Inversion der Matrix den größten Einfluss auf den Fehler haben, wird hier auf eine Fehlerangabe verzichtet und stattdessen eine MC-Simulation durchgeführt.

50000 Schritte wird, wie oben beschrieben, ein Polynom angepasst und daraus der Kontrastfaktor berechnet. Die resultierenden Werte werden in einem Histogramm eingezeichnet und die Breite der Verteilung bestimmt. Dieser Wert wird schließlich als Standardabweichung für die Zufallszahlen der Kontrastfaktormatrix MC-Simulation verwendet.

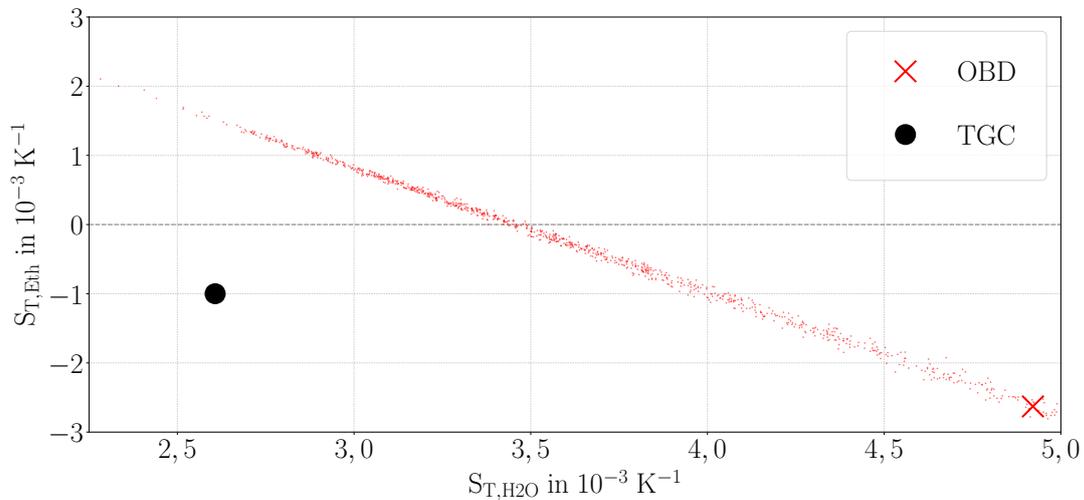


Abb. 4.5: Die Abbildung zeigt den Vergleich zwischen dem TGC- und dem OBD-Ergebnis der Probe mit der Zusammensetzung Wasser/Ethanol/TEG 0,3/0,3/0,3 (Zelle 2) bei 30°C . Die kleinen roten Punkte zeigen einen Ausschnitt aus der MC-Simulation.

In Abb. 4.5 sind der TGC- und der OBD-Wert inklusive der MC-Simulation für die symmetrische Mischung aus Wasser, Ethanol und TEG (Zelle 2) eingezeichnet. Deutlich zu erkennen ist der Einfluss der großen Konditionszahl. Diese führt dazu,

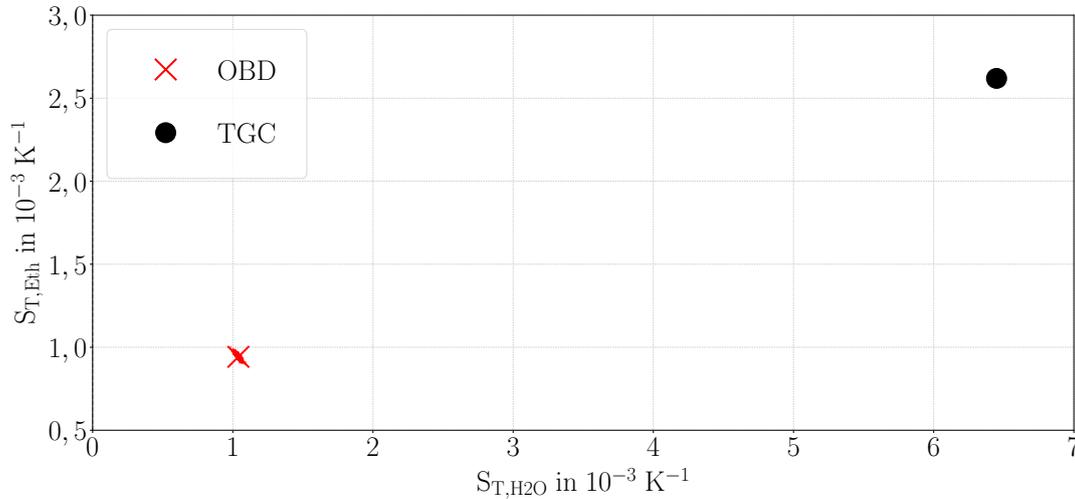


Abb. 4.6: Die Abbildung zeigt den Vergleich zwischen den TGC-Werten, die freundlicherweise von Ane Errarte (Universität Mondragon) zur Verfügung gestellt wurden, mit der OBD-Messung einer Probe mit der Zusammensetzung Wasser/Ethanol/TEG 0,25/0,6/0,15 (Zelle 3) bei 30 °C. Die kleinen roten Punkte zeigen die Ergebnisse der MC-Simulation.

dass die Werte auf einer langgezogenen Ellipse liegen. Dabei zeigt die Abbildung nur einen kleinen Ausschnitt der Simulationsergebnisse. Problematisch ist dabei, dass nicht nur der Betrag des Soret-Koeffizienten verschiedenste Werte annimmt, sondern insbesondere auch verschiedene Vorzeichen, da die Ellipse durch mehrere Quadranten verläuft. Die eigentliche Auswertung liegt dennoch nicht so weit vom TGC-Wert entfernt wie man anhand der schlechten Konditionierung erwartet hätte. Insbesondere sagen beide Messmethoden die gleichen Vorzeichen voraus.

Im Fall von Abb. 4.6, welche die Ergebnisse der Mischung aus 0,25 g g⁻¹ Wasser, 0,60 g g⁻¹ Ethanol und 0,15 g g⁻¹ TEG (Zelle 3) zeigt, ist die Konditionierung deutlich besser, was sich an der kleineren Ellipse widerspiegelt. Es sei insbesondere angemerkt, dass hier keine Unsicherheiten im Vorzeichen auftreten. Dennoch liegt das OBD-Ergebnis deutlich vom TGC-Wert des Soret-Koeffizienten entfernt.

Wie bereits in [63] gezeigt wurde, bestehen besondere Schwierigkeiten bei der Vermessung der DCMIX-3 Kompositionen. Die größte Herausforderung ist auch dort die genaue Bestimmung der Kontrastfaktoren. Wie ein Vergleich zeigt, liefert die lokale Bestimmung (durch Anpassung von Polynomen an einen kleinen Konzentrationsausschnitt) bessere Ergebnisse als eine Anpassung an die Brechungsindexwerte im gesamten Konzentrationsraum, wie sie in [63] durchgeführt wurde.

4.1.2 Mikrogravitationsmessungen

Neben den Labormessungen am Boden wurden auch Mikrogravitationsmessungen auf der ISS durchgeführt. Das dort eingesetzte Interferometer SODI verwendet Laser der Wellenlängen 670 nm sowie 935 nm. Derzeit stehen für die Messung der solutalen Kontrastfaktoren bei diesen Wellenlängen keine geeigneten Messaufbauten in unseren Labors zur Verfügung. Deshalb werden diese durch Inter- bzw. Extrapolation der in Unterabschnitt 4.1.1 gemessenen Werte durch die Sellmeier-Gleichung [73]

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3}} \quad (4.8)$$

berechnet. Die Koeffizienten B_i und C_i sind die empirischen Sellmeier-Koeffizienten. Mit den dadurch bestimmten Brechungsindizes wird genauso wie in Unterabschnitt 4.1.1 vorgegangen, so dass man für die verschiedenen Polynom-Ordnungen die in Tab. 4.7 bzw. Tab. 4.8 gezeigten Kontrastfaktoren erhält. Hier wird ebenso wie im Fall der OBD-Auswertung zunächst auf die Angabe eines Fehlers verzichtet, da es sich lediglich um Zwischenergebnisse handelt, welche aus den Anpassungsparametern der Polynome hervorgehen.

Polynom	$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$		$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$	
	405 nm	633 nm	405 nm	633 nm
1. Ordnung	-0,0978	-0,0972	-0,0813	-0,0801
2. Ordnung	-0,0973	-0,0965	-0,0805	-0,0790
3. Ordnung	-0,0928	-0,0908	-0,0759	-0,0730
4. Ordnung	-0,1023	-0,1009	-0,0787	-0,0778
5. Ordnung	-0,1040	-0,1009	-0,0788	-0,0782

Tab. 4.7: Die gemessenen Brechungsindexwerte bei 30 °C um die symmetrische Mischung aus Wasser (c_1), Ethanol (c_2) und TEG (c_3) werden mittels Sellmeier-Gleichung interpoliert und an die daraus bestimmten Brechungsindizes Polynome verschiedener Ordnung angepasst. Anschließend wird mit Hilfe dieser die Kontrastfaktor-Matrix berechnet. Die Konzentration entspricht der Zelle 2 von DCMIX-3.

Aus der Mittelung der Polynome erster und zweiter Ordnung folgen die solutalen Kontrastfaktormatrizen

$$\text{Zelle 2: } \underline{\underline{N}}_c = \begin{pmatrix} -0,0976 \pm 0,0005 & -0,0809 \pm 0,0005 \\ -0,0968 \pm 0,0005 & -0,0796 \pm 0,0005 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

$$\text{Zelle 3: } \underline{\underline{N}}_c = \begin{pmatrix} -0,0860 \pm 0,0007 & -0,0765 \pm 0,0007 \\ -0,0822 \pm 0,0007 & -0,0805 \pm 0,0007 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

Polynom	$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$		$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$	
	405 nm	633 nm	405 nm	633 nm
1. Ordnung	-0,0859	-0,0821	-0,0766	-0,0804
2. Ordnung	-0,0860	-0,0823	-0,0764	-0,0806
3. Ordnung	-0,0814	-0,0807	-0,0830	-0,0836
4. Ordnung	-0,0832	-0,0853	-0,0886	-0,0901
5. Ordnung	-0,0805	-0,0784	-0,0918	-0,0930

Tab. 4.8: Die gemessenen Brechungsindexwerte bei 30 °C um 25 % Wasser (c_1), 60 % Ethanol (c_2) und 15 % TEG (c_3) werden mittels Sellmeier-Gleichung interpoliert und an die daraus bestimmten Brechungsindizes Polynome verschiedener Ordnung angepasst. Anschließend wird mit Hilfe dieser die Kontrastfaktor-Matrix berechnet. Die Konzentration entspricht der Zelle 3 von DCMIX-3.

mit den Konditionszahlen K (Zelle 2) = 511 bzw. K (Zelle 3) = 42.

Die Messungen in SODI werden in einzelne Runs unterteilt. Diese unterscheiden sich unter anderem darin, bei welcher mittleren Temperatur und welcher Zelle gemessen wird. Es ist bereits aus [63] bekannt, dass in Zelle 3 bei 25 °C eine Blase innerhalb des Messvolumens auftrat. Wie auch bei OBD-Messungen ist solch ein Fall nicht auswertbar, da z.B. Marangoni-Konvektion an der Gas/Flüssiggrenze den Konzentrationsgradient beeinflussen würde. Bei der höheren Temperatur von 30 °C verschwand die Blase in einem der drei zugehörigen Runs. Es liegt nahe, dass sich diese ins Kompensationsvolumen der Zelle zurückzog. Aus diesem Grund kann für Zelle 3 nur Run 3 ausgewertet werden, Run 8 und Run 13 enthielten die Blase.

In Abb. 4.7 ist als Beispiel ein Interferenzbild aus SODI für den infraroten Laser nach dem Anlegen des Temperaturgradienten gezeigt. An der oberen Seite des Bildes ist deutlich die Blase zu erkennen. Weiterhin fällt auf, dass der interessante Bereich des Bildes verkippt und zur oberen Bildkante hin verschoben ist. Der genaue Grund hierfür ist bisher nicht geklärt, die Verschiebung trat jedoch bereits nach dem Einbau des Zellen-Arrays in das Interferometer SODI auf.

In Zelle 2 traten zu keinem Zeitpunkt Blasen auf. Aus dem täglichen Bericht des E-USOC (Spanish User Support and Operations Centre), das von Madrid aus die Experimente überwacht, ist zu entnehmen, dass in der Thermalisierungsphase von Run 22 ein Reboost-Manöver der ISS durchgeführt und während Run 30 ein Cygnus-Raumtransporter abgekoppelt wurde. Da diese äußeren Einflüsse ausschließlich im thermischen Gleichgewicht stattfanden, sollte das Experiment nicht beeinflusst worden sein [74].

Mit Hilfe der von Daniel Sommermann entwickelten Algorithmen [65] werden die Runs 3, 22, 25 und 30 ausgewertet und die daraus erhaltenen Signale wie die Ergebnisse einer OBD-Messung analysiert. Die zugehörigen Einträge der Ampli-

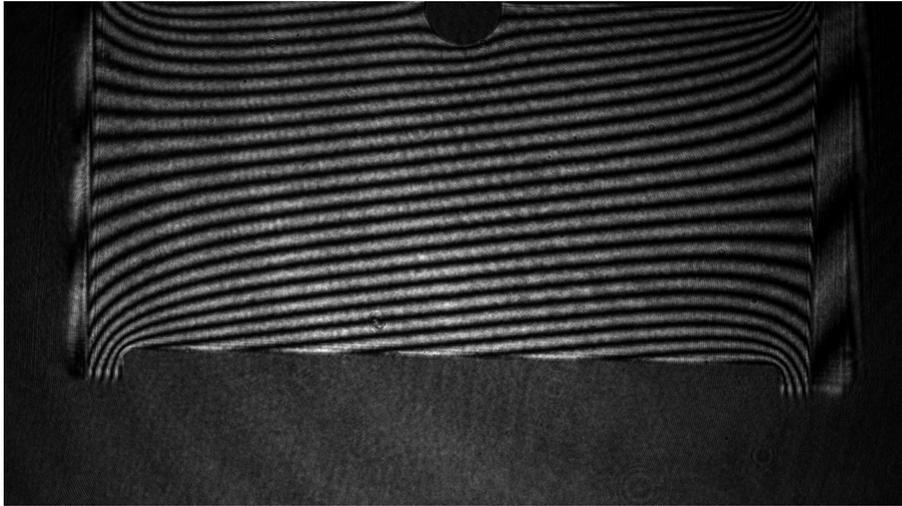


Abb. 4.7: Im Kamerabild ist deutlich an der oberen Kante des Bilds die Blase zu erkennen. Das Streifenmuster ist das Interferenzmuster, das zur Auswertung herangezogen wird. Die Kamera oder die Zelle selbst wurden gegeneinander verschoben, weshalb der obere Teil der Zelle abgeschnitten ist.

tudenmatrix sind in Tab. 4.9 gelistet. Die Anpassungsparameter der thermischen Kontrastfaktoren sind in Tab. 4.10 angegeben.

Mit den solutalen Kontrastfaktormatrizen Gl. (4.9) bzw. Gl. (4.10) sowie den thermischen Kontrastfaktoren in Tab. 4.11 ergeben sich die Soret-Koeffizienten im baryzentrischen Referenzsystem (Tab. 4.12). Über die de Zárate-Matrix werden anschließend die in Tab. 4.13 angegebenen Referenzsystem-unabhängigen Werte berechnet.

Für die in SODI verwendete Wellenlänge von 670 nm steht kein Aufbau für thermische Kontrastfaktoren in unseren Laboratorien zur Verfügung. Da sich auf Grund der Dispersion die thermischen Kontrastfaktoren zwischen 633 nm und 670 nm jedoch nur geringfügig unterscheiden, wird der Wert bei 633 nm verwendet. Wie auch bereits vorher bei der Auswertung der OBD-Messungen wird hier auf eine Fehlerangabe verzichtet und stattdessen eine MC-Simulation durchgeführt.

Betrachtet man die einzelnen Runs von Zelle 2 so fällt auf, dass Run 25 für Ethanol einen positiven Soret-Koeffizienten ergibt, die beiden anderen jedoch negative. Anhand der MC-Simulationen, welche die Einträge der solutalen Kontrastfaktormatrix verrauscht, wird deutlich, dass die schlechte Konditionierung dafür verantwortlich ist. In Abb. 4.8 sind die berechneten Soret-Koeffizienten der drei Runs von Zelle 2, zusammen mit den dazugehörigen MC-Simulationen, gezeigt.

	Zelle 2			Zelle 3
	Run 22	Run 25	Run 30	Run 03
M_{11}	0,0104	0,0099	0,0115	0,0020
M_{12}	-0,1644	-0,1613	-0,1624	-0,0439
M_{21}	0,0097	0,0135	0,0131	0,0018
M_{22}	-0,1683	-0,1661	-0,1676	-0,045

Tab. 4.9: Amplitudenmatrixeinträge der DCMIX-3 SODI-Messungen, berechnet aus den Anpassungsparametern über $M_{ij} = A_{ij}^{\text{Soret}}/A_i^{\text{therm}}$. In allen Runs beträgt die mittlere Temperatur 30 °C und der Temperaturunterschied 5 K. Auf Grund einer Blase innerhalb der Zelle können Run 08 und Run 13 (beide Zelle 3) nicht ausgewertet werden.

Zelle 2			
Wellenlänge	a_0 in K ⁻¹	a_1 in K ⁻²	a_2 in K ⁻³
632,8 nm	$(-3,10 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	$(-8 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(-1 \pm 4) \cdot 10^{-9}$
935,0 nm	$(-3,03 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	$(-8 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(2 \pm 4) \cdot 10^{-9}$

Zelle 3			
Wellenlänge	a_0 in K ⁻¹	a_1 in K ⁻²	a_2 in K ⁻³
632,8 nm	$(-3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(0 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(-2 \pm 3) \cdot 10^{-8}$
935,0 nm	$(-3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(-1 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(-1 \pm 2) \cdot 10^{-8}$

Tab. 4.10: Aus den angegebenen Anpassungsparametern des Polynom zweiten Grades $(\partial n/\partial T)_{p,c_1,c_2}(\theta) = a_0 + a_1\theta + a_2\theta^2$ kann der thermische Kontrastfaktor berechnet werden, wobei $\theta = T - 273,15$ K ist. Die Konzentrationen sind 0,33/0,33/0,33 (Wasser/Ethanol/TEG) in Zelle 2 bzw. 0,25/0,6/0,15 in Zelle 3.

4.1.3 Vergleich zwischen Mikrogravitations- und Laborexperimenten

Nachdem sowohl die Laborexperimente, in diesem Fall TGC und OBD, als auch die Mikrogravitationsexperimente auf der ISS ausgewertet wurden, sollen all diese Ergebnisse noch kurz miteinander verglichen werden.

Es zeigt sich, dass alle drei Experimente die gleichen Aussagen über das Vorzeichen des Soret-Koeffizienten treffen. Die einzige Ausnahme bildet dabei Run 25 der SODI-Messungen, wie weiter oben bereits angemerkt wurde. Damit sind die Auswertungen konsistenter als in [63], in welchem insbesondere unterschiedliche Vorzeichen auftraten. Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Herangehensweise zur Bestimmung der solutalen Kontrastfaktoren. Im Gegensatz zu [63], wo diese durch Brechungsindexmessungen über den ganzen Konzentrationsraum verteilt ermittelt

Wellenlänge	Zelle 2	Zelle 3
633 nm	$(-3,33 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$(-3,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
935 nm	$(-3,27 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$(-3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

Tab. 4.11: Aus den gemittelten Polynomen wird jeweils der thermische Kontrastfaktor für Zelle 2 und 3 bei den verwendeten Wellenlängen bei einer Temperatur von 30 °C berechnet. Die Konzentrationen sind 0,33/0,33/0,33 (Wasser/Ethanol/TEG) in Zelle 2 bzw. 0,25/0,6/0,15 in Zelle 3.

Komponente	S'_T in 10^{-4} K^{-1}			
	Zelle 2			Zelle 3
	Run 22	Run 25	Run 30	Run 03
Wasser	16,3	3,4	12,7	0,0
Ethanol	-13,3	2,2	-9,1	2,0
TEG	-3,0	-5,5	-3,6	-2,0

Tab. 4.12: Aus den SODI-Messungen werden die hier angegebenen Soret-Koeffizienten im baryzentrischen Referenzsystem S'_T berechnet. Die Werte beziehen sich auf eine mittlere Temperatur von 30 °C, die Konzentrationen in Zelle 2 sind 0,33/0,33/0,33 (Wasser/Ethanol/TEG) bzw. 0,25/0,6/0,15 in Zelle 3. Anstelle einer Fehlerberechnung wird später eine MC-Simulation durchgeführt.

wurden, wird hier ein anderer Weg gewählt: Durch Messungen rund um die gesuchte Konzentration kann das lokale Brechungsindexinkrement besser bestimmt werden. Nachteil dieser Methode ist die Tatsache, dass man aus diesem Grund für jede neue gesuchte Konzentration den Kontrastfaktor erneut vermessen muss.

Das weiterhin bestehende Problem der großen (betragsmäßigen) Abweichungen zwischen OBD- und TGC-Messungen ist dadurch nicht zu beheben. Da die TGC-Werte stets in Richtung der kurzen Halbachse der Fehlerellipse, die durch die MC-Simulation aufgespannt wird, liegen, kann die Konditionierung der Matrizen als Grund weitestgehend ausgeschlossen werden. Ähnliches gilt für die thermischen Kontrastfaktoren und die angepassten Amplituden. Werden MC-Simulationen mit diesen durchgeführt, so fallen alle dadurch entstehende Ellipsen zusammen. Die genaue Fehlerquelle kann deshalb aus den hier vorliegenden Daten nicht weiter eingegrenzt werden.

Komponente	S_T in 10^{-3} K^{-1}			
	Zelle 2			Zelle 3
	Run 22	Run 25	Run 30	Run 03
Wasser	5,8	2,7	4,9	1,4
Ethanol	-3,1	2,3	-1,6	1,7
TEG	-2,7	-5,0	-3,2	-3,1

Tab. 4.13: Die im baryzentrischen Referenzsystem berechneten Soret-Koeffizienten S'_T der SODI-Messungen werden mit Hilfe der deZárate-Matrix in die hier angegebenen Referenzsystem-unabhängigen Werte S_T umgerechnet. Die Werte beziehen sich auf eine mittlere Temperatur von 30°C , die Konzentrationen in Zelle 2 sind $0,33/0,33/0,33$ (Wasser/Ethanol/TEG) bzw. $0,25/0,6/0,15$ in Zelle 3. Anstelle einer Fehlerberechnung wird später eine MC-Simulation durchgeführt.

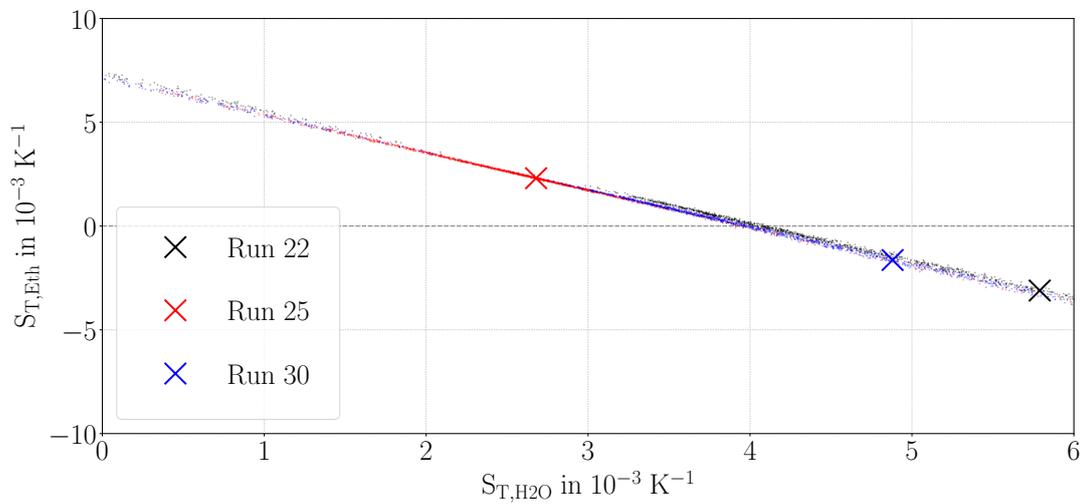


Abb. 4.8: Im direkten Vergleich der drei SODI-Runs von Zelle 2 (symmetrische Mischung) bei 30°C fällt das positive Vorzeichen des Soret-Koeffizienten von Ethanol im Fall von Run 25 auf. Anhand der durch Punkte gekennzeichneten Ergebnisse der MC-Simulationen wird ersichtlich, dass dies auf die Kontrastfaktormatrix zurückzuführen ist.

4.2 Binäre Mischungen

Neben den ternären Mischungen sind auch die binären Kanten des Gibbs-Diagramm Wasser/Ethanol, TEG/Wasser und TEG/Ethanol auf Grund ihres besonderen Verhaltens von Interesse. Vor allem das System Wasser/Ethanol wurde bereits detailliert untersucht [75]. Aus diesem Grund werden die von Andreas Königer in [76] gemessenen Werte für dieses Gemisch herangezogen und nicht erneut bestimmt.

Die Messung der thermischen Kontrastfaktoren erfolgt mittels des in Abschnitt 3.3 vorgestellten Interferometers. Die Bestimmung der solutalen Kontrastfaktoren verläuft analog zum Vorgehen wie bei den ternären Proben. Es werden verschiedene Mischungen hergestellt und der Brechungsindex dieser mit Hilfe der kommerziellen Refraktometer gemessen. An die erhaltenen Werte wird ein eindimensionales Polynom zweiter (TEG/Wasser) bzw. dritter (TEG/Ethanol) Ordnung angepasst. Die Tabellen mit den Werten sind im Anhang zu finden.

Für diverse Zusammensetzungen werden OBD-Messungen durchgeführt. Variiert wird dabei sowohl die mittlere Temperatur als auch die Richtung des Temperaturgradienten. Die meisten Messungen der TEG/Ethanol-Messreihe wurden dabei von Pascal Möckel im Rahmen seiner Masterarbeit [77] durchgeführt. Diese werden in den folgenden Diagrammen entsprechend gekennzeichnet.

Für die Beschreibung der konzentrations- und temperaturabhängigen Soret-Koeffizienten wird die empirisch bestimmte Funktion [75]

$$S_T(c, \theta) = \alpha(c) \beta(\theta) + S_T^f \quad (4.11)$$

verwendet. Die Größe S_T^f beschreibt den temperaturunabhängigen Fixpunkt. Die beiden Terme des Produkts können durch Polynome der Art

$$\alpha(c) = \sum_{i=0}^N a_i c^i \quad (4.12)$$

$$\beta(\theta) = 1 + \sum_{i=1}^K b_i \theta^i \quad (4.13)$$

beschrieben werden. Dabei ist die Temperatur $\theta = T - 273,15$ K. Für die Anpassung dieser Funktion werden alle gemessenen Datenpunkte, d.h. für jede Temperatur und jede Konzentration, simultan verwendet. Anschließend können daraus die in Abb. 4.9 gezeigten Kurven berechnet oder wie in Abb. 4.10 die gesamte Funktion zweidimensional als Isoliniendiagramm dargestellt werden. Für die Polynome wird

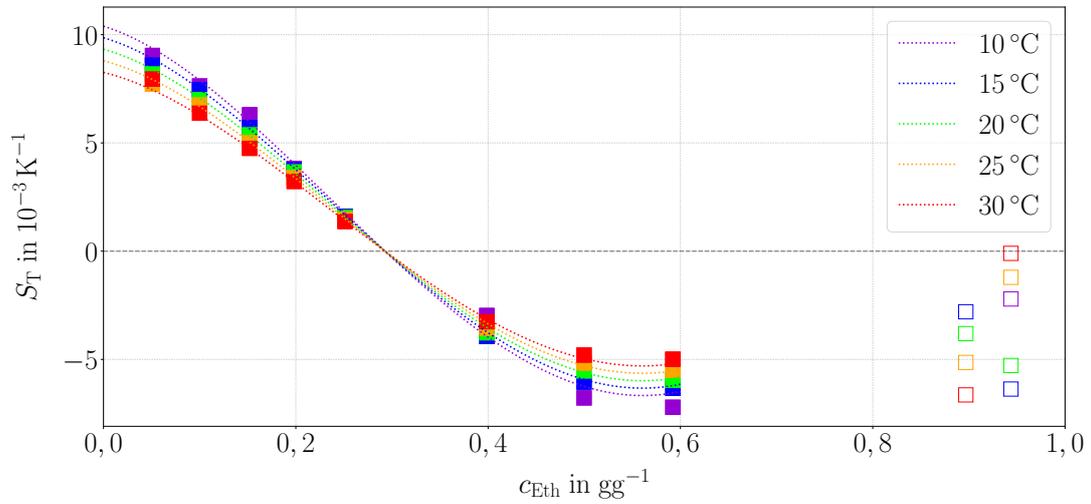


Abb. 4.9: Soret-Koeffizienten von Ethanol/Wasser bestimmt durch OBD-Messungen. Der solutale Kontrastfaktor besitzt einen Vorzeichenwechsel bei $c \approx 0,78$ und sein Absolutwert ist klein für hohe Ethanolkonzentrationen. Deshalb sind die zugehörigen Werte mit sehr großen Unsicherheiten versehen und nur als ungefüllte Symbole eingezeichnet. Die Kurven sind Anpassungsfunktionen der Art $S_T = \alpha(c) \beta(\theta) + S_T^f$. Die Messwerte sowie die Parameter der Anpassungsfunktion sind in [75] zu finden.

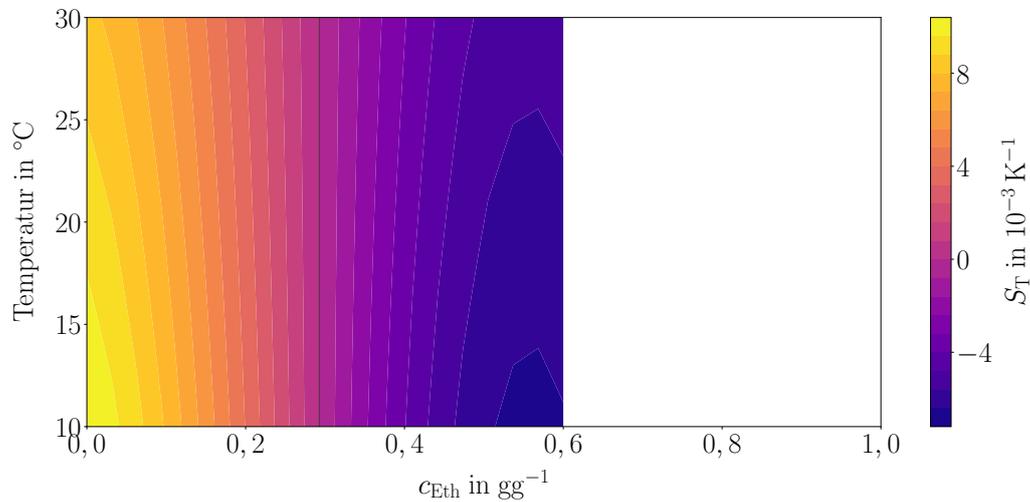


Abb. 4.10: Isoliniendiagramm des Soret-Koeffizient von Ethanol/Wasser $S_T = \alpha(c) \beta(\theta) + S_T^f$, wobei $\alpha(c) = a_0 + a_1 \cdot c + a_2 \cdot c^2 + a_3 \cdot c^3 + a_4 \cdot c^4$ und $\beta(\theta) = 1 + b_1 \cdot \theta$ ist. Durch die Farbe ist der Wert des Soret-Koeffizienten codiert. Die Lage der Nullstellen und die der temperaturunabhängigen Fixpunkte fallen zusammen, sie sind durch die schwarze Linie gekennzeichnet. Die Messwerte sowie die Parameter der Anpassungsfunktion sind in [75] zu finden.

in diesem Fall $N = 4$ sowie $K = 1$ gewählt. Die Funktionen aus [75] lauten

$$\begin{aligned}\alpha(c) &= \left(0,01146 - 0,01536 \cdot c - 0,1453 \cdot c^2 + 0,2378 \cdot c^3 - 0,06516 \cdot c^4\right) \text{K}^{-1}, \\ \beta(\theta) &= 1 - 0,00931 \text{K}^{-1} \cdot \theta, \\ S_{\text{T}}^f &\approx 0.\end{aligned}$$

Wie in Abb. 4.9 deutlich zu erkennen ist, fallen die Nullstellen der einzelnen Funktionen mit dem Fixpunkt zusammen. Dieser (gemeinsame) Punkt ist in Abb. 4.10 als durchgezogene Linie bei $c \approx 0,293 \text{ g g}^{-1}$ markiert. Mit dem Fixpunkt ändert sich die Temperaturabhängigkeit deutlich. Vor diesem, d.h. bei kleineren Konzentrationen, sinkt der Wert des Soret-Koeffizienten mit steigender Temperatur, im Gegensatz dazu steigt der Wert nach dem Fixpunkt. Die ungefüllten Symbole werden dabei in den Anpassungen nicht berücksichtigt. Der Grund ist eine große Unsicherheit bei der Berechnung der Soret-Koeffizienten, welche durch einen Vorzeichenwechsel des solutalen Kontrastfaktors bei c (Ethanol) $\approx 0,78 \text{ g g}^{-1}$ sowie dessen kleiner Absolutwert für hohe Ethanolkonzentrationen verursacht wird [75].

Besondere Beachtung muss dem Steigungsverhalten der Funktion gewidmet werden. Bei konstanter Temperatur ist die Kurve unabhängig von der gewählten unabhängigen Komponente monoton fallend. Grund hierfür ist, dass beim Vertauschen der beiden Komponenten nicht nur die Konzentration $c \rightarrow 1 - c$ geändert wird, sondern für den Soret-Koeffizienten der zweiten Komponente $S_{\text{T}} \rightarrow -S_{\text{T}}$ gilt.

Die Auswertung der Messungen des Systems TEG/Wasser, die zusätzlich durch Werte aus [78] ergänzt werden, ergeben den Verlauf aus Abb. 4.11. Der markanteste Unterschied zum vorherigen System ist, dass die Nullstellen und der Fixpunkt hier nicht mehr zusammenfallen. Die in der Abbildung gezeigten Kurven entsprechen Gl. (4.11), wobei $N = 2$ und $K = 1$ ist. Aus diesen angepassten Kurven kann die Lage des Fixpunkts zu $c \approx 0,192 \text{ g g}^{-1}$ berechnet werden. Die Lage der Nulldurchgänge ist temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur werden die Nullstellen zu höheren Konzentrationen hin verschoben. Genau wie im vorherigen Fall wird der Soret-Koeffizient durch eine monoton fallende Funktion beschrieben. Im Isoliniendiagramm in Abb. 4.12 ist der Fixpunkt als gestrichelte Linie und die Lage der Nullstellen als durchgezogene Linie markiert. Die Anpassungsparameter der zugehörigen Funktion sind

$$\begin{aligned}\alpha(c) &= \left(0,007771 - 0,02679 \cdot c + 0,006042 \cdot c^2\right) \text{K}^{-1}, \\ \beta(\theta) &= 1 - 0,00719 \text{K}^{-1} \cdot \theta, \\ S_{\text{T}}^f &= 2,311 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}.\end{aligned}$$

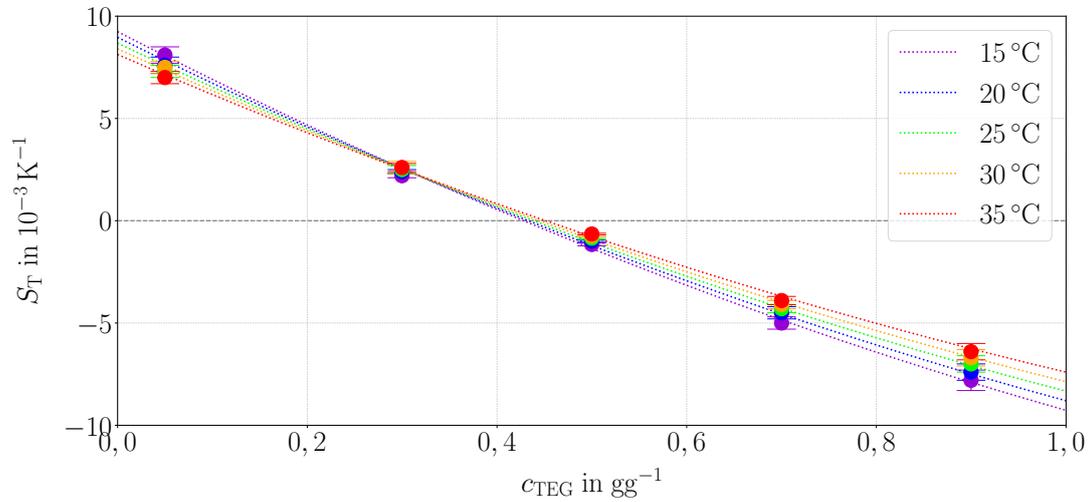


Abb. 4.11: Soret-Koeffizienten von TEG/Wasser bestimmt durch OBD-Messungen. Die eingezeichneten Kurven sind Anpassungsfunktionen der Art $S_T = \alpha(c) \beta(\theta) + S_T^f$.

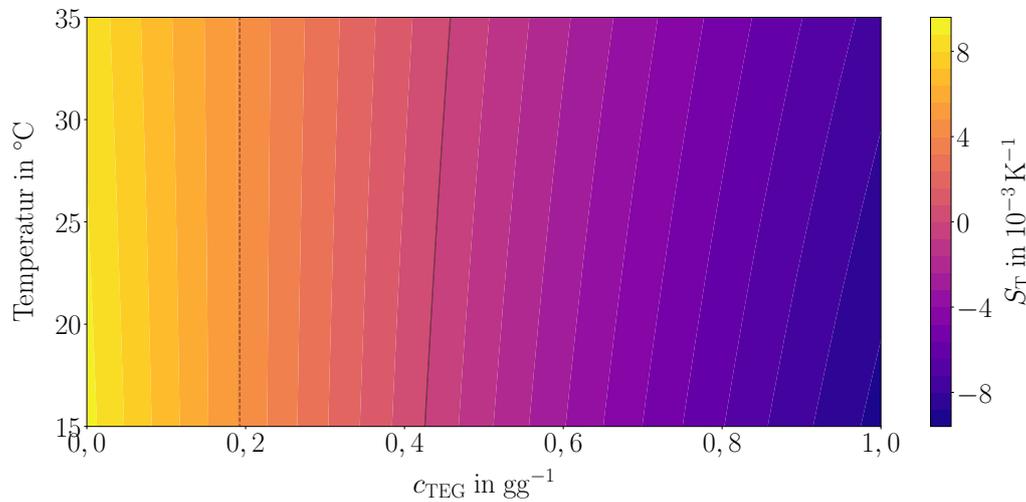


Abb. 4.12: Isoliniendiagramm des Soret-Koeffizienten von TEG/Wasser $S_T = \alpha(c) \beta(\theta) + S_T^f$, wobei $\alpha(c) = a_0 + a_1 \cdot c + a_2 \cdot c^2$ und $\beta(\theta) = 1 + b_1 \cdot \theta$ ist. Durch die Farbe ist der Wert des Soret-Koeffizienten codiert. Die schwarze gestrichelte Linie kennzeichnet den temperaturunabhängigen Fixpunkt, die durchgezogene Linie markiert die Nullstellen.

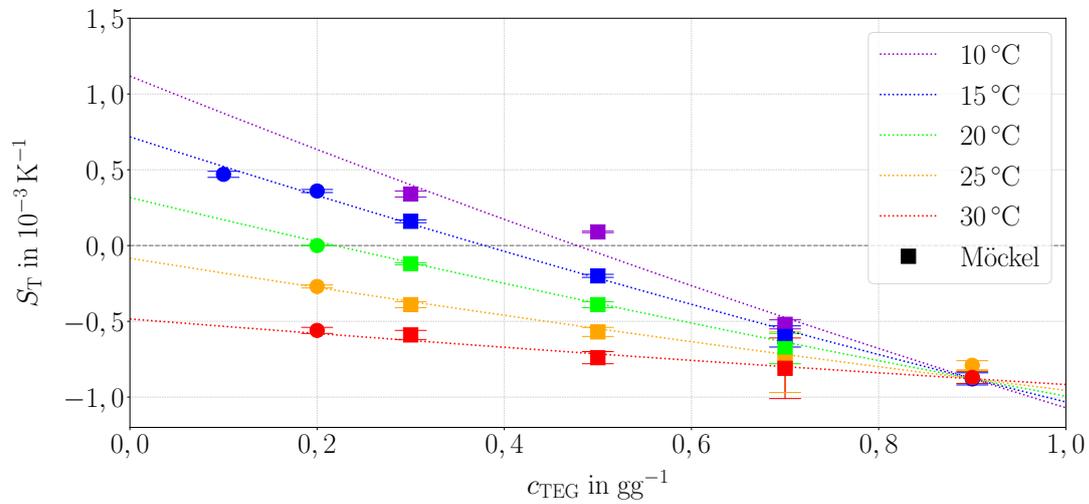


Abb. 4.13: Soret-Koeffizienten von TEG/Ethanol bestimmt durch OBD-Messungen. Die eingezeichneten Kurven sind Anpassungsfunktionen der Art $S_T = \alpha(c)\beta(\theta) + S_T^f$. Quadratische Symbole kennzeichnen die Punkte von Pascal Möckel gemessenen Werte, deren Rohdaten hier jedoch neu ausgewertet werden.

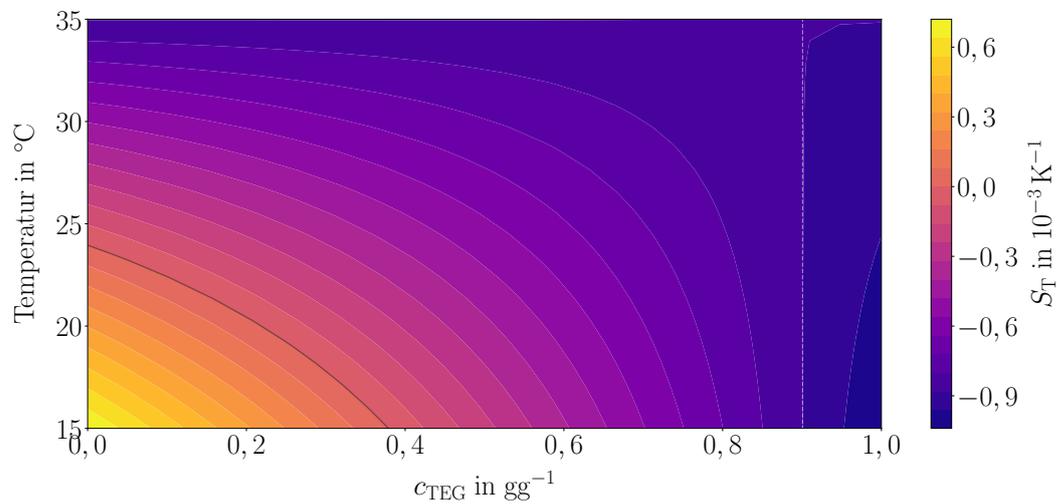


Abb. 4.14: Isoliniendiagramm des Soret-Koeffizient von TEG/Ethanol $S_T = \alpha(c)\beta(\theta) + S_T^f$, wobei $\alpha(c) = a_0 + a_1 \cdot c + a_2 \cdot c^2$ und $\beta(\theta) = 1 + b_1 \cdot \theta$ ist. Durch die Farbe ist der Wert des Soret-Koeffizienten codiert. Die weiße gestrichelte Linie kennzeichnet den temperaturunabhängigen Fixpunkt, die durchgezogene Linie markiert die Nullstellen.

Die letzte der drei binären Kanten ist TEG/Ethanol. Anhand der in Abb. 4.13 eingezeichneten Kurven mit

$$\begin{aligned}\alpha(c) &= (0,002918 - 0,003695 \cdot c + 0,0004709 \cdot c^2) \text{ K}^{-1}, \\ \beta(\theta) &= 1 - 0,02921 \text{ K}^{-1} \cdot \theta, \\ S_{\text{T}}^f &= -0,8707 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

wird der Unterschied zu den beiden vorherigen Systemen sofort deutlich. Der Fixpunkt bei einer Konzentration von $c \approx 0,891 \text{ g g}^{-1}$ fällt auch hier nicht mit den Nullstellen zusammen, weshalb diese eine Temperaturabhängigkeit zeigen müssen. Im direkten Vergleich zu den ebenfalls temperaturabhängigen Nullstellen des Systems TEG/Wasser zeigt sich jedoch die Besonderheit von TEG/Ethanol: Ein Vorzeichenwechsel findet nur unterhalb von $\theta \approx 24^\circ\text{C}$ statt, oberhalb dieser Temperatur ist der Soret-Koeffizient für alle Zusammensetzungen negativ. Unabhängig von diesem Verhalten ist der Soret-Koeffizienten, wie bei den anderen beiden binären Kanten, eine monoton fallende Funktion.

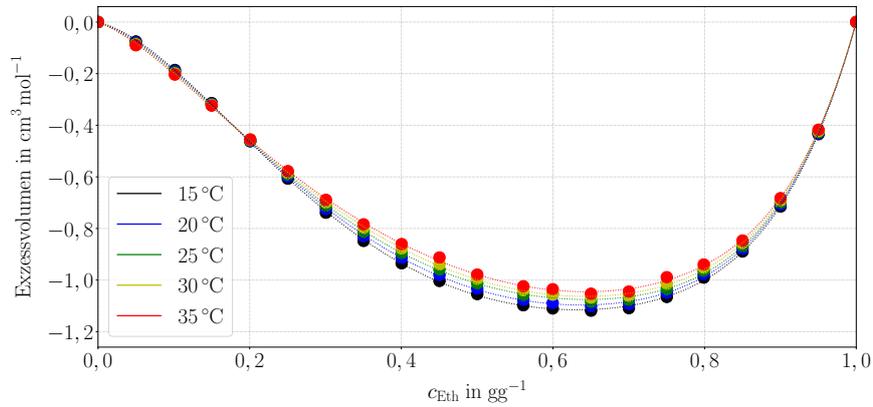
Durch die Möglichkeit des Ausbildens von Wasserstoffbrücken weist das System aus Wasser, Ethanol und TEG eine starke intermolekulare Wechselwirkung auf. Daher liegt der Verdacht nahe, dass der Vorzeichenwechsel und der Fixpunkt durch die Wasserstoffbrückenbindung beeinflusst wird. Bei derartigen Mischungen ist häufig ein großes Exzessvolumen

$$V^{\text{E}} = \frac{xM_1 + (1-x)M_2}{\rho} - \frac{xM_1}{\rho_1} - \frac{(1-x)M_2}{\rho_2} \quad (4.14)$$

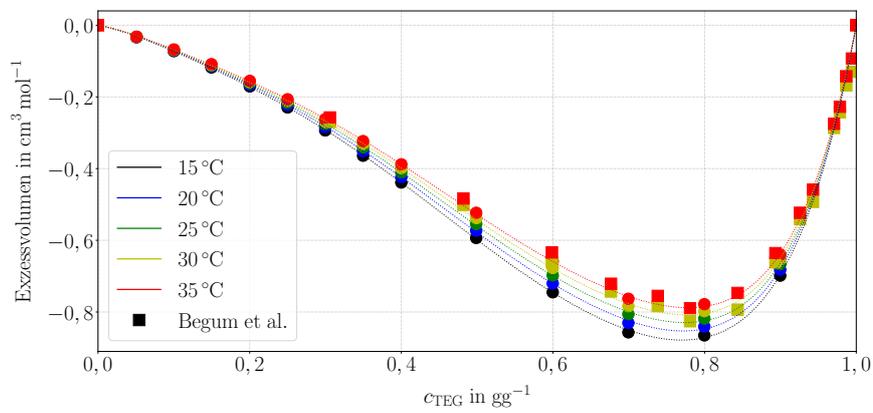
zu finden, wobei x der Molenbruch der (unabhängigen) Komponente 1, ρ die Dichte der Mischung, M_i die molare Masse und ρ_i die Dichte der Komponenten i ist. Wie leicht zu erkennen ist, beschreibt das Exzessvolumen die Volumenänderung bei der Mischung. Das Exzessvolumen kann dabei negativ (Volumen der Mischung ist kleiner als die Summe der Einzelvolumina), positiv (Volumen der Mischung ist größer als die Summe der Einzelvolumina) oder null sein. Aus den gemessenen Dichten verschiedener Zusammensetzungen kann über Gl. (4.14) das Exzessvolumen berechnet und, wie in Abb. 4.15 gezeigt, gegen die Konzentration in g g^{-1} aufgetragen werden.

Beim Vergleich aller drei Volumina V^{E} fällt auf, dass sich die Temperaturabhängigkeit der drei Mischungen unterscheidet. Die Systeme, die Wasser als Komponente enthalten, weisen ein mit steigender Temperatur sinkendes Exzessvolumen auf. Im Gegensatz hierzu steigt das Exzessvolumen bei TEG/Ethanol mit steigender Temperatur an.

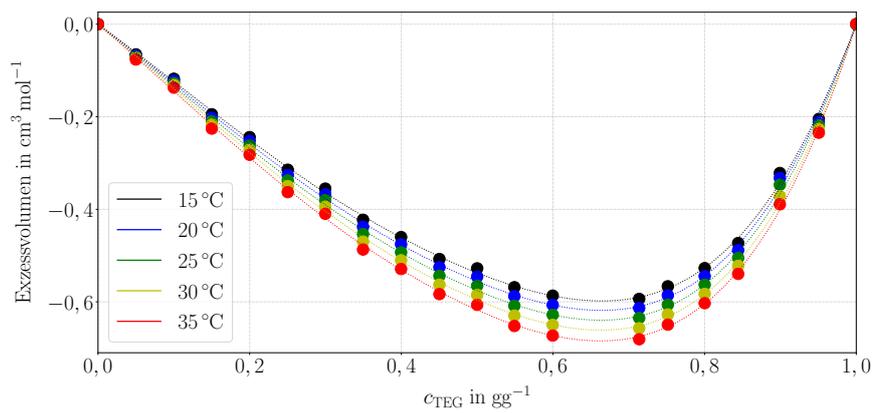
Eine Gemeinsamkeit besitzen alle drei Systeme: Unabhängig von der Zusammensetzung und der Temperatur ist das Exzessvolumen immer negativ. erinnert man sich an die Soret-Koeffizienten zurück, so wiesen alle einen monoton fallende Verlauf



(a) Ethanol/Wasser.



(b) TEG/Wasser.



(c) TEG/Ethanol.

Abb. 4.15: Aus den gemessenen Dichten verschiedener Zusammensetzungen kann die Differenz zwischen Messwert und einfacher Addition der Einzelvolumina das Exzessvolumen berechnet werden. Dieses ist sowohl konzentrations- als auch temperaturabhängig. In allen drei Fällen ist das Exzessvolumen negativ. Die eingezeichneten Kurven sind Redlich-Kister-Polynome fünfter Ordnung. Die Werte von Begum et al. wurden [79] entnommen und werden durch die Quadrate symbolisiert, deren unterschiedliche Farbe hier ebenfalls die Temperatur kennzeichnet.

auf. Nach [80] kann der Soret-Koeffizient in zwei Beiträge

$$S_T = S_T^{\text{pur}} + S_T^{\text{mix}} \quad (4.15)$$

zerlegt werden. Dabei steht S_T^{pur} für den Anteil, der allein aus den Eigenschaften der Reinsubstanzen berechnet wird und S_T^{mix} für den Beitrag der Mischung. Unter dieser Betrachtung weist folglich nur letzterer eine Konzentrationsabhängigkeit auf. Nachdem bereits Story und Turner in [81] einen Zusammenhang zwischen dem Exzessvolumen und dem Soret-Effekt sahen, entwickelte Morozov in [82] eine Theorie, die das Exzessvolumen mit dem Verhalten des Soret-Koeffizienten in Beziehung setzt. Demnach gilt [82]

$$S_T^{\text{mix}} \approx C \frac{\partial V^E}{\partial x_1}, \quad (4.16)$$

wobei $C < 0$ eine Konstante [80] und x_1 der Molenbruch der unabhängigen Komponente ist. Wie aus Gl. (4.14) sowie Abb. 4.15 ersichtlich ist, verschwindet das Exzessvolumen im Grenzfall der Reinsubstanzen, d.h. für $c = 0$ bzw. $c = 1$. Für die Änderung des Soret-Koeffizienten aus Gl. (4.16) folgt

$$\frac{\partial}{\partial x_1} S_T^{\text{mix}} \approx C \frac{\partial^2 V^E}{\partial x_1^2}. \quad (4.17)$$

Da zwischen den beiden Nullstellen ein Minimum liegt, besitzt das Exzessvolumen eine Linkskrümmung und die zweite Ableitung des Volumens ist folglich positiv. Aus der Bedingung $C < 0$ lässt sich ableiten, dass $\partial_{x_1} S_T^{\text{mix}} < 0$ ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass nach [82] ein negatives Exzessvolumen eine fallende Funktion des Soret-Koeffizienten vorhersagt und dies auch hier zutrifft. Da die Grundlage dieser Theorie jedoch die Annahme nicht-polarer, sphärischer Moleküle ist, ist die Übertragung auf das hier vorliegende polare System nur bedingt möglich. Weiterhin sind für das System Ethanol/Wasser für $c(\text{Ethanol}) > 0,6 \text{ g g}^{-1}$ auf Grund des verschwindenden solutalen Kontrastfaktors keine verlässlichen Messungen des Soret-Koeffizienten möglich, so dass hier Werte fehlen und keine Aussagen über das Steigungsverhalten in diesem Bereich möglich sind.

4.3 Vorzeichenwechsel im ternären System

Die in diesem Kapitel beschriebenen Vorgehensweisen und Darstellungen wurden in ähnlicher Weise in [83] veröffentlicht. Anhand der längs der drei binären Kanten auftretenden Vorzeichenwechsel sollte es möglich sein, Aussagen über die Vorzeichen der Soret-Koeffizienten der ternären Mischungen innerhalb des Gibbs-Dreiecks zu treffen. Der Fokus liegt hierbei auf der Temperatur von 25 °C, da, wie in Abb. 4.13 zu

sehen ist, der Soret-Koeffizient im System TEG/Ethanol für reines Ethanol gegen null geht. Am Ende dieses Abschnitts wird gezeigt, wie mit Hilfe der Vorzeichenverteilung auf den binären Rändern die Fehlerellipsen der ternären Auswertungen eingeschränkt werden können.

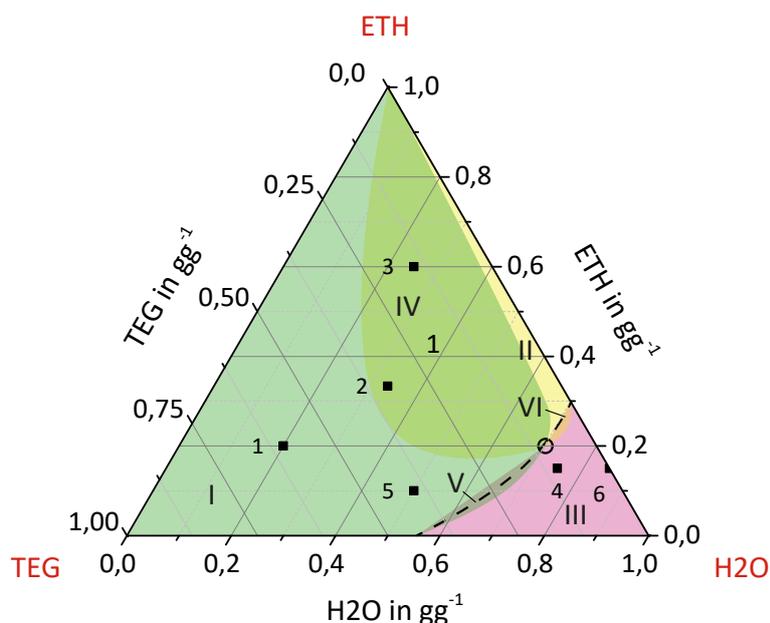


Abb. 4.16: Auf den drei binären Kanten wird zunächst der Nullpunkt für 25 °C eingezeichnet (gemeint sind dabei die Punkte, bei welchen auf den Kanten zwei unterschiedliche Farben aufeinandertreffen) und die Bereiche mit negativem Soret-Koeffizienten farblich gekennzeichnet. Dabei steht Magenta für Wasser, Gelb für Ethanol und Grün markiert negative Werte für TEG. Am Schnittpunkt aller drei Flächen (gekennzeichnet durch den Kreis) sind alle drei Soret-Koeffizienten null. In dessen Nachbarschaft (gestrichelte Linie) finden jedoch ebenfalls Vorzeichenwechsel statt, welche die Bestimmung der Nullstelle auf Grund der schmalen Überlappungsbereiche erschweren. Nach [83].

Von Interesse ist hierbei nicht der genaue Wert der Soret-Koeffizienten, sondern zunächst allein das Vorzeichen der jeweiligen Komponente. Zu Beginn können die obigen binären Auswertungen verwendet werden, um den Vorzeichenwechsel auf den Rändern des Gibbs-Diagramms in Abb. 4.16 zu markieren. Der Bereich, in dem der Soret-Koeffizient von TEG negativ ist, ist grün markiert. Das bedeutet, dass dort TEG thermophil ist und sich folglich an der warmen Seite anreichert. Genauso wird in Magenta Wasser und in Gelb Ethanol eingezeichnet. Basierend auf den Werten der symmetrischen Mischung aus [69] können anschließend Bereiche innerhalb des Diagramms skizziert werden. Hier sollen zur Verdeutlichung zwei Punkte hervorgehoben werden: Die symmetrische Mischung in Zelle 2 weist beispielsweise sowohl für TEG als auch für Ethanol einen negativen, für Wasser dementsprechend einen positiven Soret-Koeffizienten auf. Aus diesem Grund liegt Punkt 2 in der

Schnittmenge des grünen und gelben Bereichs. Zelle 1 liegt wegen des negativen Werts für TEG in der grünen Fläche, die beiden anderen Soret-Koeffizienten sind positiv. Die Ecken sind jeweils in den zugehörigen Farben, d.h. die Wasser-Ecke ist in Magenta, TEG in Grün und Ethanol in Gelb. Daraus lässt sich schließen, dass die jeweilige Majoritätskomponente zur warmen und die Minoritätskomponente zur kalten Seite diffundiert.

Die in Abb. 4.16 eingezeichneten Grenzen und Schnittmengen der einzelnen Bereiche werden nicht genau vermessen sondern sind nur skizziert. Dennoch wird der tatsächliche Verlauf ähnlich aussehen, da die ternären Mischungen im Übergang zum binären Grenzfall mit den Nullstellen auf den Rändern übereinstimmen müssen. Weiterhin ist der Soret-Koeffizient eine kontinuierliche Funktion, so dass keine Sprünge oder starke Änderungen zu erwarten sind.

An einem bestimmten Punkt Z schneiden sich alle drei farbigen Bereiche. In der Abbildung ist dies durch den Kreis gekennzeichnet. Ein solcher gemeinsamer Punkt muss existieren, da ein Schnittpunkt der Ränder des gelben und des grünen Bereichs, also $S'_{T,2} = S'_{T,3} = 0$, wegen $S'_{T,1} + S'_{T,2} + S'_{T,3} = 0$ automatisch auch $S'_{T,1} = 0$ impliziert.

Für die Bestimmung des Nullpunkts werden insgesamt 29 Messungen mit unterschiedlichen ternären Zusammensetzungen durchgeführt. Die Lage der Punkte ist in Abb. 4.17 gezeigt. Mit einer deutlich größeren Punktdichte wird der Bereich vermessen, in dem die Nullstelle vermutet wird.

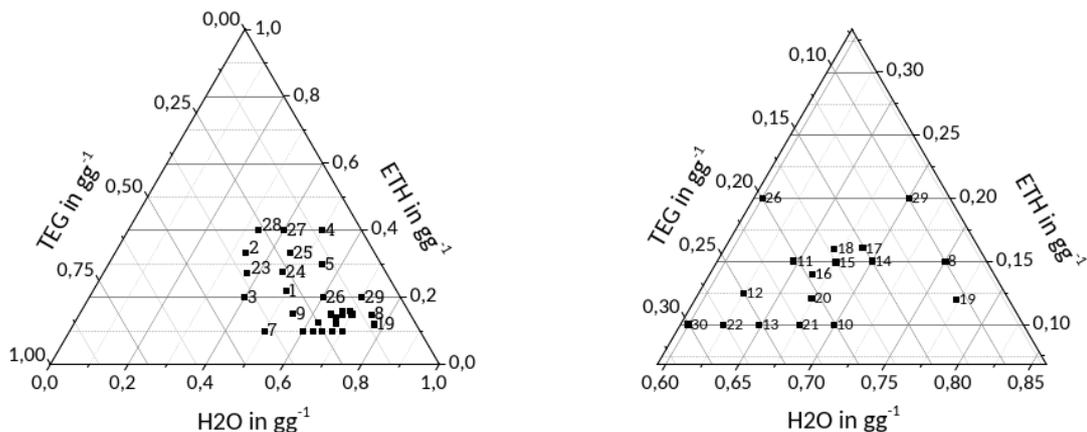


Abb. 4.17: Verteilung der Messpunkte im Gibbs-Diagramm. Die Zahlen nummerieren die Punkte der Reihenfolge nach, in der sie gemessen werden. Die Abbildung rechts zeigt eine Vergrößerung des Bereichs, in dem die Punkte deutlich dichter liegen. Hier wurde anfangs die Nullstelle vermutet.

An jeder der eingezeichneten Stellen werden OBD-Messungen mit einem Temperaturunterschied von 2K sowohl in positiver als auch in negativer Richtung durchgeführt. Eine genaue Auswertung, d.h. unter der Verwendung der Anpassungsparametern und den Kontrastfaktoren, erfolgt nicht. Stattdessen werden die

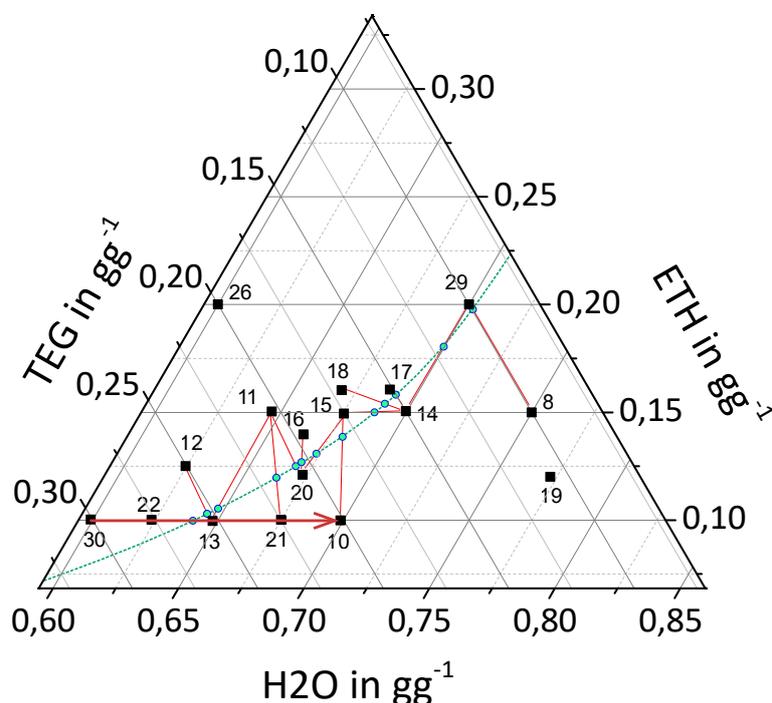


Abb. 4.18: Zwischen allen Punkten, welche unterschiedliche Richtungen des OBD-Signals aufweisen, wird eine Verbindungslinie gezogen. Nach linearer Interpolation der zugehörigen Amplituden kann die Lage des Vorzeichenwechsels abgeschätzt werden. Verbindet man alle so erhaltenen Punkte erhält man die gestrichelte Linie. Der rote Pfeil zeigt einen Pfad entlang konstanter Ethanolkonzentration. Nach [83].

von der Konvektion unberührten Signale auf das thermische Plateau normiert und miteinander verglichen.

Im schmalen Überlappungsbereich V in Abb. 4.16 sind die Soret-Koeffizienten von TEG und Wasser negativ und betragsmäßig klein, da der Wert nah beim zugehörigen Vorzeichenwechsel liegt. Daraus folgt, dass der Soret-Koeffizient für Ethanol positiv und ebenfalls klein sein muss. Ein ähnlicher Fall findet sich im Bereich VI, wo TEG positiv bzw. Ethanol und Wasser negativ sind. Im Vergleich zu den anderen beiden Komponenten besitzt Wasser den kleinsten Brechungsindex. Aus diesem Grund wird das OBD-Signal beim Übergang zwischen den Bereichen I-V-III und II-VI-III wahrscheinlich einen Vorzeichenwechsel vorweisen. Dieser ist in Abb. 4.16 als gestrichelte Linie markiert [83].

Im Folgenden wird erläutert, wie diese Grenze, entlang welcher das OBD-Signal sein Vorzeichen wechselt, konstruiert werden kann. Von Interesse sind dabei nur die in der Vergrößerung rechts in Abb. 4.17 gezeigten Messpunkte. Zwischen allen Punkten, welche OBD-Signale mit unterschiedlichen Richtungen zeigen, wird eine

Verbindungsstrecke wie in Abb. 4.18 gezeichnet. Anschließend werden die beiden Amplituden entlang dieser Strecke linear interpoliert, um daraus die Lage des Vorzeichenwechsels abschätzen zu können. Die resultierenden Punkte sind als kleine blaue Kreise auf den Verbindungslinien markiert. Nachdem dieses Vorgehen bei allen Punkten durchgeführt wurde, werden die Stellen des Vorzeichenwechsels miteinander verbunden. Die Grenzen dieser als gestrichelte Linie eingezeichneten Kurve sind die Nullstellen der beiden binären Ränder Wasser/Ethanol und Wasser/TEG.

Anhand des in Abb. 4.18 eingezeichneten roten Pfeils, der einen Weg entlang konstanter Ethanolkonzentration im Gibbs-Diagramm markiert, soll das Verhalten des Vorzeichenwechsels noch etwas genauer untersucht werden. Beginnend bei Punkt 30 sind die normierten OBD-Signale bis Punkt 10 in Abb. 4.19 gezeigt. Oberhalb der gestrichelten Linie zeigen sich negative, unterhalb positive Amplituden. Nahe dem Punkt 13 verschwindet das Signal annähernd. Dieser Punkt ist jedoch nicht mit dem Nullpunkt, an welchem $S'_{T,1} = S'_{T,2} = S'_{T,3} = 0$ gilt, zu verwechseln. Was genau an solch einem Punkt passiert, lässt sich im Detail besser am Signal von Punkt 17 in Abb. 4.20 erkennen, der noch näher an der gestrichelten Linie liegt.

In ausreichender Vergrößerung zeigt sich, dass das Signal im zeitlichen Verlauf zunächst ansteigt, im Anschluss daran jedoch wieder abfällt. Das Gesamtsignal setzt sich dementsprechend aus zwei kleinen Beiträgen mit entgegengesetztem Vorzeichen und unterschiedlichen Zeitkonstanten der beiden Diffusionseigenmoden zusammen. Die Unterscheidung der beiden Moden wird überhaupt erst durch die verschiedenen Diffusionseigenwerte ermöglicht. Die Punkte, an denen das Signal verschwindet ist nicht zu verwechseln mit dem tatsächlichen Nullpunkt. Dieser kann im Rahmen der bisherigen Messungen nicht genau angegeben werden, jedoch muss dieser existieren und auf der gestrichelten Kurve in Abb. 4.16 liegen.

Die oben gewonnenen Kenntnisse zur Verteilung der Vorzeichen können verwendet werden, um die bei ternären Auswertungen über MC-Simulationen berechneten Fehlerellipsen auf zulässige Werte einzugrenzen. Wie dabei die Vorgehensweise ist, soll hier anhand eines Beispiels erklärt werden. In Abb. 4.21 ist die Auswertung von Zelle 3 des DCMIX-3 Programms bei 25 °C gezeigt. Die Messung sowie die MC-Simulation wurde von Thomas Triller durchgeführt und die zugrundeliegende Abbildung ist in [63] zu finden. Aus Abb. 4.16 ist bekannt, dass für die Vorzeichen der Soret-Koeffizienten $S'_{T,H_2O} < 0$ und $S'_{T,Eth} > 0$ gelten muss. Damit können sofort der erste, dritte und vierte Quadrant ausgeschlossen werden. Da weiterhin $S'_{T,TEG} > 0$ ist, sind Bereiche, in denen $S'_{T,Eth} > S'_{T,H_2O}$ gilt, ebenfalls nicht möglich. Aus diesen Bedingungen folgt die weiß hinterlegte Fläche, die den Bereich der erlaubten Werte zeigt.

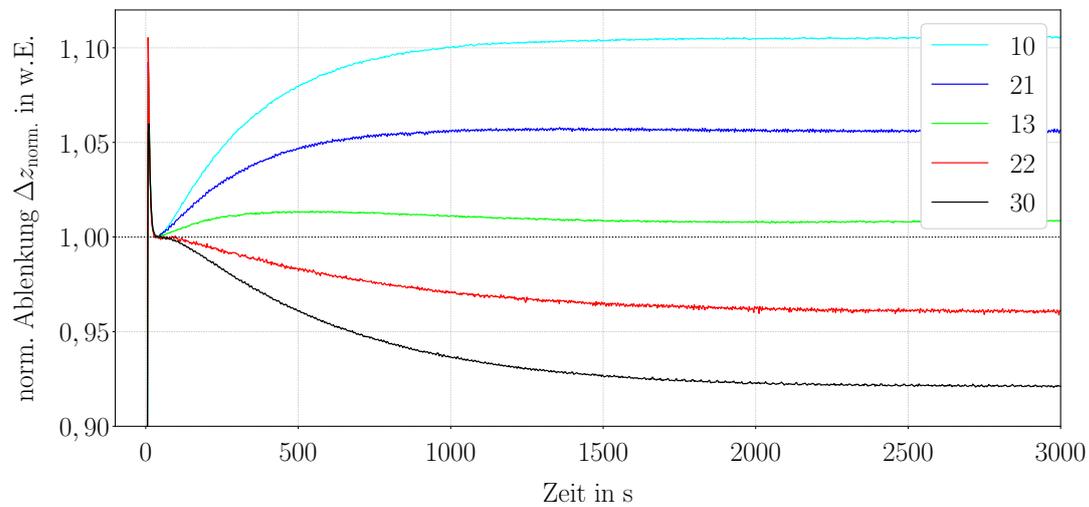


Abb. 4.19: Die hier gezeigten OBD-Signale entsprechen den Punkten 30, 22, 13, 21 und 10, die alle bei konstanter Ethanolkonzentration ($0,1 \text{ g g}^{-1}$) liegen und sich durch der Reihe nach steigende Wasserkonzentration auszeichnen. Es ist zu erkennen, dass die Soret-Amplitude zunächst in die entgegengesetzte Richtung des thermischen Signals und mit steigender Wasserkonzentration in die gleiche Richtung weist.

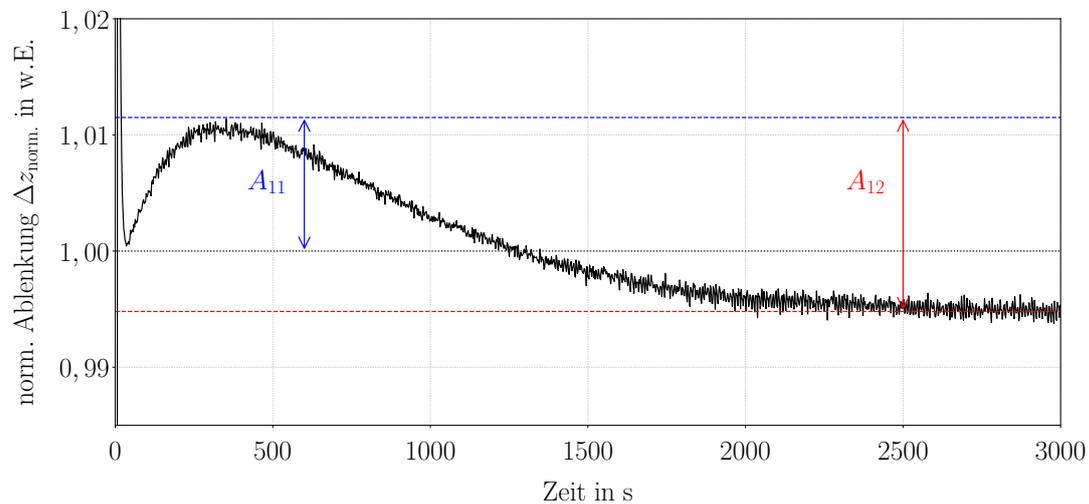


Abb. 4.20: Das OBD-Signal von Punkt 17 sieht zunächst danach aus, als würde keine weitere Ablenkung nach dem thermischen Plateau auftreten. Erst die Vergrößerung offenbart, dass sich die beiden Amplituden A_{11} und A_{22} kompensieren und so diesen Eindruck erwecken. Nur die unterschiedlichen Zeitkonstanten ermöglichen hierbei die Unterscheidung zum Nullpunkt.

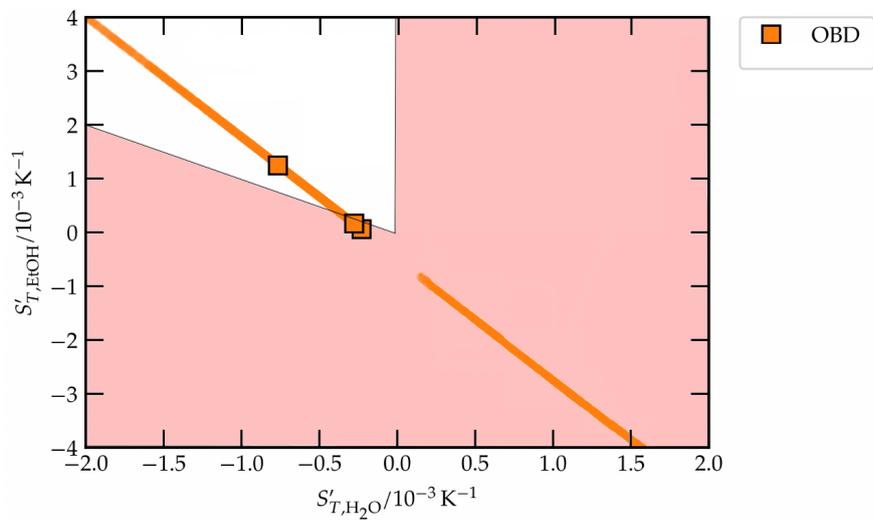


Abb. 4.21: Die über eine MC-Simulation berechnete Fehlerellipse kann mit Hilfe der oben erläuterten Vorzeichenverteilung eingegrenzt werden. Möglich sind nur Werte innerhalb des weiß hinterlegten Dreiecks. Die rote Zone folgt direkt aus den Bedingungen $S'_{T,H_2O} < 0$ und $S'_{T,Eth}$, $S'_{T,TEG} > 0$. Die OBD-Messung wurde bei 25 °C an einer Probe bestehend aus 0,75 g g⁻¹ Wasser, 15 g g⁻¹ Ethanol und 10 g g⁻¹ TEG (DCMIX-3 Zelle 4) von Thomas Triller durchgeführt. Die zugrundeliegende Abbildung wurde freundlicherweise von Thomas Triller zur Verfügung gestellt.

5 DCMIX-4: Tetralin, Toluol, Buckminsterfulleren

Das letzte der bisher durchgeführten DCMIX-Projekte ist DCMIX-4. Neben einer binären Mischung aus Toluol und Polystyrol in Zelle 6 (sog. Referenzzelle) stehen dabei drei verschiedene ternäre Systeme im Fokus. Die ersten drei Zellen sind mit verschiedenen Zusammensetzungen aus Toluol, Methanol und Cyclohexan gefüllt. Zelle 5 dient der Untersuchung des System Polystyrol, Toluol und Cyclohexan. Der Inhalt der verbleibenden und für diese Arbeit relevanten Zelle 4 setzt sich aus Tetralin, Toluol und Buckminsterfulleren zusammen. Dieses zeichnet sich vor allem durch die starke Asymmetrie in den Größen der beteiligten Moleküle aus. Hier wird nur dieses System betrachtet.

Zu Beginn dieses Kapitels wird kurz auf die Eigenschaften des Fulleren-Moleküls, die Herstellung sowie Anwendungsgebiete eingegangen. Im Anschluss daran wird die Probenherstellung erläutert, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wird. Dabei werden auch die Effekte der Photosensibilität des Moleküls in Lösung diskutiert, sowie die daraus ableitbaren Stolpersteine bei der Probenhandhabung. Für die Thermodiffusionsmessungen werden zunächst die sogenannten korrespondierenden binären Mischungen herangezogen. Im Anschluss daran steht die ternäre DCMIX-4 Probe im Mittelpunkt. Neben den Mikrogravitationsexperimenten werden hier auch Labormessungen durchgeführt und ausgewertet.

Nachdem sich hier ebenfalls der Einfluss der solutalen Kontrastfaktoren bemerkbar macht, wird eine neue Auswertemethode entwickelt, welche die Asymmetrie des Systems ausnutzt. Diese Methode wird anschließend angewendet und die Vorteile werden verdeutlicht.

5.1 Das Fulleren-Molekül

Bereits im Jahr 1970 postulierte Eiji Osawa ein sphärisches Molekül, das eine I_h -Symmetrie (Ikosaedersymmetrie) aufweist [84, 85]. 1985, nach Wiederholung von Experimenten zur Verdampfung von Graphit durch Laserpulse [86], wurden diese Moleküle experimentell bestätigt [87, 88]¹: Ein Molekül, bestehend aus 60 Kohlen-

¹1996 erhielten R.F. Curl, H.W. Kroto und R. E. Smalley für die Strukturaufklärung den Nobelpreis für Chemie [89–91]

stoffatomen, ein sogenanntes Buckminster-Fulleren². Das Molekül in Form eines Ikosaederstumpfs besitzt einen Durchmesser von 7,5 Å und besteht aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken mit sp^2 -hybridisierten Orbitalen [92]. Die Strukturformel ist in Abb. 5.1 gezeigt.

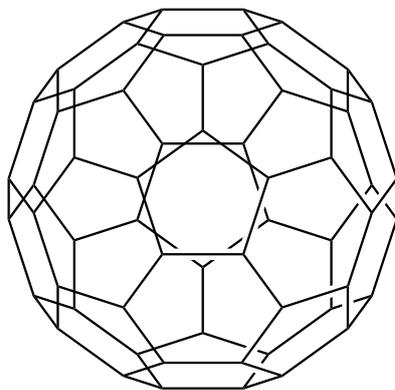


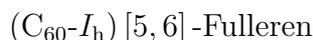
Abb. 5.1: Buckminster-Fulleren, C_{60} . Das Molekül erinnert in seiner Form an einen Fernsehball.

Da es keine ebene Struktur bilden kann weist es eine hohe sterische Spannung auf, die Standardbildungsenthalpie eines Kohlenstoffatoms beträgt $21,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ [93]. Ein Fünfeck ist immer von Sechsecken umlagert, was bedeutet, dass sich in einem stabilen Fulleren zwei Fünfecke nie berühren. Dies beschreibt die *Isolated Pentagon Rule, IPR* [94]. Das kleinste Molekül mit dieser Eigenschaft ist das Buckminster-Fulleren C_{60} [95]. Zwischen zwei Sechsecken befinden sich Doppelbindungen mit einer Länge zwischen $1,355 \text{ Å}$ [96] und $1,370 \text{ Å}$ [97]. Diese sind damit kürzer als die Einfachbindungen zwischen einem Fünf- und einem Sechseck, die eine Länge zwischen $1,448 \text{ Å}$ [97] und $1,467 \text{ Å}$ [96] besitzen. Bei Raumtemperatur bilden das Fulleren einen kubischen Kristall mit 10 Å Abstand zum Nachbarmolekül [92]. Fullerene entstehen unter anderem bei Verbrennungsprozessen [98, 99] und wurden mit Hilfe des Hubble Space Teleskops auch im interstellaren Medium nachgewiesen [100]. Auch heutzutage sind Fullerene noch Gegenstand der Forschung: So finden diese Verwendung als Bestandteil in molekularen Schaltern [101], Solarzellen [102, 103] oder bei Supraleitern [104]. Ein weiteres, großes Forschungsgebiet ist die Medizin [103], z.B. bei der Erforschung von Antiviralia oder Medikamenten gegen neurodegenerative Erkrankungen [105–109], als Photosensibilisator [110, 111] und Antioxidantien [112–114] oder bei der Arzneimittelverabreichung [115–117].

Mittlerweile sind mehrere stabile Fullerene mit unterschiedlichen Summenformeln, so zum Beispiel C_{70} mit der Form eines amerikanischen Footballs, bekannt. Die Benennung der verschiedenen Fullerene mit Hilfe der Standard IUPAC-Nomenklatur

²Der Name wurde auf Grund der Ähnlichkeit zu den geodätischen Kuppeln des Architekten Buckminster Fuller gewählt

ist wenig sinnvoll. Aus diesem Grund wird eine andere Schreibweise eingeführt [94]:



Dabei beschreibt der erste Teil die Zahl der Kohlenstoffatome (C_{60}) sowie, durch die Angabe der Punktgruppe, die Symmetrie (I_h : Ikosaedersymmetrie). Der zweite Teil gibt an, aus welchen Formen das Fulleren besteht. In diesem Fall sind es Fünf- und Sechsecke [94].

Da im Folgenden nur das C_{60} -Fulleren (Buckminster-Fulleren) Verwendung findet, wird ab sofort Fulleren als Synonym für das Selbige verwendet. Weiterhin wird auf den vollständigen IUPAC-Namen verzichtet und stattdessen nur C_{60} geschrieben.

Eine der wichtigsten Herstellungsmethoden ist die *Hufmann-Krätschmer-Methode* [103]. Für diese werden zunächst hochreine Kohlenstoff-Stäbe mit einem Durchmesser von 6 mm hergestellt. Zwischen diesen eng nebeneinander befindlichen Stäben wird unter einer Helium-Atmosphäre ein Lichtbogen gezündet [118]. Die für die Fulleren-Bildung benötigte Mindesttemperatur der Bogenentladung ist dabei 2000 °C [103]. Der entstehende Ruß enthält 5 – 10 % Fulleren [119], welches im Anschluss isoliert und gereinigt wird. Als Nebenprodukt entstehendes Graphit wird in neuen Kohlenstoffstäben wiederverwendet [103]. Weitere Herstellungsmethoden sind die Verbrennung von Benzol in einer Atmosphäre mit geringem Sauerstoff-Anteil [98, 99, 120] oder die Pyrolyse diverser Kohlenwasserstoffe [121–123].

5.2 Probenpräparation

Im Rahmen des DCMIX-4 Programms wird auf der ISS unter anderem eine Probe aus Tetrahydronaphthalin (THN), Toluol (Tol) und Fulleren (C_{60}) vermessen. Die Konzentrationen betragen dabei $c_{\text{THN}} = 0,6\text{ g g}^{-1}$, $c_{\text{Tol}} = 0,3993\text{ g g}^{-1}$ bzw. $c_{\text{C60}} = 0,0007\text{ g g}^{-1}$.

Da die Herstellung einzelner Proben im Bereich weniger Milliliter geringste Mengen Fulleren bedeutet und damit Probleme beim Abwiegen mit sich führt, wird eine größere Menge (ca. 50 ml) Stammlösung mit einer Konzentration von $c_{\text{THN}}^{\text{ss}} = 0,6\text{ g g}^{-1}$, $c_{\text{Tol}}^{\text{ss}} = 0,391\text{ g g}^{-1}$ bzw. $c_{\text{C60}}^{\text{ss}} = 0,009\text{ g g}^{-1}$ angesetzt (das Superskript „ss“ steht dabei für „stock solution“). Auf Basis der Stammlösung können Proben für die Messung auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt werden. Die verwendeten Reinsubstanzen sind in Tab. 5.1 aufgelistet.

Da die Stammlösung über einen längeren Zeitraum aufbewahrt wird, muss besonders das Verdampfen der Lösungsmittel sowie die Reaktion des Fulleren mit Licht verhindert werden. Um die Verdampfung und damit verbundene Konzentrationsänderungen möglichst gering zu halten, wird ein kleines Schraubdeckelglas in ein größeres gestellt, das eine Mischung aus $0,6\text{ g g}^{-1}$ THN und $0,4\text{ g g}^{-1}$ Toluol enthält, so dass sich um das kleine Probengefäß eine ähnliche Lösungsmittelatmosphäre wie

5 DCMIX-4: Tetralin, Toluol, Buckminsterfulleren

Stoff	Hersteller	Reinheit	Molmasse in g mol^{-1}	Chargennummer
Tetralin	Sigma-Aldrich	99 %	132,20	SHBJ1538
Toluol	VWR	99,5 %	92,14	20B204011
Fulleren	Sigma-Aldrich	99,5 %	720,64	MKCD5101

Tab. 5.1: Hersteller, Reinheit, Molmasse und Chargennummern der verwendete Reinsubstanzen.

im Inneren des selbigen befindet. Beide Gefäße sind aus Braunglas gefertigt, um Licht, insbesondere im blauen bis ultravioletten Bereich, größtenteils von der Probe fernzuhalten.

Zunächst wird das Fulleren im Probengefäß mit Hilfe der Analysewaage *Sartorius BP211D* abgewogen. Aus dieser Masse werden anschließend die benötigten Tetralin- und Toluol-Massen berechnet. Da ersteres bei Raumtemperatur einen deutlich geringeren Dampfdruck als Toluol aufweist und damit weniger flüchtig ist, wird es zuerst hinzugefügt. Über die Dichte kann das benötigte Volumen abgeschätzt werden. Auf Grund des hohen Massenanteils wird der Großteil des Tetralins mittels einer 20 ml-Messpipette und Peleusball zugegeben, für die Feinarbeit wird eine *Hamilton*TM-Spritze verwendet. Mit dem Toluol wird analog vorgegangen.



Abb. 5.2: Das Probengefäß wird während des Rührens auf dem Magnetrührer durch ein Stativ mit Doppelmuffe und Fingerklemme gesichert. Gelagert wird dieses im größeren Braunglas auf der rechten Seite, in welchem der Gasraum mit einer Mischung aus $0,6 \text{ g g}^{-1}$ Tetralin und $0,4 \text{ g g}^{-1}$ Toluol im Gleichgewicht ist.

Nach dem Abwiegen der Komponenten wird das Probengefäß zunächst für mehrere Stunden in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend wird ein Rührstab in das Gefäß gegeben, dieses verschlossen und auf dem Magnetrührer mit möglichst hoher

Drehzahl mehrere Stunden gerührt, um zu gewährleisten, dass sich das Fulleren vollständig gelöst hat. Es empfiehlt sich, die kleine Braunglasflasche mit einer Klemme samt Stativ und Doppelmuffe vor ungewollten Wanderbewegungen zu schützen, wie es in Abb. 5.2 zu sehen ist. Für die längerfristige Lagerung wird das Gefäß in die größere Brauglasflasche gestellt.

Da die Stammlösung über mehrere Monate hinweg verwendet wird, werden in unregelmäßigen Abständen Proben entnommen und sowohl im Spektrometer als auch im Refraktometer vermessen. Auch 9 Monate nach dem Ansetzen ist keine über der Messgenauigkeit der Geräte liegende Abweichung zu verzeichnen.

Um aus der Stammlösung Proben für OBD- oder Kontrastfaktor-Messungen zu erhalten, wird eine gewisse Menge m^{ss} entnommen und in ein Probenglas gefüllt und Tetralin bzw. Toluol hinzugefügt, bis die gewünschten Zielkonzentrationen c_{THN} und c_{Tol} erreicht sind. Die Mengen m_{THN} und m_{Tol} , die dazu nötig sind, können über

$$m_{\text{THN}} = \frac{c_{\text{THN}} (c_{\text{Tol}} - c_{\text{Tol}}^{\text{ss}}) + (1 - c_{\text{Tol}}) (c_{\text{THN}} - c_{\text{THN}}^{\text{ss}})}{1 - c_{\text{THN}} - c_{\text{Tol}}} \cdot m^{\text{ss}} \quad (5.1)$$

$$m_{\text{Tol}} = \frac{c_{\text{Tol}} (c_{\text{THN}} - c_{\text{THN}}^{\text{ss}}) + (1 - c_{\text{THN}}) (c_{\text{Tol}} - c_{\text{Tol}}^{\text{ss}})}{1 - c_{\text{THN}} - c_{\text{Tol}}} \cdot m^{\text{ss}} \quad (5.2)$$

berechnet werden. Dabei bezeichnet $c_{\text{THN}}^{\text{ss}}$ bzw. $c_{\text{Tol}}^{\text{ss}}$ die Konzentration der im Index genannten Komponenten in der Stammlösung.

5.3 Clusterbildung, Oxidation und Degradierung

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten durchsichtigen Proben weisen die Fulleren-Mischungen eine tiefe Violettfärbung auf. Da alle Experimente neben Infrarotstrahlung mit Lasern im sichtbaren Bereich arbeiten, ist die Kenntnis der Absorptionsspektren von großer Bedeutung. Wie im Folgenden ersichtlich wird, beeinflusst die Absorption nicht nur die Detektion der Signale sondern führt auch zu einer unerwünschten Veränderung der Fullereene. Die Spektren werden mit dem Spektrometer *LAMBDA*TM 25 von *PerkinElmer*[®] aufgenommen. Die verwendeten Küvetten sind Makroküvetten aus optischem Spezialglas mit einer Schichtdicke von 1 mm von *Hellma*[®] *Analytics*. Die Absorption wird in einem Bereich zwischen 330 nm und 1100 nm mit einer Schrittweite von 1 nm und einer Geschwindigkeit von 120 nm min⁻¹ gemessen.

Um den Effekt des Laborlichts auf die Proben untersuchen zu können wird ein Teil der Stammlösung entnommen und auf zwei identische Spektrometer-Küvetten aufgeteilt, welche anschließend über mehrere Monate nebeneinander im Digestorium gelagert werden, so dass sie den gleichen Einflüssen ausgesetzt sind. Eine der beiden wird jedoch in Aluminiumfolie eingewickelt, um sie vor dem Laborlicht zu schützen. Beide Proben werden in regelmäßigen Abständen vermessen. Um die Vergleichbarkeit

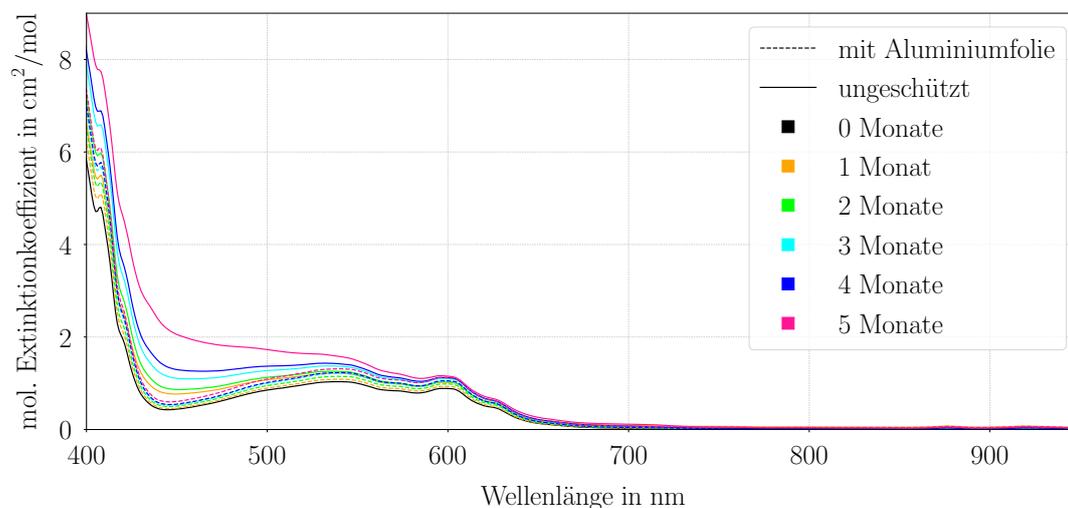


Abb. 5.3: Molekularer Extinktionskoeffizient aufgetragen gegen die Wellenlänge der dem Laborlicht ausgesetzten Probe (durchgezogene Linien) im Vergleich mit der geschützten Probe (gestrichelte Linien) in monatlichem Abstand. Der indirekte Einfall des Laborlichts auf die Probe verändert die Probe so, dass sich die Absorption ändert. Nach einer gewissen Zeit ist dieser Farbumschlag von violett nach braun mit dem bloßen Auge zu erkennen.

der Spektren gewährleisten zu können wird die Absorption A in den molekularen Extinktionskoeffizienten

$$\epsilon = \frac{A}{l c_m} = \frac{A M}{l c \rho} \quad (5.3)$$

umgerechnet. Dabei ist l die Schichtdicke der Küvette, c_m die Stoffmengenkonzentration, M die Molmasse, c der Massenanteil und ρ die Dichte.

In Abb. 5.3 sind die Extinktionskoeffizienten der beiden Proben in monatlichen Abständen gezeigt. Die durchgezogenen Linien zeigen die Spektren der dem Laborlicht ausgesetzten Probe, die gestrichelten die der geschützten Probe. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Absorption durch das indirekt einfallende Laborlicht verändert. Insbesondere ist im Bereich zwischen 400 nm und 600 nm ein Anstieg des Extinktionskoeffizienten zu erkennen. Diese Veränderung ist als Farbumschlag von violett nach braun nach einiger Zeit auch mit dem bloßen Auge zu erkennen, wie in Abb. 5.4 zu sehen ist.

In polaren Lösungsmitteln, sowie in Lösungsmitteln mit Wasserstoffbrücken besitzen Fullerene eine geringe Löslichkeit [124]. Dagegen sind sie in vielen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Tetrahydronaphthalin löslich [124, 125]. Auch in verdünnter Form, z.B. $0,78 \text{ mg ml}^{-1}$ in Benzol, bilden sich mit der Zeit (über mehrere Tage bei Raumtemperatur) Fulleren-Cluster. Da diese durch Van-der-Waals-Wechselwirkung entstehen, ist die Clusterbildung reversibel und kann bereits



(a) Dunkel gelagerte Kuvette.



(b) Hell gelagerte Kuvette.

Abb. 5.4: Gezeigt sind die beiden im Absorptionsspektrometer verwendeten Kuvetten. Die Fotografie wurde nach Beendigung der Langzeitmessungen vor einem weißen Hintergrund aufgenommen. Durch die Schichtdicke von 1 mm sind die beiden Farben gut zu unterscheiden: Die dem Licht ausgesetzte Probe (b) wechselt die Farbe von Violett zu einem Braunton.

durch einfaches Schütteln per Hand oder Erhitzen rückgängig gemacht werden [126]. Die Cluster bilden sich jedoch anschließend nach einiger Zeit erneut [127].

In einigen Lösungsmitteln, z.B. Tetrachlormethan, Dichlormethan, Cyclohexan oder Decalin, kann bei Bestrahlung mit Licht sowie der Abwesenheit von Sauerstoff eine Photopolymerisation des Fullerenes auftreten. Bei gesättigten Kohlenwasserstoffen wird die Polymerisation bei Anwesenheit von Sauerstoff unterdrückt, stattdessen tritt Photooxidation auf und es bilden sich Fulleren-Epoxide. Bei chlorierten Lösungsmitteln tritt die Polymerisation sowohl unter Umgebungsbedingungen als auch unter Sauerstoffausschluss auf, auch wenn in letzterem Fall die Polymerisation gehemmt wird [128].

Eine Bestrahlung von, z.B. in Hexan, gelöstem Fulleren mit Ultraviolettstrahlung kann zu einer irreversiblen Zerstörung des Moleküls führen. Dies zeichnet sich durch einen braunen, unlöslichen Niederschlag ab [129, 130]. Allein anhand einer Braunfärbung kann nicht auf eine Degradierung der Moleküle geschlossen werden, da auch die Polymere eine braune Farbe aufweisen. Im Fall einer Konzentration von $0,2 \text{ g g}^{-1}$ Fulleren in Toluol reicht bereits eine einstündige Bestrahlung mit Laborbeleuchtung aus, um eine Oxidation sowie damit verbunden eine Clusterbildung zu bewirken [127]. Aus diesem Grund sollte jedes Probengläschen lichtdicht mit Aluminiumfolie umwickelt oder in einem braunen Glas gelagert werden.

Basierend auf diesen Informationen soll überprüft werden, ob die in unseren Laboratorien beobachteten Veränderungen reversibel sind. Hierzu werden mehrere Proben in durchsichtigen und in braunen Gläsern unter Laborbedingungen gelagert. Letztere dienen als Kontrollgruppe. Die in den durchsichtigen Gläsern gelagerten Proben werden, nachdem die Verfärbung eingetreten ist, unterschiedlich behandelt: Zwei Proben werden für mehrere Stunden im Ultraschallbad, einmal mit und einmal ohne zusätzliche Heizung ($T = 40^\circ\text{C}$), behandelt, die Dritte wird für mehrere

Tage bei einer Temperatur von 75 °C im Heizschrank gelagert. Keine der Proben konnte auch nur ansatzweise die Farbe der Kontrollproben wiedererlangen, so dass auf genauere Spektrometer-Messungen verzichtet wurde. Die weiterhin bestehende Braunfärbung lässt auf einen irreversiblen Prozess schließen.

Um diesen negativen Einfluss des Umgebungslichts auf die Stammlösung zu unterdrücken, ist sowohl das Probengefäß als auch das Glas mit der Tetralin-Toluol-Atmosphäre als Braunglas ausgeführt, so dass vor allem das kurzwellige blaue Licht nicht auf die Probe trifft. Aus diesem Grund werden auch die hergestellten Proben in Braungläsern aufbewahrt. Der Einfluss, den das Laborlicht über einen langen Zeitraum auf die Fulleren-Mischung ausübt, lässt sich durch diese Lagerung praktisch vollständig unterdrücken. Werden hingegen Experimente, z.B. mit einem Laser der Wellenlänge 406 nm, durchgeführt, so zeigt sich, dass dieser Prozess durch die höhere Leistungsdichte um ein vielfaches beschleunigt wird. Deshalb ist eine Messung mit der üblicherweise verwendeten Wellenlänge von 406 nm nicht möglich.

5.4 Korrespondierende Mischungen

Die Untersuchung der Fulleren DCMIX-4 Probe erfolgt in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Mounir Bou-Ali an der Universität Mondragon, Spanien. Neben der ternären Probe besteht auch Interesse an zwei binären Proben, den sogenannten korrespondierenden Mischungen. Diese basieren auf dem Gedanken, dass eines der beiden Lösungsmittel der ternären Probe weggelassen wird, ohne die anderen beiden Komponenten zu verändern. Daraus ergeben sich die Zusammensetzungen

$$c(\text{THN}) = 0,9988 \text{ g g}^{-1} \quad c(\text{Fulleren}) = 0,0012 \text{ g g}^{-1}$$

bzw.

$$c(\text{Toluol}) = 0,9982 \text{ g g}^{-1} \quad c(\text{Fulleren}) = 0,0018 \text{ g g}^{-1} .$$

Da, ähnlich wie im ternären Fall, der Anteil an Fulleren äußerst gering ist, werden zunächst zwei Stammlösungen hergestellt. Anschließend werden aus diesen die zu untersuchenden Proben durch Verdünnung gewonnen. Damit folgt die Präparation der Proben dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Vorgehen.

Bei der Wahl der Stammlösungskonzentrationen spielt die Löslichkeit des Fulleren-Moleküls in den beiden Lösungsmitteln eine wichtige Rolle. Für diese gilt [124]

$$\begin{aligned} C_{60} \text{ in THN} &\longrightarrow 16 \text{ mg ml}^{-1} \\ C_{60} \text{ in Toluol} &\longrightarrow 2,8 \text{ mg ml}^{-1} . \end{aligned}$$

Wie zu sehen ist, unterscheidet sich der maximal lösliche Anteil an Fulleren stark für die beiden Lösungsmittel. Über die Dichten [131]

$$\begin{aligned}\rho(\text{THN}) &= 0,9645 \text{ g cm}^{-3} && \text{bei } 20^\circ\text{C} \\ \rho(\text{Toluol}) &= 0,8623 \text{ g cm}^{-3} && \text{bei } 20^\circ\text{C}\end{aligned}$$

lassen sich die Sättigungskonzentrationen in die hier übliche Einheit g g^{-1} umrechnen. Basierend auf diesen Grenzen werden für die Stammlösungen die Zusammensetzungen

$$\begin{aligned}c(\text{THN}) &= 0,9840 \text{ g g}^{-1}, & c(\text{Fulleren}) &= 0,0160 \text{ g g}^{-1} \\ c(\text{Toluol}) &= 0,9968 \text{ g g}^{-1}, & c(\text{Fulleren}) &= 0,0032 \text{ g g}^{-1}\end{aligned}$$

gewählt. Bevor diese verwendet werden können, werden die Proben zunächst für mehrere Stunden in das Ultraschallbad gestellt, um zu gewährleisten, dass sich das gesamte Fulleren gelöst hat.

Lösungsmittel	a_0 in K^{-1}	a_1 in K^{-2}	a_2 in K^{-3}
THN	$(-4,71 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(3,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(-5 \pm 1) \cdot 10^{-9}$
Toluol	$(-5,69 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-8}$	$(-8 \pm 2) \cdot 10^{-9}$

Tab. 5.2: Aus den angegebenen Anpassungsparametern des Polynoms zweiten Grades $(\partial n/\partial T)_{p,c_1,c_2}(\theta) = a_0 + a_1 \theta + a_2 \theta^2$ kann der thermische Kontrastfaktor der korrespondierenden Mischungen (THN/C60=0,9988/0,0012 und Toluol/C60=0,9982/0,0018) für die Wellenlänge 632,8 nm berechnet werden. Dabei ist $\theta = T - 273,15 \text{ K}$. Die Werte besitzen im Temperaturbereich zwischen 19°C und 36°C Gültigkeit.

Aus den Stammlösungen werden zunächst die Konzentrationen der korrespondierenden Mischungen hergestellt und diese sowohl im dn/dT -Interferometer (siehe Abschnitt 3.3) als auch in der OBD vermessen. Die Anpassungsparameter des Polynoms zweiter Ordnung des thermischen Kontrastfaktors sind in Tab. 5.2 zu finden. Auf Grund des in der Messung verwendeten Temperaturbereichs besitzen die angegebenen Werte nur zwischen 19°C und 36°C Gültigkeit.

Aus den OBD-Messungen erhält man als Anpassungsparameter sowohl die Diffusionskoeffizienten als auch die Amplituden. Diese sind in Tab. 5.3 bzw. Tab. 5.4 gezeigt. In beiden Fällen wird der Temperaturgradient in positiver Polung (oben geheizt) angelegt. Bei einem negativen Gradienten tritt bereits nach kurzer Zeit Konvektion auf, was sich gut an den Signalen erkennen lässt.

Die für die Berechnung des Soret-Koeffizienten noch fehlenden solutalen Kontrastfaktoren werden aus Brechungsindexmessungen bestimmt. Für jedes der beiden Systeme werden je neun verschiedene Mischungen vermessen. Die Grenzen des Bereichs bilden das reine Lösungsmittel sowie die Stammlösung, die restlichen sieben Zusammensetzungen werden gleichmäßig dazwischen verteilt. Für jede der Proben

θ in °C	C60/THN D in $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	C60/Tol
20	2,54	9,53
25	2,80	9,978
30	3,16	11,09
35	3,54	11,65

Tab. 5.3: Die Diffusionskoeffizienten von Fulleren/Tetralin (0,9988/0,0012) und Fulleren/Toluol (0,9982/0,0018) werden aus den zugehörigen OBD-Messungen als Anpassungsparameter bestimmt.

θ in °C	C60/THN	C60/Tol
20	0,0349	0,0379
25	0,0338	0,0374
30	0,0323	0,0373
35	0,0314	0,0405

Tab. 5.4: Die Amplituden a von Fulleren/Tetralin (0,9988/0,0012) und Fulleren/Toluol (0,9982/0,0018) werden aus den zugehörigen OBD-Messungen über $a = A^{\text{Soret}}/A^{\text{therm}}$ bestimmt. Die Amplituden gehören zu einer Wellenlänge von 632,8 nm und werden in beiden Fällen mit positivem Temperaturgradienten gemessen.

erfolgt die Brechungsindexmessung zwischen 20 °C und 35 °C in 5 K Schritten. Mit Hilfe des Ansatzes

$$n(\lambda, \theta) = \left(A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \right) (1 + a_1 \theta) ,$$

der eine Kombination aus der Cauchy-Gleichung und einer linearen Temperaturabhängigkeit ist, wird der Brechungsindex jeder Zusammensetzung angepasst. Die Cauchy-Gleichung dient hier der Beschreibung der Dispersion, für die Temperatur θ gilt $\theta = T - 273,15 \text{ K}$. Anschließend wird daraus für die einzelnen Konzentrationen der Brechungsindex für die verwendeten Wellenlängen und Temperaturen berechnet.

An diese Werte wird die lineare Funktion $n(c) = mc + n_0$ angepasst, deren Steigung m dem gesuchten Kontrastfaktor entspricht. Tab. 5.5 zeigt die dadurch erhaltenen solutalen Kontrastfaktoren für eine Wellenlänge von 632,8 nm bei unterschiedlichen Temperaturen. In beiden Fällen ist die unabhängige Konzentration die des Fulleren.

Auffällig ist hier, dass der Kontrastfaktor von C60/THN größer ist als der von C60/Toluol, obwohl das Gegenteil erwartet wird. Der Grund für diese Vermutung ist, dass Toluol einen kleineren Brechungsindex als Tetralin besitzt. Ein Vergleich mit den gemessenen Kontrastfaktoren aus Mondragon in Tab. 5.6 bestätigen die vermuteten

θ in °C	$\partial n / \partial c_{C60}$	
	C60/THN	C60/Tol
20	$0,405 \pm 0,001$	$0,281 \pm 0,001$
25	$0,418 \pm 0,001$	$0,285 \pm 0,001$
30	$0,432 \pm 0,001$	$0,288 \pm 0,001$
35	$0,446 \pm 0,001$	$0,290 \pm 0,001$

Tab. 5.5: Die solutale Kontrastfaktoren gehören zu den korrespondierenden Mischungen Fulleren/Tetralin (0,9988/0,0012) und Fulleren/Toluol (0,9982/0,0018) und sind für eine Wellenlänge von 632,8 nm gültig. Die Werte wurden in Bayreuth gemessen.

Abweichungen der Bayreuther Daten³. Unglücklicherweise ergeben auch wiederholte Messungen mit unseren Refraktometern keine Änderung, so dass der Grund für die Abweichung nicht bekannt ist. Für die Auswertung bei 25 °C werden aus diesem Grund beide Kontrastfaktor-Sätze verwendet. Daten für andere Temperaturen sind zum jetzigen Zeitpunkt in Mondragon nicht bestimmt worden.

$\partial n / \partial c_{C60}$	
C60/THN	C60/Tol
0,3094	0,3405

Tab. 5.6: Diese solutale Kontrastfaktoren der korrespondierenden Mischungen Fulleren/Tetralin (0,9988/0,0012) und Fulleren/Toluol (0,9982/0,0018) werden dankenswerterweise von A. Errarte und M. M. Bou-Ali in [132] zur Verfügung gestellt und wurden in Mondragon gemessen. Die angegebenen Werte sind für eine Wellenlänge von 632,8 nm und bei einer Temperatur von 25 °C gültig.

Basierend auf diesen Kontrastfaktoren werden die OBD-Messungen ausgewertet. Die resultierenden Soret-Koeffizienten sind in Tab. 5.7 zu finden. Die Angaben Bayreuth und Mondragon bezeichnen dabei die verwendeten solutalen Kontrastfaktoren. Thermische Kontrastfaktoren und die Amplituden sind in beiden Fällen gleich.

Da aus Mondragon bisher keine Soret-Koeffizienten bestimmt wurden, A. Errarte in ihrem Bericht [132] jedoch Werte für die Thermodiffusionskoeffizienten zur Verfügung stellt, werden diese zum Vergleich zwischen OBD und TGC herangezogen. Die in Tab. 5.7 berechneten Soret-Koeffizienten werden mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten aus Tab. 5.3 in die Thermodiffusionskoeffizienten in Tab. 5.8 umgerechnet. Diese können mit den Werten der TGC aus Tab. 5.9 verglichen werden.

³Seitens Mondragon werden weiteren Messungen an diesen Kontrastfaktoren vorgenommen, so dass sie hier den Stand zum Zeitpunkt der Einreichung der Dissertation widerspiegeln. Somit unterliegen sie weiteren Verbesserungen und es sei an dieser Stelle auf die zukünftigen Veröffentlichungen verwiesen.

$S_T(\text{C60})$ in 10^{-3} K^{-1}				
θ in $^\circ\text{C}$	Bayreuth		Mondragon	
	C60/THN	C60/Toluol	C60/THN	C60/Toluol
20	$33,5 \pm 0,8$	$41,6 \pm 0,9$	$36,9 \pm 0,9$	$34,7 \pm 0,8$
25	$31,5 \pm 0,8$	42 ± 1		
30	$29,0 \pm 0,8$	41 ± 1		
35	$27,4 \pm 0,8$	44 ± 1		

Tab. 5.7: Soret-Koeffizienten der korrespondierenden Mischungen Fulleren/Tetralin (0,9988/0,0012) und Fulleren/Toluol (0,9982/0,0018) unter der Verwendung der Bayreuther Kontrastfaktoren sowie der Werte aus Mondragon.

$D_T(\text{C60})$ in $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$				
θ in $^\circ\text{C}$	Bayreuth		Mondragon	
	C60/THN	C60/Toluol	C60/THN	C60/Toluol
20	$8,5 \pm 0,3$	41 ± 1	$10,4 \pm 0,3$	35 ± 1
25	$8,8 \pm 0,3$	41 ± 1		
30	$9,2 \pm 0,3$	46 ± 1		
35	$9,7 \pm 0,3$	52 ± 1		

Tab. 5.8: Thermodiffusionskoeffizienten der korrespondierenden Mischungen Fulleren/Tetralin (0,9988/0,0012) und Fulleren/Toluol (0,9982/0,0018) unter der Verwendung der Bayreuther Kontrastfaktoren sowie der Werte aus Mondragon.

$D_T(\text{C60})$ in $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$	
C60/THN	C60/Tol
$29,32 \pm 2,45$	$42,61 \pm 4,82$

Tab. 5.9: Diese Thermodiffusionskoeffizienten der korrespondierenden Mischungen Fulleren/Tetralin (0,9988/0,0012) und Fulleren/Toluol (0,9982/0,0018) wurden bei einer Temperatur von 25°C mit Hilfe der TGC vermessen. Die Werte stammen aus Mondragon [133].

Ein Vergleich der Ergebnisse aus OBD und TGC zeigt für das System C60/Toluol eine Übereinstimmung zwischen beiden Messmethoden im Rahmen des Fehlers. Bei Verwendung der solutalen Kontrastfaktoren aus Mondragon liegt der Wert der OBD jedoch geringfügig außerhalb des Fehlerintervalls.

Ein anderes Bild zeigt sich für C60/THN: Hier weichen die Thermodiffusionskoeffizienten deutlich voneinander ab. Zum jetzigen Zeitpunkt kann nicht davon ausgegangen werden, dass TGC die korrekten Werte liefert, wie dem Bericht [132] zu entnehmen ist: Bei der Entnahme der Proben aus der TGC und der anschließenden Dichtemessung stellte die Arbeitsgruppe geringere Werte als die des reinen Tetralins fest, obwohl die C60/Tetralin-Mischungen höhere Dichten haben müssen. Weiterhin ergaben ihre Auswertungen an den meisten Entnahmestellen negative Fulleren-Konzentrationen. Nach Beendigung des Experiments und dem Öffnen der Messzelle wurde ein Fulleren-Niederschlag an den inneren Wänden festgestellt, der vermutlich die Ursache für das beobachtete Verhalten ist. Diese Effekte traten nur bei C60/THN auf, weshalb dieser Wert nur schwer als Referenz herangezogen werden kann.

5.5 Ternäre Auswertung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Labormessungen und der Mikrogravitationsexperimente der ternären Proben präsentiert. Die Daten wurden analog zur Methode aus Kapitel 4 ausgewertet. Im Folgenden wird diese Methode als *ternäre Auswertung* bezeichnet. Im Gegensatz dazu wird später in Abschnitt 5.6 die sogenannte *pseudo-binäre* bzw. *Zeitskalen-separierte Auswertung* erläutert. Die hier auftretenden Schwierigkeiten sollen auch als Motivation des neuen Verfahrens dienen.

Für die aus der Stammlösung hergestellte DCMIX4-Konzentration von $c(\text{Tetralin}) = 0,6 \text{ g g}^{-1}$, $c(\text{Toluol}) = 0,3993 \text{ g g}^{-1}$ und $c(\text{Fulleren}) = 0,0007 \text{ g g}^{-1}$ wird der thermische Kontrastfaktor für die drei Wellenlängen 532,0 nm, 632,8 nm und 935,0 nm bestimmt. Die zugehörigen Anpassungsparameter des Polynoms zweiter Ordnung

$$(\partial n / \partial T)_{p,c_1,c_2}(\theta) = a_0 + a_1\theta + a_2\theta^2 \quad (5.4)$$

sind in Tab. 5.10 gezeigt. Aus OBD- bzw. SODI-Messungen erhält man als Anpassungsparameter die Amplituden (Tab. 5.11, Tab. 5.12) sowie die Diffusionseigenwerte.

Auf Grund der geringen Fulleren-Konzentration erweist sich die Bestimmung der solutalen Kontrastfaktoren komplizierter als im ternären System aus Kapitel 4. Neben der Nähe zur binären Kante muss auch die vergleichsweise geringe Löslichkeit des Fulleren in der Wahl der Lage der Messpunkte beachtet werden.

Wellenlänge	a_0 in K^{-1}	a_1 in K^{-2}	a_2 in K^{-3}
532,0 nm	$(-5,23 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(-6,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-8}$	$(1 \pm 1) \cdot 10^{-10}$
632,8 nm	$(-5,057 \pm 0,008) \cdot 10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	$(-4,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-9}$
935,0 nm	$(-4,946 \pm 0,005) \cdot 10^{-4}$	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-8}$	$(-2,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$

Tab. 5.10: Anpassungsparameter der thermischen Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial T)_{p,c_1,c_2}(\theta) = a_0 + a_1\theta + a_2\theta^2$ einer Mischung aus $c(\text{THN}) = 0,6 \text{ g g}^{-1}$, $c(\text{Toluol}) = 0,3993 \text{ g g}^{-1}$ und $c(\text{C}_{60}) = 0,0007 \text{ g g}^{-1}$. Dabei ist $\theta = T - 273,15 \text{ K}$. Die Werte sind im Temperaturbereich von 15°C bis 40°C gültig.

θ in $^\circ\text{C}$	M_{11}	M_{12}	M_{21}	M_{22}
20	0,0973	0,0110	0,0996	0,0109
25	0,0939	0,0128	0,0962	0,0128
30	0,0940	0,0115	0,0959	0,0113
35	0,0909	0,0114	0,0928	0,0113

Tab. 5.11: Angepasste Matricelemente der OBD Messung von Tetralin/Toluol/Fulleren (0,6/0,3993/0,0007). Die für die Messung verwendeten Wellenlängen sind 532,0 nm und 632,8 nm. Zwischen den Einträgen und den Gesamtamplituden a_i besteht der Zusammenhang $a_i = M_{i1} + M_{i2}$. Die Matriceinträge selbst erhält man über $M_{ij} = A_{ij}^{\text{Soret}} / A_i^{\text{therm}}$.

Um präzise verschiedene Zusammensetzungen herstellen zu können, deren Brechungsindizes vermessen werden, kann die Nähe zur binären Kante Tetralin/Toluol jedoch geschickt ausgenutzt werden. Binäre Proben können sehr präzise gemischt werden, weshalb in einem Bereich zwischen $0,5 \text{ g g}^{-1}$ und $0,7 \text{ g g}^{-1}$ Tetralin neun verschiedene Zusammensetzungen vermessen wurden. Damit Fullerenproben einer ähnlich hohen Präzision hergestellt werden können, wird zunächst eine Lösungsmittelstammlösung mit einer Zusammensetzung von $0,6 \text{ g g}^{-1}$ Tetralin und $0,4 \text{ g g}^{-1}$ Toluol vorbereitet. Durch Zugabe von Fulleren lassen sich so Messpunkte entlang einer Gerade eines konstanten Lösungsmittelverhältnisses präparieren. Die Verteilung der einzelnen Punkte ist in Abb. 5.5 illustriert. Aufgrund des konstanten Lösungsmittelverhältnisses haben die horizontal verlaufenden Punkte eine kleine negative Steigung.

Der Brechungsindex aller Proben wird für die zu untersuchenden Temperaturen und die sieben verfügbaren Wellenlängen bestimmt. Anschließend wird an alle Werte die Funktion

$$n(\lambda, \theta) = \left(A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \right) (1 + a_1\theta) \quad (5.5)$$

θ in °C	Run Nr.	M_{11}	M_{12}	M_{21}	M_{22}
20	4	0,0973	0,0267	0,0980	0,0204
20	8	0,1039	0,0214	0,1050	0,0205
25	1	0,0997	0,0218	0,1007	0,0187
25	5	0,0956	0,0245	0,0882	0,0254
30	2	0,0957	0,0227	0,0966	0,0212
30	6	0,0990	0,0177	0,0973	0,0162
35	3	0,0957	0,0207	0,0959	0,0209
35	7	0,0957	0,0205	0,0948	0,0204

Tab. 5.12: Angepasste Matrix Elemente der SODI Messung von Tetralin/Toluol/Fulleren (0,6/0,3993/0,0007). Die für die Messung verwendeten Wellenlängen sind 670 nm und 935 nm. Zwischen den Einträgen und den Gesamtamplituden besteht ein Zusammenhang über $a_i = M_{i1} + M_{i2}$. Die Matrixeinträge selbst erhält man über $M_{ij} = A_{ij}^{\text{Soret}}/A_i^{\text{therm}}$.

angepasst, wobei $\theta = T - 273,15$ K ist. Daraus lässt sich ein konsistenter Satz von Brechungsindizes für die in den Experimenten verwendeten Wellenlängen und Temperaturen berechnen. Für jede Temperatur und Wellenlänge wird anschließend eine Ebene der Form

$$n(c_1, c_2) = n_0 + n_1 c_1 + n_2 c_2 \quad (5.6)$$

berechnet. In der Zuordnung entspricht c_1 der Fulleren- und c_2 Tetralin-Konzentration. Damit folgen direkt die Brechungsindexinkremente für diese beiden Konzentrationen aus den Anpassungsparametern n_i . Die Anpassungsparameter sind im Anhang in Tab. B.11 zu finden.

Wenn für die Auswertung zwei andere unabhängige Komponenten gewählt werden sollen, so kann die Beziehung [69]

$$\frac{\partial n}{\partial c_i^*} = \sum_k \frac{\partial n}{\partial c_k} \frac{\partial c_k}{\partial c_i^*} \quad (5.7)$$

verwendet werden, um die zugehörigen Kontrastfaktormatrixeinträge zu berechnen. Dabei bezeichnet c_i^* die gewünschte und c_k die ursprüngliche unabhängige Konzentration.

Da es für die weiter unten erläuterte Zeitskalen-separierte Auswertung notwendig ist, dass als unabhängige Konzentrationen c_1 Fulleren und c_2 Tetralin gewählt werden, soll auch die hier besprochene ternäre Auswertung in diesem System erfolgen. Dadurch wird später ein direkter Vergleich ermöglicht. In Tab. 5.13 sind die Einträge

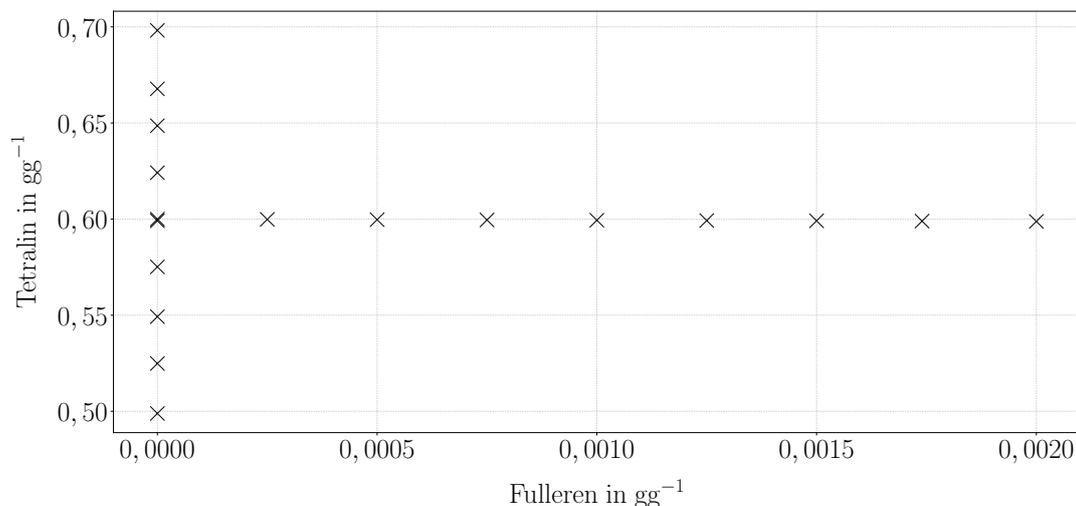


Abb. 5.5: Die Nähe der Fulleren-Konzentration zur binären Kante THN/Toluol kann für die präzise Präparation der Proben für die Brechungsindexmessung ausgenutzt werden. Als zweite Richtung wird Fulleren mit einer aus den beiden Lösungsmittel bestehenden Stammlösung vermischt.

der Kontrastfaktormatrix für verschiedene Wellenlängen und Temperaturen gezeigt.

Die Amplituden aus der OBD- und der SODI-Messung können nun mit Hilfe der thermischen und solutalen Kontrastfaktoren in die Soret-Koeffizienten im baryzentrischen Referenzsystem S'_T aus Tab. 5.14 umgerechnet werden. Unter der Verwendung der de Zárate-Matrix (siehe Gl. (2.46)) erhält man daraus die in Tab. 5.15 gezeigten Soret-Koeffizienten S_T . Durch die geringe Fulleren-Konzentration führt dies zu sehr großen Werten in der Referenzsystem-unabhängigen Darstellung. Da auch hier die solutale Kontrastfaktormatrix den größten Einfluss auf die Auswertung hat, wird eine MC-Simulation durchgeführt, um deren Auswirkungen quantitativ veranschaulichen zu können. Zuvor wird eine MC-Simulation genutzt, um den Fehler der Einträge der Kontrastfaktormatrix durch die Messgenauigkeit der Refraktometer abschätzen zu können. Die Standardabweichung der sich daraus ergebenden Verteilung ist für alle Wellenlängen gleich und beträgt $3 \cdot 10^{-3}$ für die zu Fulleren gehörigen Einträge bzw. $2 \cdot 10^{-3}$ für Tetralin. Bei der Berechnung des Soret-Koeffizienten, wie er in Abb. 5.6 gezeigt ist, werden die Einträge der Kontrastfaktormatrix mit Zufallszahlen verrauscht, deren Verteilung eine entsprechende Breite besitzt.

Wird die Konditionszahl der Matrizen berechnet, stellt man fest, dass die solutalen Kontrastfaktormatrizen äußerst schlecht konditioniert sind. Im Fall der OBD-Auswertung liegt die Konditionszahl der Matrix zwischen 1373 und 2709, für SODI zwischen 731 und 3465.

λ_i	c_j	$\left(\frac{\partial n(\lambda_i)}{\partial c_j}\right)_{p,T,c_k \neq j}$			
		20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
532,0 nm	c_1	$0,361 \pm 0,003$	$0,340 \pm 0,003$	$0,337 \pm 0,003$	$0,344 \pm 0,003$
	c_2	$0,044 \pm 0,002$	$0,044 \pm 0,002$	$0,044 \pm 0,002$	$0,045 \pm 0,002$
632,8 nm	c_1	$0,364 \pm 0,003$	$0,343 \pm 0,003$	$0,339 \pm 0,003$	$0,348 \pm 0,003$
	c_2	$0,045 \pm 0,002$	$0,045 \pm 0,002$	$0,045 \pm 0,002$	$0,045 \pm 0,002$
670,0 nm	c_1	$0,361 \pm 0,003$	$0,344 \pm 0,003$	$0,340 \pm 0,003$	$0,351 \pm 0,003$
	c_2	$0,046 \pm 0,002$	$0,046 \pm 0,002$	$0,046 \pm 0,002$	$0,046 \pm 0,002$
935,0 nm	c_1	$0,365 \pm 0,003$	$0,347 \pm 0,003$	$0,343 \pm 0,003$	$0,349 \pm 0,003$
	c_2	$0,048 \pm 0,002$	$0,047 \pm 0,002$	$0,047 \pm 0,002$	$0,047 \pm 0,002$

Tab. 5.13: Die durch die Anpassung von Gl. (5.6) erhaltenen Parameter entsprechen den solutalen Kontrastfaktoren für Fulleren (c_1) und Tetralin (c_2) als unabhängige Komponenten.

Analog zur MC-Simulation der solutalen Kontrastfaktormatrix können auch die Amplituden bzw. die thermischen Kontrastfaktoren um ihren jeweiligen Fehler veranschlagt werden. Dabei stellt sich heraus, dass die Auswirkungen im Vergleich zum Einfluss der solutalen Kontrastfaktoren vernachlässigbar sind. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass, wie in Abb. 5.6 zu sehen ist, die Soret-Koeffizienten der SODI- bzw. OBD-Messung im Rahmen des Fehlers übereinstimmen.

S'_T in 10^{-4} K^{-1}			
θ in $^\circ\text{C}$	Fulleren	Toluol	Tetralin
20	5,8	-34,3	28,5
25	6,6	-37,7	31,1
30	5,6	-30,2	24,6
35	9,9	-64,8	54,8

S'_T in 10^{-4} K^{-1}				
θ in $^\circ\text{C}$	Run Nr.	Fulleren	Toluol	Tetralin
20	4	30,3	-224,0	193,7
20	8	13,4	-91,2	77,8
25	1	11,4	-71,7	60,3
25	5	20,0	-136,3	116,3
30	2	12,1	-76,2	64,1
30	6	18,7	-125,7	107,0
35	3	2,8	-8,2	5,5
35	7	3,6	-14,7	11,1

Tab. 5.14: Der Vergleich der Soret-Koeffizienten S'_T der OBD- (oben) und der SODI-Auswertung (unten) zeigt deutlich den negativen Einfluss der schlecht konditionierten solutalen Kontrastfaktormatrix. Anstelle einer Fehlerrechnung wird eine MC-Simulation durchgeführt.

S_T in 10^{-3} K^{-1}			
θ in $^{\circ}\text{C}$	Fulleren	Toluol	Tetralin
20	820,7	-12,8	-807,8
25	931,1	-14,1	-917,0
30	797,4	-11,2	-786,2
35	1405,6	-24,5	-1381,1

S_T in 10^{-3} K^{-1}				
θ in $^{\circ}\text{C}$	Run Nr.	Fulleren	Toluol	Tetralin
20	4	4278,8	-85,9	-4192,9
20	8	1890,9	-34,7	-1856,2
25	1	1609,4	-27,0	-1582,3
25	5	2827,2	-51,8	-2775,3
30	2	1706,7	-28,8	-1678,0
30	6	2648,8	-47,7	-2601,1
35	3	392,1	-2,7	-389,3
35	7	511,7	-5,2	-506,5

Tab. 5.15: Der Vergleich der Soret-Koeffizienten S_T der OBD- (oben) und der SODI-Auswertung (unten) zeigt deutlich den negativen Einfluss der schlecht konditionierten solutalen Kontrastfaktormatrix. Durch die geringe Fullerenkonzentration erscheint der Soret-Koeffizient in der Referenzsystem-unabhängigen Darstellung sehr groß. Anstelle einer Fehlerrechnung wird eine MC-Simulation durchgeführt.

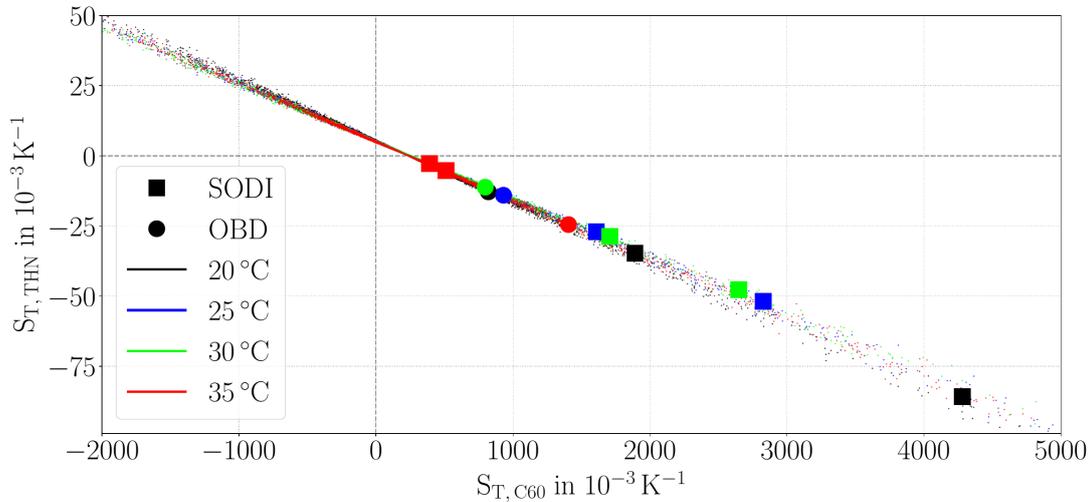


Abb. 5.6: Der Vergleich der Soret-Koeffizienten der SODI- und der OBD-Auswertung zeigt deutlich den negativen Einfluss der schlecht konditionierten solutalen Kontrastfaktormatrix. Durch die von der MC-Simulation aufgespannte Fläche ist gut zu erkennen, dass diese Abweichung durch die solutale Kontrastfaktormatrix verursacht wird.

5.6 Zeitskalen-separierte Auswertung

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel deutlich wurde, ist auf Grund der Inversion der solutalen Kontrastfaktormatrix die Berechnung des Soret-Koeffizienten für ternäre Mischungen mit einer großen Unsicherheit behaftet. Um diese möglichst klein zu halten ist die präzise Messung der Einträge dieser Matrix unabdingbar. In diesem Abschnitt soll eine Auswertemethode entwickelt werden, die deutlich robuster gegenüber Störungen der Kontrastfaktormatrix ist. Hierzu wird die starke Asymmetrie in der Molekülgröße ausgenutzt. Das hier beschriebene Verfahren wurde zusammen mit Daniel Sommermann entwickelt, der die gleiche Methode auf Polymerlösungen anwendet.

5.6.1 Herleitung durch Zeitskalenseparation

Die Besonderheit des DCMIX-4 Systems aus Tetralin, Toluol und Fulleren besteht darin, dass die Molekülgröße von letzterem deutlich größer ist im Vergleich zu den beiden Lösungsmittelmolekülen. Durch die verschiedenen Größe unterscheiden sich auch die Diffusionskoeffizienten der Moleküle und die damit verbundene charakteristische Zeit. Deshalb wird zunächst postuliert, dass zwei Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden:

- Während des schnellen Prozesses ist die Fulleren-Konzentration konstant und nur die beiden Lösungsmittelmoleküle diffundieren gegeneinander.

- Im langsamen Prozess diffundiert das Fulleren bezüglich des Lösungsmittelgemisches. Das Verhältnis der beiden Lösungsmittel zueinander wird dabei als konstant angenommen.

Diese Aufspaltung in zwei Prozesse soll im folgenden ausgenutzt werden, um die Auswertung des ternären Systems auf eine Form, die der binären Analyse ähnelt, zurückzuführen. Hierbei wird die Zuordnung $c_1 = \text{C60}$ und $c_2 = \text{THN}$ als unabhängige Konzentrationen sowie $c_3 = \text{Toluol}$ als abhängige Konzentration gewählt.

Aus der Massenerhaltung

$$\delta c_{\text{C60}} + \delta c_{\text{THN}} + \delta c_{\text{Tol}} = 0 \quad (5.8)$$

folgt, dass jede Konzentrationsänderung einer Komponente durch eine Änderung der beiden anderen kompensiert werden muss. Da während der schnellen Mode die Fulleren-Konzentration konstant bleibt, folgt für die beiden Lösungsmittel

$$\delta c_{\text{THN}} = -\delta c_{\text{Tol}} . \quad (5.9)$$

Im Fall der langsamen Mode ist nur das Verhältnis aus Tetralin und Toluol

$$x := \frac{c_{\text{Tol}}}{c_{\text{THN}}} = \text{const} \quad (5.10)$$

konstant, so dass sich aus der Massenerhaltung

$$\begin{aligned} \delta c_{\text{C60}} &= -\delta c_{\text{THN}} - \delta c_{\text{Tol}} \\ &= -\delta c_{\text{THN}} \left(1 + \frac{\delta c_{\text{Tol}}}{\delta c_{\text{THN}}} \right) \\ &= -\delta c_{\text{THN}} (1 + x) \end{aligned} \quad (5.11)$$

folgern lässt.

Beiden Prozessen lässt sich je ein Eigenvektor zuordnen, die Lage der Vektoren zueinander ist in Abb. 5.7 dargestellt. Da sich die Konzentration c_{C60} während des schnellen Prozesses nicht ändert, muss der zu dieser Mode gehörende Eigenvektor \underline{v}_f folglich entlang der positiven c_{THN} -Achse weisen. Auf Grund der Eigenschaft, dass Eigenvektoren immer nur bis auf einen Faktor bestimmt sind, kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit der Einheitsvektor

$$\underline{v}_f = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

gewählt werden. Während des langsamen Prozesses ändert sich die Fulleren-Konzentration auf Kosten der Konzentrationen von Tetralin und Toluol, so dass der zugehörige Eigenvektor in Richtung positiver c_{C60} - und negativer c_{THN} -Achse zeigen

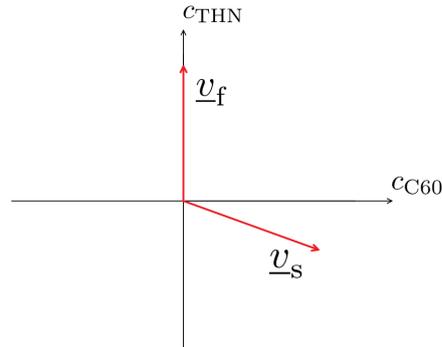


Abb. 5.7: Da die Fulleren-Konzentration c_{C60} während des schnellen Prozesses konstant ist, zeigt der zu dieser Mode gehörenden Eigenvektor \underline{v}_f entlang der positiven c_{THN} -Achse. Während der langsamen Mode ändert sich c_{C60} auf Kosten der Konzentrationen von Tetralin und Toluol, so dass der zugehörige Eigenvektor \underline{v}_s entlang der positiven c_{C60} - und der negativen c_{THN} -Achse zeigt.

muss. Es kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\delta c_{C60} = 1$ gesetzt werden, so dass aus Gl. (5.11)

$$1 = -\delta c_{THN} (1 + x) \quad \Leftrightarrow \quad \delta c_{THN} = -\frac{1}{1 + x} \quad (5.13)$$

folgt. Damit ergibt sich ein Eigenvektor der langsamen Mode zu

$$\tilde{\underline{v}}_s = \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{1}{1+x} \end{pmatrix}. \quad (5.14)$$

Die Tilde deutet an, dass dieser Vektor zwar ein Eigenvektor ist, jedoch verglichen mit dem der schnellen Mode ist dieser nicht normiert. Um ein wohldefiniertes System aus Eigenvektoren zu erhalten, wird dieser durch die euklidische Norm

$$\|\tilde{\underline{v}}_s\| = \sqrt{1 + \frac{1}{(1+x)^2}} = \frac{\sqrt{(1+x)^2 + 1}}{1+x} \quad (5.15)$$

normiert, so dass man

$$\underline{v}_s = \frac{\tilde{\underline{v}}_s}{\|\tilde{\underline{v}}_s\|} = \begin{pmatrix} \frac{1+x}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \\ \frac{-1}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

erhält. Mit diesen Eigenvektoren kann die Transformationsmatrix

$$\underline{\underline{V}} = \left(\underline{v}_f \quad \underline{v}_s \right) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1+x}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \\ 1 & \frac{-1}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

aufgestellt werden, für deren Determinante $\det \underline{\underline{V}} \neq 0$ gilt, so dass diese eine reguläre Matrix mit der Inversen

$$\underline{\underline{V}}^{-1} = \frac{1}{\det \underline{\underline{V}}} \begin{pmatrix} V_{22} & -V_{12} \\ -V_{21} & V_{11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{1+x} & 1 \\ \frac{\sqrt{(1+x)^2+1}}{1+x} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

ist.

Mit Hilfe der Transformationsmatrix $\underline{\underline{V}}$ kann ein Basiswechsel durchgeführt werden, so dass die Diffusionsmatrix $\underline{\underline{D}}$

$$\underline{\underline{\hat{D}}} := \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{D}} \underline{\underline{V}} = \begin{pmatrix} \hat{D}_f & 0 \\ 0 & \hat{D}_s \end{pmatrix}, \quad (5.19)$$

diagonal ist und deren Einträge allein aus den Diffusionseigenwerten \hat{D}_f und \hat{D}_s bestehen, die den schnellen bzw. langsamen Prozess charakterisieren. Umgekehrt lässt sich mit diesem Zusammenhang die Diffusionsmatrix bei bekannten Diffusionseigenwerten, wie sie aus der Messung bestimmt werden, zu

$$\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{V}} \underline{\underline{\hat{D}}} \underline{\underline{V}}^{-1} = \begin{pmatrix} \hat{D}_s & 0 \\ \frac{\hat{D}_f - \hat{D}_s}{1+x} & \hat{D}_f \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

berechnen, die durch das Außerdiagonalelement der Kreuzdiffusion gekennzeichnet ist. Im Folgenden wird zur Unterscheidung, in welcher Basis die auftretenden Größen angegeben sind, von diagonal (Diffusionsmatrix ist diagonalisiert) bzw. nicht-diagonal (Diffusionsmatrix ist nicht diagonal) gesprochen.

Wie bereits in Abschnitt 3.1 erklärt wurde, lässt sich das OBD Signal allgemein schreiben als

$$\underline{\underline{S}}_{\text{OBD}}^{\text{norm}} = \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{M}} \underline{\underline{f}}_{\text{OBD}}, \quad (5.21)$$

wobei $\underline{\underline{M}}$ den einzelnen Prozessen ihre Amplituden zuordnet und $\underline{\underline{f}}$ die Dynamik beschreibt. Bevor nun die Amplitudenmatrix genauer betrachtet wird, soll zunächst ein Zusammenhang zwischen der Konzentration in der nicht-diagonalen und der diagonalen Basis hergestellt werden. Hierzu betrachtet man die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{c}} = \underline{\underline{D}} (\nabla^2 \underline{\underline{c}}) + \underline{\underline{D}}'_T \nabla^2 T. \quad (5.22)$$

Wichtig ist, dass die Diffusionsmatrix auch die Kreuzdiffusionseinträge enthält und $\underline{\underline{c}}$ die Konzentrationen der Komponenten innerhalb der Messzelle an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit angibt. Da die Massendiffusion deutlich langsamer ist als der Wärmetransport wird angenommen, dass der Temperaturgradient sich nur unmittelbar nach dem Einschalten ändert und für Zeiten $t > 0$ konstant ist, so dass $\nabla^2 T = 0$ verschwindet. Dadurch lässt sich Gl. (5.22) vereinfachen. Durch

Multiplikation der oben eingeführten inversen Transformationsmatrix von links folgt dann

$$\underline{\underline{V}}^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \underline{c} = \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{D}} (\nabla^2 \underline{c}) . \quad (5.23)$$

Da die Transformationsmatrix nicht von der Zeit abhängt, kann diese mit dem Differentialoperator ∂_t vertauscht werden. Weiterhin kann eine Einheitsmatrix $\underline{\underline{1}}$ eingefügt werden, so dass man

$$\frac{\partial}{\partial t} (\underline{\underline{V}}^{-1} \underline{c}) = \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{D}} \underline{\underline{1}} (\nabla^2 \underline{c}) \quad (5.24)$$

erhält. Anschließend kann die diagonale Diffusionsmatrix aus Gl. (5.19)

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{c} = \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{D}} \underline{\underline{V}} \underline{\underline{V}}^{-1} (\nabla^2 \underline{c}) \quad (5.25)$$

$$= \underline{\underline{\hat{D}}} \underline{\underline{V}}^{-1} (\nabla^2 \underline{c}) \quad (5.26)$$

identifiziert werden und, nach dem Vertauschen des Laplace-Operators mit der Transformationsmatrix auf Grund der Unabhängigkeit vom Ort der selbigen,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\underline{\underline{V}}^{-1} \underline{c}) = \underline{\underline{\hat{D}}} \nabla^2 (\underline{\underline{V}}^{-1} \underline{c}) , \quad (5.27)$$

wird die Konzentration in der diagonalen Basis \underline{C}

$$\underline{C} = \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{c} \quad \Leftrightarrow \quad \underline{c} = \underline{\underline{V}} \underline{C} \quad (5.28)$$

eingeführt. Mit dieser Definition lässt sich die Amplitudenmatrix $\underline{\underline{M}}$ aus Gl. (5.21) schreiben als

$$\underline{\underline{M}} = \frac{1}{\delta T} \underline{\underline{N}}_{\text{T}}^{-1} \underline{\underline{N}}_{\text{c}} \underline{\underline{V}} \underline{\underline{\delta C}}_{\infty} , \quad (5.29)$$

wobei

$$\underline{\underline{N}}_{\text{T}}^{-1} = \begin{pmatrix} ((\partial_T n_1)^{-1}) & 0 \\ 0 & (\partial_T n_2)^{-1} \end{pmatrix} , \quad (5.30)$$

$$\underline{\underline{N}}_{\text{c}} = \begin{pmatrix} \partial_{c_1} n_1 & \partial_{c_2} n_1 \\ \partial_{c_1} n_2 & \partial_{c_2} n_2 \end{pmatrix} , \quad (5.31)$$

$$\underline{\underline{\delta C}}_{\infty} = \begin{pmatrix} \delta C_{\infty, \text{f}} & 0 \\ 0 & \delta C_{\infty, \text{s}} \end{pmatrix} , \quad (5.32)$$

und δT der Temperaturunterschied ist. Die Größen $\delta C_{\infty, f}$ und $\delta C_{\infty, s}$ zeigen an, dass es sich um die Konzentrationsamplituden in der diagonalen Basis nach unendlich langer Zeit handelt.

Führt man die Matrixmultiplikationen in Gl. (5.29) aus, erhält man

$$M_{ij} = \frac{1}{\delta T} \left(\frac{\partial_{c_1} n_i}{\partial_T n_i} V_{1j} \delta C_{\infty, j} + \frac{\partial_{c_2} n_i}{\partial_T n_i} V_{2j} \delta C_{\infty, j} \right) \quad (5.33)$$

$$= \frac{\delta C_{\infty, j}}{\delta T} \left(\frac{\partial_{c_1} n_i}{\partial_T n_i} V_{1j} + \frac{\partial_{c_2} n_i}{\partial_T n_i} V_{2j} \right). \quad (5.34)$$

Die Einträge der Amplitudenmatrix ergeben sich aus der Anpassung des OBD Signals. Aus diesem Grund wird die Gleichung umgestellt, so dass die Konzentrationsamplituden

$$\delta C_{\infty, j} = \frac{M_{ij} \delta T}{\frac{\partial_{c_1} n_i}{\partial_T n_i} V_{1j} + \frac{\partial_{c_2} n_i}{\partial_T n_i} V_{2j}} \quad (5.35)$$

berechnen werden können. Es ist sofort ersichtlich, dass diese Amplituden nicht von der Wellenlänge abhängen. Der Index j unterscheidet die beiden Moden, d.h. $\delta C_{\infty, 1}$ ist die Amplitude des schnellen Prozesses und $\delta C_{\infty, 2}$ die des langsamen. Weiterhin lässt sich erkennen, dass eine Inversion der solutalen Kontrastfaktormatrix, wie bei der ternären Auswertung in Abschnitt 5.5, nicht nötig ist und damit diese Methode robuster gegenüber kleinen Störungen der Kontrastfaktoren sein wird. Der Unterschied zur ternären Auswertung ist dabei, dass im Fall der Zeitskalen-separierten Auswertung die Richtung der Diffusionseigenvektoren a priori festgelegt wird.

Um diese Konzentrationsamplituden zurück in die nicht-diagonale Basis zu transformieren, wird analog zu Gl. (5.28)

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\delta c}}_{\infty} &= \underline{\underline{V}} \underline{\underline{\delta C}}_{\infty} = \begin{pmatrix} \delta C_{\infty, 1} V_{11} & \delta C_{\infty, 2} V_{12} \\ \delta C_{\infty, 1} V_{21} & \delta C_{\infty, 2} V_{22} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & \delta C_{\infty, 2} \frac{1+x}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \\ \delta C_{\infty, 1} & -\delta C_{\infty, 2} \frac{1}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.36)$$

vorgegangen und die Einträge der Transformationsmatrix aus Gl. (5.17) eingesetzt. In der nicht-diagonalen Basis können die beiden Spalten der Matrix

$$\underline{\delta c}_f = (\underline{\delta c}_\infty)^\text{T} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \delta C_{\infty,1} \end{pmatrix} \quad (5.37)$$

$$\underline{\delta c}_s = (\underline{\delta c}_\infty)^\text{T} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta C_{\infty,2} \frac{1+x}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \\ -\delta C_{\infty,2} \frac{1}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \end{pmatrix}, \quad (5.38)$$

der schnellen bzw. langsamen Mode zugeordnet werden. Die einzelnen Komponenten dieser Vektoren gehören, da sie in der nicht-diagonalen Basis dargestellt sind, zu den unterschiedlichen Spezies in der Mischung. Das bedeutet, dass der erste Eintrag zum Fulleren und der Zweite zum Tetralin gehört. Demnach gilt für die Gesamtamplituden der beiden Spezies

$$\delta c_{C60} = \delta c_1 = \delta c_f^1 + \delta c_s^1 = \delta C_{\infty,2} \frac{1+x}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \quad (5.39)$$

$$\delta c_{\text{THN}} = \delta c_2 = \delta c_f^2 + \delta c_s^2 = \delta C_{\infty,1} - \delta C_{\infty,2} \frac{1}{\sqrt{(1+x)^2+1}}, \quad (5.40)$$

wobei das Superskript die Vektorkomponente bezeichnet. Aus Gl. (5.8), der Massenerhaltung, wird die Gesamtamplitude der dritten Komponente (Toluol)

$$\delta c_{\text{Tol}} = -\delta c_{C60} - \delta c_{\text{THN}} = -\delta C_{\infty,1} - \delta C_{\infty,2} \frac{x}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \quad (5.41)$$

berechnet. Anschließend kann der Soret-Koeffizient im baryzentrischen Referenzsystem

$$S'_{\text{T},i} = -\frac{\delta c_i}{\delta T}. \quad (5.42)$$

bestimmt werden.

5.6.2 Verifikation der Anwendbarkeit

Bevor diese Auswertemethode zum Einsatz kommt, muss zunächst überprüft werden, ob für den vorliegenden Fall die Voraussetzung der Zeitskalenseparation erfüllt ist. In Abb. 5.8 ist zum besseren Verständnis eine Messkurve zusammen mit der zugehörigen Anpassung gezeigt. Diese kann in die beiden eingezeichneten Moden zerlegt werden. Der erste Diffusionseigenwert (schnelle Mode) muss die Diffusion von

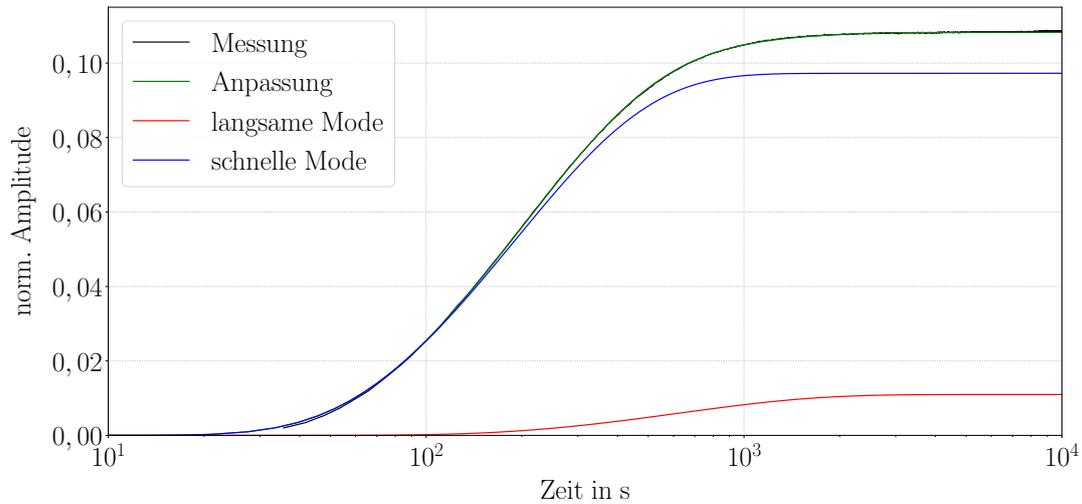


Abb. 5.8: Durch die Auswertung mittels Zeitskalen-Separation ist die Aufspaltung des Gesamtsignals in die beiden Moden möglich. Hier wird als Beispiel ein OBD-Signal gezeigt.

Tetralin und Toluol repräsentieren und der Zweite (langsame Mode) die Diffusion von Fulleren im gemischten Lösungsmittel (siehe Tab. 5.16). Für die Bestimmung des

θ in °C	\hat{D}_1	\hat{D}_2
	in $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
20	$10,8 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,1$
25	$12,1 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,1$
30	$13,0 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,1$
35	$14,3 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,1$

Tab. 5.16: Die Diffusionskoeffizienten der ternären C60/Tetralin/Toluol-Mischung erhält man als Anpassungsparameter aus den OBD-Messungen. Der angegebene Fehler entspricht 3% des Werts.

Diffusionskoeffizienten des Tetralin/Toluol Gemischs wird eine OBD Messung mit der korrespondierenden Zusammensetzung $0,6004 \text{ g g}^{-1}$ Tetralin und $0,3996 \text{ g g}^{-1}$ Toluol durchgeführt.

Der Diffusionskoeffizient von Fulleren im Lösungsmittelgemisch lässt sich nicht über OBD-Messungen ermitteln, da hierbei nur die Eigenwerte der Diffusionsmatrix und nicht die einzelnen Einträge derselbigen bestimmt werden können. Stattdessen soll er über die Stokes-Einstein-Gleichung [134]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (5.43)$$

θ in °C	D in $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
20	$1,13 \pm 0,03$
25	$1,23 \pm 0,04$
30	$1,35 \pm 0,04$
35	$1,46 \pm 0,04$

Tab. 5.17: Die Diffusionskoeffizienten wurden durch eine OBD-Messung einer $0,6004 \text{ g g}^{-1}$ Tetralin und $0,3996 \text{ g g}^{-1}$ Toluol Mischung bestimmt. Angegeben ist die mittlere Temperatur, der Temperaturunterschied betrug in allen Fällen 2 K. Der angegebene Fehler entspricht 3 % des Werts.

abgeschätzt werden. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, η die dynamische Viskosität und R_h der hydrodynamische Radius. Zunächst werden die Viskosität der reinen Lösungsmittel sowie der Lösungsmittelmischung mit dem *Automated Micro Viscometer AMVn* von *Anton Paar* bei 20°C , 25°C , 30°C und 35°C gemessen. Die Messwerte sind in Tab. 5.18 gelistet.

Mit den Diffusionskoeffizienten in Tab. 5.3 erhält man mit Gl. (5.43) den hydrodynamischen Radius

$$R_h = (3,86 \pm 0,04) \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (5.44)$$

des Fulleren-Moleküls. Dieser ergibt sich als Mittelwert der einzelnen Messungen, die in Tab. 5.19 aufgelistet sind. Unter nochmaliger Verwendung von Gl. (5.43) mit dem eben berechneten hydrodynamischen Radius und der gemessenen Viskosität der Lösungsmittelmischung kann ein theoretischer Wert des Diffusionskoeffizienten von Fulleren in $0,6004 \text{ g g}^{-1}$ THN und $0,3996 \text{ g g}^{-1}$ Toluol abgeschätzt werden, wie er in Tab. 5.20 gezeigt ist.

In Abb. 5.9 werden die Diffusionseigenwerte aus den OBD-Messungen mit den über Stokes-Einstein abgeschätzten Diffusionskoeffizienten verglichen. Wie deutlich zu erkennen ist, stimmen der erste Diffusionseigenwert \hat{D}_1 und der Diffusionskoeffizient von Tetralin und Toluol $D_{\text{THN/Tol}}$ gut überein. Da es sich bei beiden Werten um Anpassungsparameter handelt, die aus einer OBD-Messung hervorgehen, wird als Fehler 3 % des Wertes angenommen. Eine etwas größere Abweichung ist zwischen dem zweiten Eigenwert \hat{D}_2 und dem theoretisch berechneten Diffusionskoeffizienten von Fulleren $D_{\text{Stokes-Einstein}}$ zu sehen. Es handelt sich bei letzterem nicht um einen Anpassungsparameter, so dass hier eine Fehlerrechnung durchgeführt wird. Beide Werte liegen nah beisammen und unter dem Gesichtspunkt, dass es sich hier nur um eine Abschätzung handelt, wird gefolgert, dass die Voraussetzungen zur Anwendung der Auswertung erfüllt sind.

$c(\text{THN})$ in g g^{-1}	η in mPa s			
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
0	0,5981	0,5665	0,5386	0,5137
0,6004	1,1280	1,0474	0,9755	0,9141
1	2,1650	1,9614	1,7872	1,6352

$c(\text{THN})$ in g g^{-1}	$s(\eta)$ in mPa s			
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
0	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
0,6004	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
1	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Tab. 5.18: Gemessene dynamische Viskosität η sowie die vom Messgerät ausgegebene Standardabweichung $s(\eta)$ der reinen Lösungsmittel und der korrespondierenden Zusammensetzung bestehend aus 0,6004 g g^{-1} Tetralin und 0,3996 g g^{-1} Toluol.

θ in °C	R_h in 10^{-10} m	
	C60/THN	C60/Toluol
20	$3,9 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$
25	$3,9 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$
30	$3,9 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$
35	$4,0 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$

Tab. 5.19: Hydrodynamischer Radius des Fulleren-Moleküls. Die Radien werden über die Stokes-Einstein-Gleichung aus Viskositätsmessungen der Lösungsmittel sowie den aus OBD-Messungen bestimmten Diffusionskoeffizienten berechnet.

	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
D in $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$4,93 \pm 0,05$	$5,40 \pm 0,06$	$5,90 \pm 0,06$	$6,40 \pm 0,08$

Tab. 5.20: Um den Diffusionskoeffizienten des Fulleren in 0,6004 g g^{-1} THN und 0,3996 g g^{-1} Toluol abzuschätzen, wird zunächst der hydrodynamische Radius des Moleküls aus den OBD-Messungen der korrespondierenden Proben durch die Stokes-Einstein-Gleichung berechnet. Durch die Messung der Viskosität des Lösungsmittelgemischs kann anschließend über dieselbe Gleichung der Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

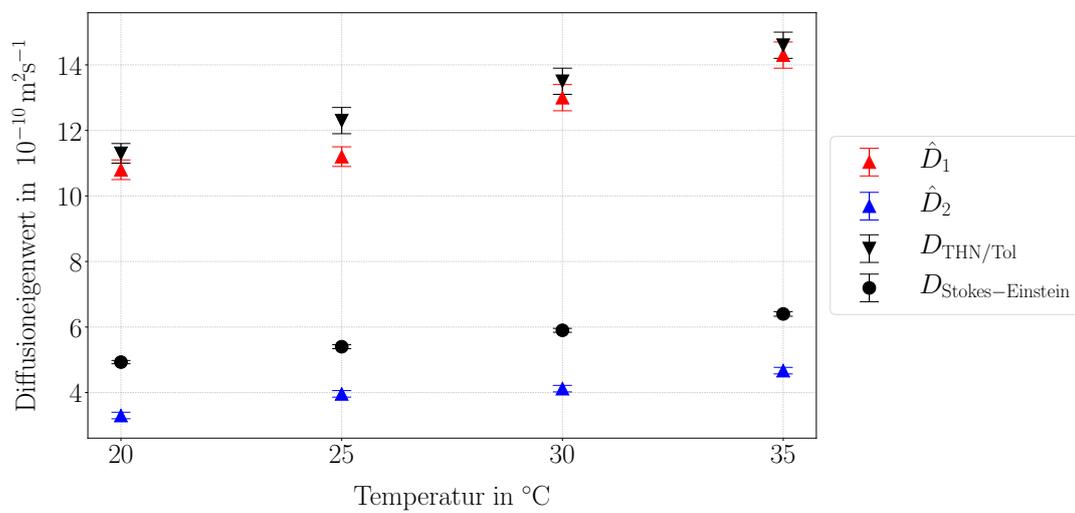


Abb. 5.9: Der zur schnellen Mode gehörende Diffusionseigenwert D_1 stimmt mit dem aus der binären Messung erhaltenen Diffusionskoeffizienten überein. Der Koeffizient des Fulleren, der über den hydrodynamischen Radius des C60-Moleküls und der Stokes-Einstein-Gleichung abgeschätzt wird, stimmt nicht genau mit dem Diffusionseigenwert der langsamen Mode überein, liegt dennoch nah an dessen Wert. Die angegebenen Fehler beziehen sich auf 3% des Werts, da es sich um Anpassungsparameter handelt. Nur bei den durch Stokes-Einstein bestimmten Koeffizienten wurde eine Fehlerrechnung durchgeführt.

5.6.3 Berechnung des Soret-Koeffizienten

Das Herz der Auswertung durch Zeitskalenseparation bildet Gl. (5.35). Aus den in Tab. 5.11 gezeigten Anpassungsparametern M_{ij} der OBD-Messung werden unter Verwendung der solutalen (Tab. 5.13) und thermischen Kontrastfaktoren (Tab. 5.10) zunächst die Konzentrationsamplituden im diagonalen Diffusionsraum $\delta C_{\infty,j}$ (siehe Tab. 5.21 und Tab. 5.22) berechnet. Dabei bezeichnet der Index $j = 1$ die schnelle und $j = 2$ die langsame Mode. Es steht für 670 nm kein Laser im dn/dT-Aufbau zur Verfügung, so dass als thermischer Kontrastfaktor der Wert von 632,8 nm verwendet wird. Auf Grund der geringen Dispersion ist diese Näherung legitim.

	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
$\delta C_{\infty,1}^{532\text{ nm}} \cdot 10^{-3}$	$-2,3 \pm 0,1$	$-2,2 \pm 0,1$	$-2,2 \pm 0,1$	$-2,1 \pm 0,1$
$\delta C_{\infty,1}^{633\text{ nm}} \cdot 10^{-3}$	$-2,2 \pm 0,1$	$-2,1 \pm 0,1$	$-2,1 \pm 0,1$	$-2,0 \pm 0,1$
$\delta C_{\infty,2}^{532\text{ nm}} \cdot 10^{-5}$	$-3,8 \pm 0,2$	$-4,5 \pm 0,2$	$-4,1 \pm 0,2$	$-4,1 \pm 0,2$
$\delta C_{\infty,2}^{633\text{ nm}} \cdot 10^{-5}$	$-3,7 \pm 0,2$	$-4,4 \pm 0,2$	$-3,9 \pm 0,2$	$-3,9 \pm 0,2$

Tab. 5.21: Konzentrationsamplituden im diagonalen Diffusionsraum für die beiden OBD-Wellenlängen 532,0 nm und 632,8 nm einer Mischung bestehend aus 0,6 g g⁻¹ Tetralin, 0,3993 g g⁻¹ Toluol und 0,0007 g g⁻¹ Fulleren. Der Index 1 bezeichnet die schnelle Mode, die Langsame wird durch den Index 2 gekennzeichnet. Der angegebene Fehler ergibt sich aus der Fehlerrechnung.

Laut der oben entwickelten Theorie sollten die Amplituden $\delta C_{\infty,j}$ unabhängig von der Wellenlänge sein. Im Fall der OBD-Wellenlängen stimmen sowohl $\delta C_{\infty,1}$ als auch $\delta C_{\infty,2}$ (Tab. 5.21) im Rahmen des Fehlers überein. Gleiches gilt auch für die SODI-Wellenlängen für die Amplitude $\delta C_{\infty,1}$ (Tab. 5.22). Diesbezüglich sind auch die beiden Experimente untereinander konsistent. Im Gegensatz dazu zeigt $\delta C_{\infty,2}$ deutliche Abweichungen zwischen den Wellenlängen 670 nm und 935 nm sowie zu den Werten der OBD-Wellenlängen. Ein möglicher Grund für diesen Effekt könnte in der Berechnung des OBD-ähnlichen Signals der SODI-Messungen liegen. So benötigen einige Runs Schritte der Nachbearbeitung, wie zum Beispiel eine Mittelung, um das Rauschen der Kurve zu glätten. Des weiteren wird der solutale Kontrastfaktor bei 935 nm nur durch Extrapolation von Brechungsindexwerten berechnet, was Abweichungen bewirken kann.

Durch Gl. (5.36) erfolgt die Rücktransformation der Konzentrationsamplituden. Nach der Zuordnung der Beiträge zu den einzelnen Komponenten nach Gl. (5.39), Gl. (5.40) und Gl. (5.41) werden mittels Gl. (5.42) die Soret Koeffizienten berechnet. Diese sind in Tab. 5.23 zu finden. Es werden zunächst die Soret Koeffizienten im baryzentrischen Referenzsystem für die beiden Wellenlängen einzelnen ausgerech-

θ in °C	Run Nr.	$\delta C_{\infty,1}^{670\text{nm}}$	$\delta C_{\infty,1}^{935\text{nm}}$	$\delta C_{\infty,2}^{670\text{nm}}$	$\delta C_{\infty,2}^{935\text{nm}}$
		in 10^{-3}		in 10^{-5}	
20	4	$-2,2 \pm 0,2$	$-2,1 \pm 0,2$	$-9,0 \pm 0,7$	$-6,1 \pm 0,5$
20	8	$-2,3 \pm 0,2$	$-2,3 \pm 0,2$	$-7,2 \pm 0,6$	$-6,1 \pm 0,5$
25	1	$-2,2 \pm 0,2$	$-2,2 \pm 0,2$	$-7,4 \pm 0,6$	$-5,7 \pm 0,5$
25	5	$-2,1 \pm 0,2$	$-1,9 \pm 0,2$	$-8,3 \pm 0,7$	$-7,8 \pm 0,6$
30	2	$-2,1 \pm 0,2$	$-2,1 \pm 0,2$	$-7,8 \pm 0,7$	$-6,6 \pm 0,5$
30	6	$-2,2 \pm 0,2$	$-2,1 \pm 0,2$	$-6,1 \pm 0,5$	$-5,0 \pm 0,4$
35	3	$-2,1 \pm 0,2$	$-2,1 \pm 0,2$	$-7,2 \pm 0,6$	$-6,5 \pm 0,5$
35	7	$-2,1 \pm 0,2$	$-2,0 \pm 0,2$	$-7,1 \pm 0,6$	$-6,4 \pm 0,5$

Tab. 5.22: Konzentrationsamplituden im diagonalen Diffusionsraum für die beiden SODI-Wellenlängen 670 nm und 935 nm einer Mischung bestehend aus $0,6 \text{ g g}^{-1}$ Tetralin, $0,3993 \text{ g g}^{-1}$ Toluol und $0,0007 \text{ g g}^{-1}$ Fulleren. Da für 670 nm kein Laser im dn/dT -Aufbau zur Verfügung steht, wird der thermische Kontrastfaktor bei 632,8 nm verwendet. Der Index 1 bezeichnet die schnelle Mode, die Langsame wird durch den Index 2 gekennzeichnet. Der angegebene Fehler ergibt sich aus der Fehlerrechnung.

net und diese gemittelt. Der Mittelwert wird anschließend in die Referenzsystem-unabhängigen Werte umgerechnet.

Für die Fehlerrechnung wird als Fehler der angepassten Amplitude 4% für OBD bzw. 8% für SODI angenommen. Der Fehler der Temperaturmessung ist auf Grund der Kalibrierung mittels eines Präzisionsthermometers 0,04 K. Für die solutalen Kontrastfaktoren wird der Wert der Breite der Verteilung der oben genannten MC-Simulation herangezogen, der Fehler der thermischen Kontrastfaktoren wird mit $3 \cdot 10^{-6}$ aus der Wiederholbarkeit der Messung abgeschätzt.

Abb. 5.10 zeigt die in Abschnitt 5.5 nach der ternären Auswertung berechneten Soret-Koeffizienten der OBD- und SODI-Messungen im Vergleich zu den Ergebnissen der Zeitskalen-Separation. Für die beiden Methoden werden jeweils die gleichen Kontrastfaktoren und Amplituden verwendet. Ebenfalls gleich ist die de Zárate-Matrix für die Berechnung der Referenzsystem-unabhängigen Werte. Durch die Vergrößerung in der unteren Abbildung können die berechneten Werte für OBD und SODI besser unterschieden werden. Anhand der MC-Simulation, welche die solutalen Kontrastfaktoren der OBD verrauscht, ist zu erkennen, dass die Separation der Zeitskalen konsistent mit der ternären Auswertung ist. Weiterhin wird deutlich, dass die beiden Experimente nun ähnliche Werte liefern. Die weiterhin bestehende Abweichung wird womöglich durch den bereits weiter oben diskutierten Unterschied in der Amplitude $\delta C_{\infty,2}$ der SODI-Messungen verursacht. Ein weiterer nicht zu

vernachlässigender Faktor ist auch hier die Genauigkeit der Kontrastfaktor-Messung. Wie erläutert, kann der thermische Kontrastfaktor für eine Wellenlänge von 670 nm auf Grund eines passenden Laser in unseren Laboratorien nicht gemessen werden. Ähnliches gilt für die solutalen Kontrastfaktoren bei einer Wellenlänge von 935 nm, die nur durch eine Extrapolation mittels Sellmeier-Gleichung ermittelt werden können.

S_T in 10^{-3} K^{-1}			
θ in $^\circ\text{C}$	Fulleren	Tetralin	Toluol
20	27 ± 1	$4,7 \pm 0,2$	-32 ± 1
25	33 ± 1	$4,5 \pm 0,2$	-37 ± 1
30	30 ± 1	$4,5 \pm 0,2$	-34 ± 1
35	29 ± 1	$4,4 \pm 0,2$	-33 ± 1

S_T in 10^{-3} K^{-1}				
θ in $^\circ\text{C}$	Run Nr.	Fulleren	Tetralin	Toluol
20	4	53 ± 4	$4,4 \pm 0,4$	-57 ± 4
20	8	47 ± 3	$4,7 \pm 0,4$	-52 ± 3
25	1	49 ± 3	$4,5 \pm 0,4$	-53 ± 3
25	5	59 ± 4	$4,1 \pm 0,3$	-63 ± 4
30	2	53 ± 3	$4,3 \pm 0,4$	-57 ± 3
30	6	41 ± 3	$4,4 \pm 0,4$	-46 ± 3
35	3	49 ± 3	$4,3 \pm 0,4$	-53 ± 3
35	7	48 ± 3	$4,3 \pm 0,3$	-52 ± 3

Tab. 5.23: Die Soret Koeffizienten entsprechen dem Mittelwert der beiden Wellenlängen 532,0 nm und 632,8 nm (OBD, oben) bzw. 670 nm und 935 nm (SODI, unten) einer Mischung bestehend aus $0,6 \text{ g g}^{-1}$ Tetralin, $0,3993 \text{ g g}^{-1}$ Toluol und $0,0007 \text{ g g}^{-1}$ Fulleren unter Verwendung der Zeitskalen-separierten Auswertemethode. Der angegebene Fehler ergibt sich aus der Fehlerrechnung.

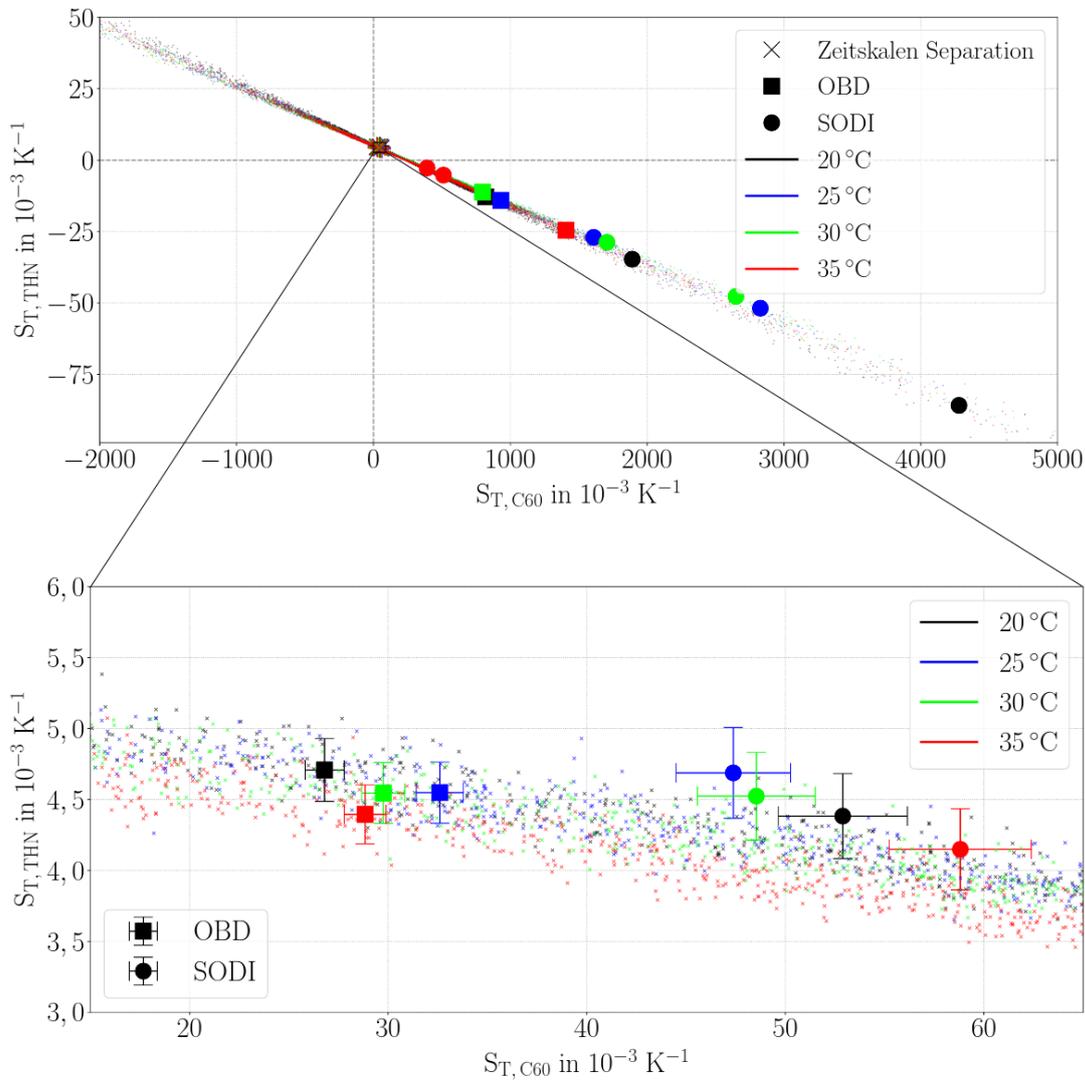


Abb. 5.10: Der direkte Vergleich zwischen der ternären Auswertung (Symbole: Kreis, Quadrat) und der Zeitskalen Separation (Symbol: Kreuz) in der oberen Abbildung zeigt deutlich, dass letztere robuster gegenüber Messungenauigkeiten der solutalen Kontrastfaktoren ist. In der unteren Abbildung sind die Ergebnisse der Zeitskalen Separation vergrößert dargestellt. Hier sieht man, dass unter Verwendung der Zeitskalen Separation SODI- und OBD-Ergebnisse deutlich näher zusammenrücken. Die kleinen Punkte zeigen die Ergebnisse der MC-Simulation für die OBD-Kontrastfaktormatrix. Daran lässt sich erkennen, dass die Ergebnisse konsistent zur ternären Auswertung sind.

5.6.4 Eigenschaften der schnellen und langsamen Mode

Anstatt nur die jeweiligen Gesamtamplituden der drei Komponenten (siehe Gl. (5.39) bis Gl. (5.41)) zu betrachten, ermöglicht die Auswertung durch Zeitskalen-Separation auch die Untersuchung der Amplituden der beiden Moden getrennt voneinander. Besondere Beachtung gilt dabei der schnellen Mode: Diese entspricht der Diffusion von Tetralin zu Toluol bei konstantem Fulleren-Anteil. Diese soll am Ende dieses Abschnitts mit einer binären Messung verglichen werden, um damit die Anwendbarkeit der Theorie weiter zu untermauern.

Für die Trennung der beiden Prozesse wird die Anpassung aus Abschnitt 5.5 verwendet, wobei alle vorher erhaltenen Parameter fixiert werden. Anschließend wird für die schnelle Mode manuell $M_{12} = M_{22} = 0$ bzw. für die langsame $M_{11} = M_{21} = 0$ gesetzt.

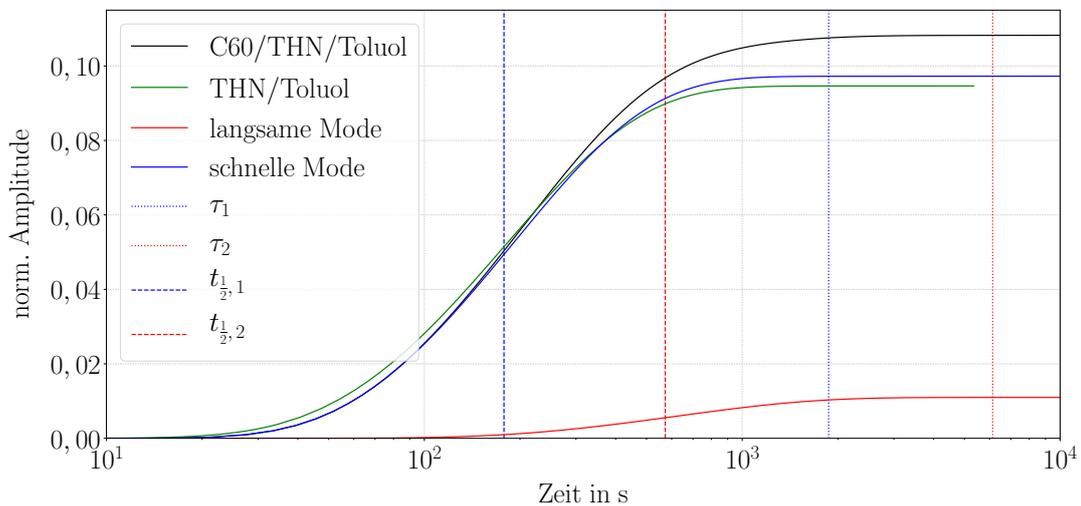


Abb. 5.11: Durch die Auswertung mittels Zeitskalen-Separation ist die Aufspaltung in die beiden Moden möglich. Zusätzlich zu diesen ist hier das OBD-Gesamtsignal sowie das OBD-Signal einer binären THN/Toluol-Mischung ($0,6004 \text{ g g}^{-1}$ Tetralin und $0,3996 \text{ g g}^{-1}$ Toluol) gezeigt. Um die zeitlichen Unterschiede hervorzuheben, werden jeweils zwei markante Zeiten markiert. Zum einen, wann der Wert der halben Amplitude $A_i/2$ erreicht ist, zum anderen ist die charakteristische Zeit τ_i eingezeichnet. Langsame und schnelle Mode tragen zu verschiedenen Zeiten zum Signal bei. Diese Voraussetzung der Theorie ist hier nochmals bestätigt.

Um die Unterschiede zwischen den Moden in Abb. 5.11 besser hervorheben zu können, werden jeweils zwei markante Zeiten mit gestrichelten bzw. gepunkteten Linien markiert. Zum einen ist die Zeit $t_{\frac{1}{2},i}$ gekennzeichnet, nach welcher das Signal den halben Wert der Amplitude $A_i/2$ erreicht hat. Zum anderen ist die *charakteristische Zeit* [16]

$$\tau_i = \frac{h^2}{\widehat{D}_i} \quad (5.45)$$

eingezeichnet. Dabei ist $h = 1,42$ mm die Höhe der Messzelle und \hat{D}_i der jeweilige Diffusionseigenwert aus Tab. 5.16. Es ist zu erkennen, dass die beiden Prozesse zu verschiedenen Zeiten zum Gesamtsignal beitragen. Diese hier bestätigte Tatsache war zu Beginn der Entwicklung der Theorie Voraussetzung für deren Anwendbarkeit.

Die Auftrennung in die beiden Moden ermöglicht nach Gl. (5.42) die Berechnung der zugehörigen Soret-Koeffizienten. In Tab. 5.24 sind diese im baryzentrischen Referenzsystem, angedeutet durch den Strich bei S'_T , angegeben. Die Berechnung der

schnelle Mode				
S'_T in 10^{-4} K				
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
THN	$11,3 \pm 0,4$	$10,9 \pm 0,4$	$10,9 \pm 0,4$	$10,5 \pm 0,4$
Toluol	$-11,3 \pm 0,4$	$-10,9 \pm 0,4$	$-10,9 \pm 0,4$	$-10,5 \pm 0,4$

langsame Mode				
S'_T in 10^{-4} K				
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
C60	$0,168 \pm 0,006$	$0,209 \pm 0,007$	$0,189 \pm 0,006$	$0,183 \pm 0,006$
THN	$-0,101 \pm 0,003$	$-0,125 \pm 0,004$	$-0,114 \pm 0,003$	$-0,110 \pm 0,003$
Toluol	$-0,067 \pm 0,007$	$-0,084 \pm 0,008$	$-0,076 \pm 0,007$	$-0,073 \pm 0,007$

Tab. 5.24: Die Trennung der Moden ermöglicht die Berechnung der zugehörigen Soret-Koeffizienten im baryzentrischen Referenzsystem. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass sich das Vorzeichen des Soret-Koeffizienten von Tetralin zwischen schneller und langsamer Mode unterscheidet. Die Werte entsprechen der Mittelung aus beiden Laserwellenlängen.

Referenzsystem-unabhängigen Werte ist nicht ohne weitere Überlegungen möglich.

Da während des schnellen Prozesses die Fulleren-Konzentration als konstant angenommen wird und nur Tetralin und Toluol zum Diffusionsprozess beitragen, sollte eine abgewandelte Variante der binären de Zárate-Matrix

$$S_T(c, T) = \frac{S'_T}{c_{\text{THN}}c_{\text{Tol}}} \quad (5.46)$$

anwendbar sein. Hier wird bewusst der Begriff „abgewandelt“ verwendet, da sich die Konzentrationen im Nenner hier auf Grund der vernachlässigten Fulleren-

Konzentration nicht zu Eins addieren. Die dadurch erhaltenen Werte sind in Tab. 5.25 gezeigt.

	S_T in 10^{-3} K^{-1}			
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
THN	$4,7 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$
Toluol	$-4,7 \pm 0,2$	$-4,5 \pm 0,2$	$-4,5 \pm 0,2$	$-4,4 \pm 0,2$

Tab. 5.25: Referenzsystem-unabhängige Soret-Koeffizienten der schnellen Mode der Fulleren/Tetralin/Toluol-Mischung. Beide Laserwellenlängen werden getrennt voneinander transformiert und anschließend gemittelt.

Unter der Annahme, dass die Theorie der Zeitskalen-Separation korrekt ist, sollte die schnelle Mode dem Diffusionsverhalten der korrespondierenden Mischung aus Tetralin und Toluol entsprechen. Aus diesem Grund wird diese im folgenden untersucht und mit der schnellen Mode verglichen. Die Anpassungsparameter der thermischen Kontrastfaktoren für 0,6002 Tetralin und 0,3998 Toluol bei einer Wellenlänge von 632,8 nm sind in Tab. 5.26 gezeigt.

	a_0 in K^{-1}	a_1 in K^{-2}	a_2 in K^{-3}
632,8 nm	$(-5,01 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(-2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	$(3,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-9}$

Tab. 5.26: Aus den angegebenen Anpassungsparametern des Polynoms zweiten Grades $(\partial n / \partial T)_{p,c_1,c_2}(\theta) = a_0 + a_1 \theta + a_2 \theta^2$ kann der thermische Kontrastfaktor der korrespondierenden Mischungen (THN/Toluol=0,6002/0,3998) berechnet werden. Dabei ist $\theta = T - 273,15 \text{ K}$. Die Werte besitzen im Temperaturbereich zwischen 19 °C und 36 °C Gültigkeit.

Für die solutalen Kontrastfaktoren wird auf die Messungen aus Abschnitt 5.5 zurückgegriffen. Genauer gesagt werden hierbei nur die Messwerte auf der binären Kante (d.h. für $c(\text{C60}) = 0$) verwendet. An diese Brechungsindizes wird eine Gerade angepasst, deren Steigung der in Tab. 5.27 gezeigten solutalen Kontrastfaktoren entspricht.

	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{p,T}$	0,04445	0,04521	0,04597	0,04673

Tab. 5.27: Solutale Kontrastfaktoren für die korrespondierende DCMIX-4 Mischung bestehend aus 0,6002 g g⁻¹ Tetralin und 0,3998 g g⁻¹ Toluol bei 632,8 nm.

Die durch eine OBD-Messung bestimmten Amplituden sind in Tab. 5.28 gelistet. Im Experiment wird ein Laser der Wellenlänge 632,8 nm verwendet. Diese Amplituden werden analog zu den anderen korrespondierenden Mischungen mit Hilfe der Kontrastfaktoren in die in Tab. 5.29 gezeigten baryzentrischen und Referenzsystem-unabhängigen Soret-Koeffizienten umgerechnet.

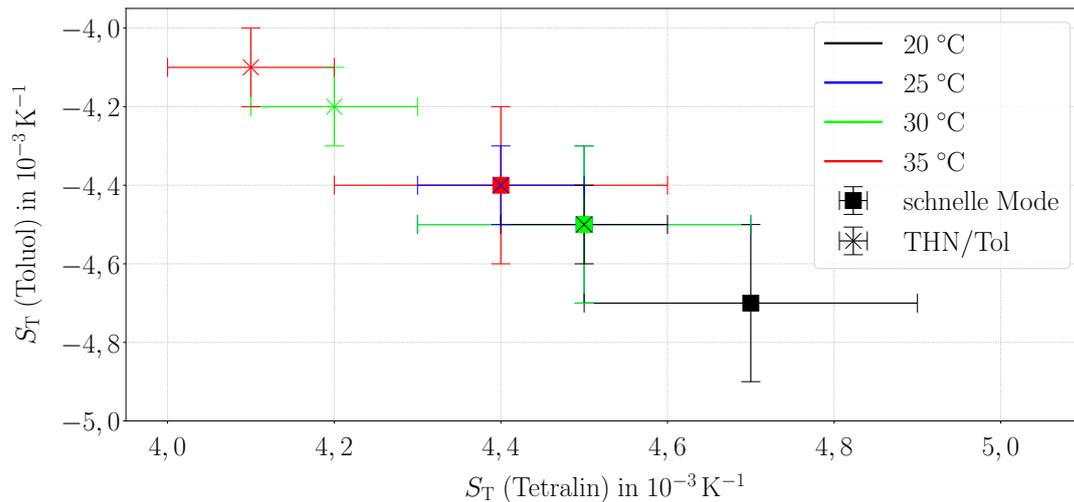


Abb. 5.12: Der Vergleich zwischen den Referenzsystem-unabhängigen Soret-Koeffizienten der schnellen Mode und der korrespondierenden Mischung bestehend aus $0,6002 \text{ g g}^{-1}$ Tetralin und $0,3998 \text{ g g}^{-1}$ Toluol offenbart eine Übereinstimmung der Werte im Rahmen der Fehler. Da dies als Annahme in die Entwicklung eingeflossen ist, unterstützt diese Übereinstimmung die Anwendbarkeit der Zeitskalen-Separation. Die Werte der schnellen Mode bei 25 °C und 30 °C überdecken sich.

Die Soret-Koeffizienten der schnellen Mode sind in Abb. 5.12 mit denen der binären Tetralin/Toluol-Mischung gezeigt. Hier ist deutlich zu erkennen, wie gut beide im Rahmen ihrer Fehler übereinstimmen. Zu Beginn der Theorie wird die Annahme getroffen, dass sich das Gesamtsignal in zwei Teile, eine schnelle und eine langsame Mode, teilen lässt. In dem hier vorliegenden Fall wird die schnelle Mode als Diffusionsprozess von Tetralin und Toluol identifiziert, bei welchem das Fulleren nicht beteiligt ist und dessen Konzentration deshalb als konstant angenommen wird. Wie hier nun gezeigt wurde, entspricht die schnelle Mode tatsächlich dem Diffusionsverhalten von Tetralin und Toluol. Diese Beobachtung stützt dementsprechend die Richtigkeit der Zeitskalen-Separation.

Analog zur schnellen kann auch im Fall der langsamen Mode der Versuch unternommen werden, Referenzsystem-unabhängige Soret-Koeffizienten zu berechnen. Dabei wird ebenfalls auf eine Form der binären de Zárate-Matrix

$$S_T(c, T) = \frac{S'_T}{c_{C60}(1 - c_{C60})} \quad (5.47)$$

zurückgegriffen. Ausschlaggebend ist dabei die (unabhängige) Fullerenkonzentration c_{C60} sowie die Konzentration des Lösungsmittelgemischs $1 - c_{C60}$. Die dadurch berechneten Werte sind in Tab. 5.30 aufgelistet. Die Transformation wird nur für die Fulleren-Werte durchgeführt, die Soret-Koeffizienten des Lösungsmittelgemischs folgt anschließend aus der Massenerhaltung.

Ein Vergleich mit binären Messungen erweist sich im Fall der langsamen Mode aus überaus schwierig. Es existiert kein echt binäres System, welches dem Fulleren im Lösungsmittelgemisch entspricht. Deshalb ist nur ein Vergleich mit den korrespondierenden binären Mischungen C60/THN und C60/Toluol möglich. Wie in Abb. 5.13 zu sehen ist, liegen sowohl die Soret-Koeffizienten der beiden korrespondierenden Mischungen als auch die der langsamen Mode in der gleichen Größenordnung. Auch hier ist die Diskrepanz der solutalen Kontrastfaktoren des Systems C60/THN zwischen Bayreuth und Mondragon zu beachten.

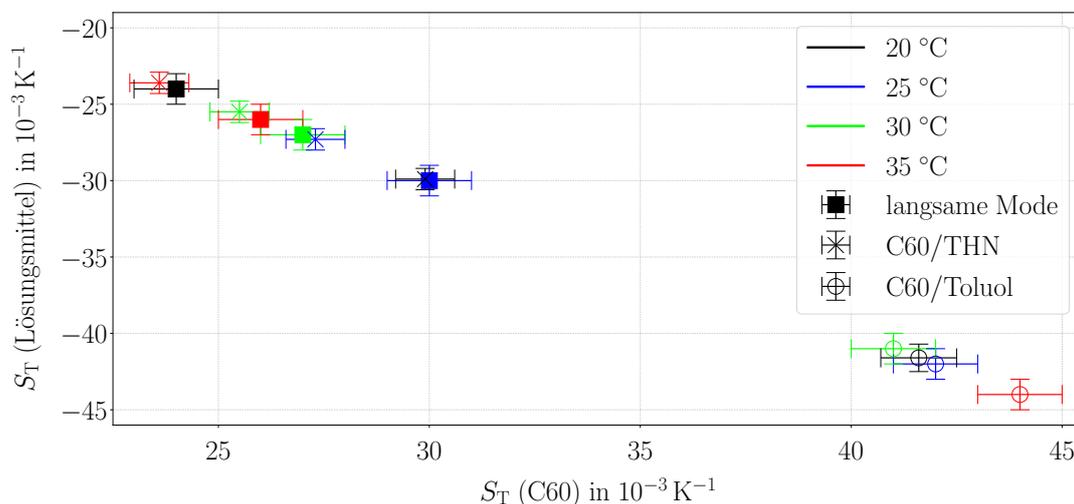


Abb. 5.13: Die Referenzsystem-unabhängigen Soret-Koeffizienten der langsamen Mode und die der korrespondierenden Mischungen bestehend aus $0,0012 \text{ g g}^{-1}$ C60 und $0,9988 \text{ g g}^{-1}$ THN bzw. $0,0018 \text{ g g}^{-1}$ C60 und $0,9982 \text{ g g}^{-1}$ Toluol liegen in der gleichen Größenordnung. Da es sich um verschiedene Systeme handelt, können die Zahlenwerte nicht direkt miteinander verglichen werden.

	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
$a = M_{11}$	0,09618	0,09434	0,09278	0,09132

Tab. 5.28: Amplituden der OBD-Messung der korrespondierende DCMIX-4 Mischung bestehend aus 0,6002 g g⁻¹ Tetralin und 0,3998 g g⁻¹ Toluol. Die im Experiment verwendete Wellenlänge ist 632,8 nm.

	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
$S'_T \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	10,9 ± 0,2	10,5 ± 0,2	10,2 ± 0,2	9,9 ± 0,2
$S_T \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	4,5 ± 0,1	4,4 ± 0,1	4,2 ± 0,1	4,1 ± 0,1

Tab. 5.29: Baryzentrische sowie Referenzsystem-unabhängige Soret-Koeffizienten der korrespondierenden Tetralin/Toluol-Mischung. Der angegebene Fehler folgt aus der Fehlerfortpflanzung.

	S_T in 10^{-3} K^{-1}			
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
C60	24 ± 1	30 ± 1	27 ± 1	27 ± 1
Lösungsmittelgemisch	-24 ± 1	-30 ± 1	-27 ± 1	-27 ± 1

Tab. 5.30: Referenzsystem-unabhängige Soret-Koeffizienten der langsamen Mode der Fulleren/Tetralin/Toluol-Mischung. Beide Laserwellenlängen werden getrennt voneinander transformiert und anschließend gemittelt.

6 Entwicklung eines Differentialrefraktometers

Fast alle Experimente zur Bestimmung der Transportkoeffizienten, wie Optical Beam Deflection, TDFRS [135–138] oder Optical Digital Interferometry [139], beruhen als optische Messmethode auf der Detektion von Brechungsindexvariationen. Um aus diesen Daten auf das vorliegende Konzentrationsfeld zurückrechnen zu können, ist die präzise Kenntnis der Kontrastfaktoren unabdingbar. In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Problematik der solutalen Kontrastfaktoren deutlich. So führten diese bei der Auswertung ternärer Proben zu hohen Ungenauigkeiten. Des Weiteren steht in unseren Laboren kein Aufbau zur Verfügung, der eine Messung bei einer Wellenlänge von 935,0 nm ermöglicht. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem Aufbau eines Differentialrefraktometers begonnen, dessen Funktionsweise im Folgenden genauer erklärt wird. Das Grundprinzip beruht auf der Ablenkung eines Laserstrahls durch zwei unterschiedlich gefüllte Prismen. Aus dieser Ablenkung wird im Anschluss auf den Unterschied in den Brechungsindizes zwischen den Prismen zurückgerechnet. Im Gegensatz zu kommerziellen Differentialrefraktometern, wie sie zum Beispiel bei der Chromatographie zum Einsatz kommen, wird hier nicht eine Probe relativ zu einem Lösungsmittel gemessen sondern mit hoher Empfindlichkeit der Unterschied zwischen zwei Proben.

6.1 Aufbau des Differentialrefraktometers

Eine Skizze des Versuchsaufbaus ist in Abb. 6.1 gezeigt. Um einen möglichst großen Wellenlängenbereich abdecken zu können, werden insgesamt vier Laser verwendet. Ein blauer dioden-gepumpter Festkörperlaser *DL405-010-SO* von *CrystaLaser*[®] mit einer Wellenlänge von 405,8 nm, ein grüner und ein roter Helium-Neon-Laser von *Melles Griot*[®] *25-LGP-193-230* mit einer Wellenlänge von 543,5 nm bzw. 632,8 nm sowie ein infraroter Distributed Feedback Laser von *nanoplus* mit einer Wellenlänge von 935 nm. Letzterer ist durch den gewählten Diodenstrom und -temperatur in einem kleinen Bereich durchstimmbar.

Die Laser im sichtbaren Bereich werden mit Hilfe des Strahlkombinierers *48BC-RGBV* von *Schäfter+Kirchhoff* auf einen gemeinsamen Strahlengang gebracht. Hierfür sind an den Laserausgängen Fasereinkoppler angebracht, welche über optische Fasern direkt mit dem Strahlkombinierer verbunden sind. Die Laser werden in

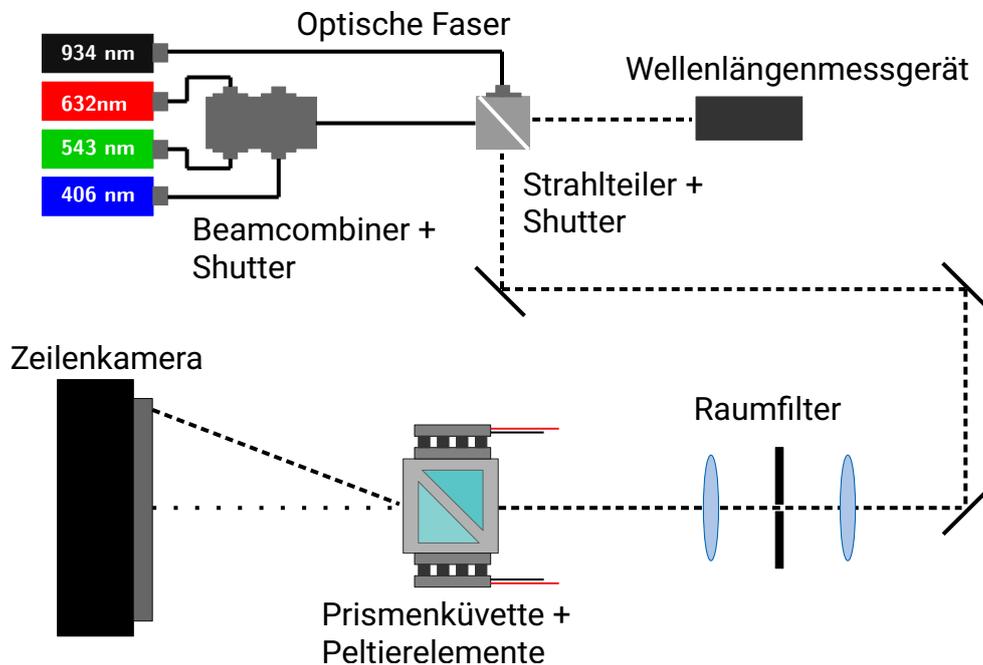


Abb. 6.1: Mittels eines Strahlkombinierers und eines Strahlteilerwürfels werden die sichtbaren Wellenlängen sowie der infrarote Laser auf den gleichen Strahlengang gebracht. Mit Hilfe von selbstgebauten Shuttern sind diese schaltbar. Die Laser durchlaufen einen Raumfilter bevor sie auf die gefüllte Küvette treffen. Eine Zeilenkamera detektiert anschließend die Strahlablenkung.

eine gemeinsame Faser eingekoppelt. Um die Intensität der sichtbaren Laser einstellen zu können, verfügt der Strahlkombinierer an jedem Eingang über einen einzeln einstellbaren Dämpfer, der eine stufenlose Regulierung ermöglicht. Das Einstellen der Intensität ist wichtig, da bei zu hoher Leistung die Kamera übersteuert oder zerstört werden könnte. Der infrarot Laser wird mit Hilfe eines Strahlteilerwürfels (*Schäfter+Kirchhoff*) mit den sichtbaren Lasern zur Deckung gebracht. Am Strahlteiler befindet sich kein Dämpfer, weshalb die Leistung des infrarot Lasers über den Diodenstrom eingestellt wird. Zu beachten ist, dass sich dabei die Wellenlänge ändert, so dass diese über die Temperaturregelung angepasst werden muss. Ein Teil des Lichts aus dem Strahlteiler wird für die Messung der Wellenlänge (*WaveMaster* von *coherent*[®]) verwendet, der andere Teil ist der für die Messung verwendete Strahlengang.

Um die einzelnen Laser für die Messung schaltbar zu machen, werden die im Rahmen dieser Arbeit selbst entworfenen Shutter verwendet (siehe Abb. 6.2). Eine kommerzielle Variante für den Strahlkombinierer ist im Moment noch nicht verfügbar, befindet sich derzeit jedoch in Planung. Das Gehäuse wurde von der *Mechanikwerk-*

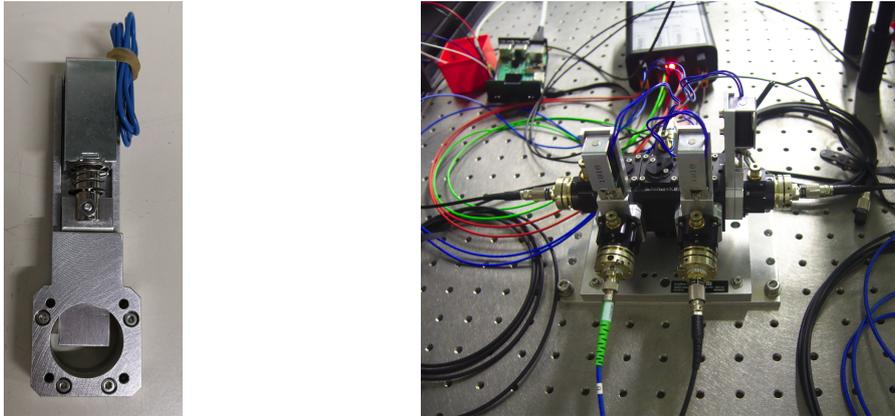


Abb. 6.2: Der eigens entwickelte Lasershutter wurde so entworfen, dass er in das *Linos Mikrobanksystem* von *Qioptiq* eingebaut werden kann (linkes Bild). Im unbestromten Zustand drückt die Feder das Metallblatt in den Strahlengang, der Shutter ist geschlossen. Wird der Shutter bestromt, so zieht der Hubmagnet das Aluminiumblech aus dem Strahlengang und der Strahl wird nicht mehr geblockt. Drei der Shutter wurden an den Strahlkombinierer angebaut (rechtes Bild), ein weiterer befindet sich am Strahlteilerwürfel für den IR-Laser (nicht im Bild).

statt der *Universität Bayreuth* gefertigt. Dieses wurde so entworfen, dass es zur *Linos Mikrobank* von *Qioptiq* passt und somit neben dem Strahlkombinierer auch in weitere Versuchsaufbauten integriert werden kann. Im Gehäuse befindet sich ein 1 mm dickes Aluminiumblech, das durch einen Hubmagneten (*ITS-LS1614-Z-12VDC* von *Red Magnetics*[®]) aus dem Strahlengang gezogen werden kann. Mittels Rückstellfeder ist der Shutter im unbestromten Zustand immer geschlossen, um die Lasersicherheit zu gewährleisten. Die Relais der Shutter-Steuerung werden über die GPIO-Pins eines *Raspberry Pi Model 3 B* geschaltet. Diese Komponenten befinden sich zusammen mit einer Stromversorgung für die Magnete in einem von der *Elektronikwerkstatt* der *Universität Bayreuth* gebauten Gehäuse. Dies ermöglicht den unabhängigen gleichzeitigen Betrieb von bis zu vier Shuttern. Der Raspberry Pi wird vom Messrechner über eine Ethernetverbindung gesteuert. Neben der Shutter-Steuerung liest der Raspberry Pi einen Lufttemperatur-, -feuchtigkeit- und -drucksensor, *BME280* von *Bosch*, aus. Dieser Vorgang kann auch unabhängig vom Refraktometer verwendet werden.

Die in Abb. 6.1 nach dem Strahlteiler eingezeichneten Spiegel dienen der Parallelisierung sowie Lenkung des Strahls bevor dieser ein Raumfilter passiert. Dieses Filter besteht aus zwei identischen Achromaten mit einer Brennweite von 30 mm sowie einer Lochblende mit einem Durchmesser von 50 μm in sogenannter $4f$ -Anordnung (siehe Abb. 6.3). Hierdurch wird, insbesondere für den infraroten Laser, ein Gauß-Profil ohne störende Nebenmaxima oder ähnliches gewährleistet. So wird verhindert, dass diese die Auswertung der Messung beeinträchtigen (siehe Abschnitt 6.2).

Herzstück des Aufbaus ist die Prismenküvette, welche in Abb. 6.4 als CAD-Modell zusammen mit der selbst entwickelten Aluminiumhalterung (gefertigt von der *Mecha-*

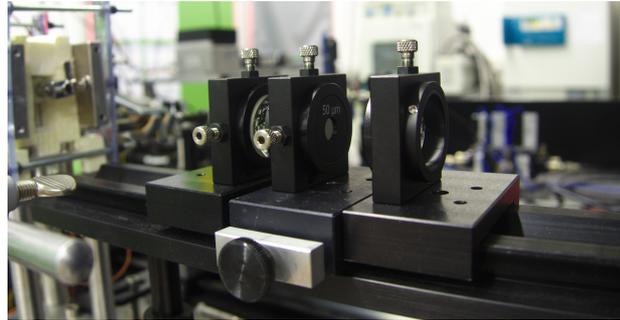


Abb. 6.3: Um das Gauß-Profil von störenden Interferenzeffekten durch die Spiegel und die Luft zu bereinigen, wird ein Raumfilter, bestehend aus zwei Achromaten sowie einer Lochblende von 50 µm Durchmesser, verwendet. Die beiden Brennebenen der Linsen bilden eine gemeinsame Fourier-Ebene, in der sich die Lochblende befindet. Diese Konfiguration ist ein sogenannter $4f$ -Aufbau [140].

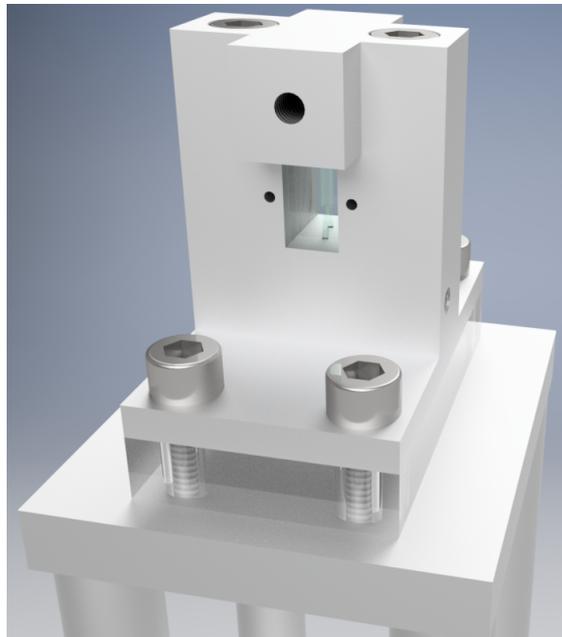


Abb. 6.4: CAD Modell der Prismenhalterung. In der Mitte der Aluminiumhalterung befindet sich die Prismenküvette, links und rechts davon sind die Bohrungen für die Temperatursensoren zu erkennen. Oben im kreuzförmigen Joch, sowie an der rechten Seite sieht man die Bohrungen für den Zu- bzw. Ablauf. Die Halterung selbst ist durch eine PMMA Platte vom Reiter getrennt.

nikwerkstatt der *Universität Bayreuth*) gezeigt ist. Die CAD-Zeichnungen sowie das gerenderte Bild wurden mit *Autodesk[®] Inventor[®]* erstellt. Die Küvette ist eine gängige Refraktometer Küvette des Typs *410.45/Q/2.6* von *Starna* aus UV-Quarzglas *Spectrosil[™] Q* mit einer Schichtdicke von 2,6 mm. Im Inneren befinden sich zwei prismenförmige Hohlräume mit rechtwinklig-gleichschenkligen Grundriss, die im 180° Winkel zueinander stehen. Die genauen Maße sind der technischen Zeichnung in Abb. 6.5 zu entnehmen. Die beiden Prismen können unabhängig voneinander über

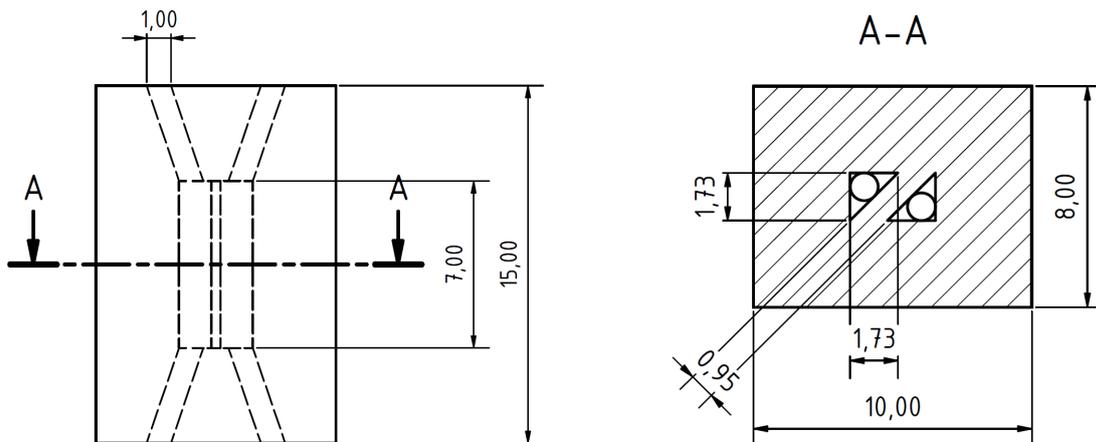


Abb. 6.5: In der linken Zeichnung sind die schräg verlaufenden Zuleitungen sowie die beiden Prismen zu sehen. Die rechte Abbildung zeigt einen Schnitt durch die Mittelebene der Küvette. Man erkennt den Grundriss der Prismen als gleichschenkliges Dreieck sowie die kreisförmigen Ansätze der Zuläufe als Projektion in die Mittelebene. Alle Maße sind in der Einheit mm angegeben.

Zu- bzw. Abläufe befüllt werden. Zwischen Küvette und Aluminiumhalterung befindet sich eine passende, 100 μm dicke PTFE-Folie als Dichtung. Kanäle im Inneren des kreuzförmigen Jochs führen die Zuleitungen zu Luer-Lock-Adaptern, so dass die mit den Proben gefüllten Spritzen direkt oder über Zuleitungen angebracht werden können. Die Kanäle innerhalb der Aluminiumhalterung verbinden die Abläufe im Boden der Küvette ebenfalls mit Luer-Lock-Adaptern. Im Regelfall ist an diesen eine Leitung befestigt, die die Probe abschließend in Abfallbehälter leitet. Bevor die Küvette in die Halterung eingebaut werden kann, müssen beide gründlich gereinigt werden. Eine 100 μm dicke PTFE-Folie mit Löchern an den Positionen der Zuläufe mit einem Durchmesser von 1 mm wird auf die Unterseite der Aussparung für die Küvette in der Halterung gelegt. Diese Folie weist eine hohe Beständigkeit gegen viele organische Lösungsmittel und Alkohole auf und dient als Dichtung zwischen der Messzelle aus Glas und dem Aluminium. Anschließend werden die Kontaktflächen zwischen Küvette und Aluminium dünn mit Wärmeleitpaste bestrichen, um einen guten thermischen Kontakt zu gewährleisten. Auf die Oberseite der Küvette wird ebenfalls eine baugleiche PTFE-Folie als Dichtung gelegt. Das kreuzförmige Joch wird vorsichtig über die Halterung gehalten und mit den Schrauben langsam auf die Küvette herunterschraubt, so dass die Zuläufe mit den Löchern in der Dichtung übereinstimmen. Die Höhe der Halterung ist geringer als die Küvette selbst. Dadurch liegt das Joch nicht bündig auf und man kann über das Anzugsmoment der Schrauben die PTFE-Dichtungen auf die Küvette pressen. Nach dem Zusammenbau der Zelle wird diese auf Dichtigkeit geprüft. Hierzu werden die beiden Prismen nacheinander vorsichtig über die an den Zuläufe angebrachten Schläuche, z.B. mit Wasser, befüllt. Muss dabei hoher Druck auf den Spritzenkolben ausgeübt

werden oder der Meniskus im Schlauch bewegt sich nicht fort, so ist eventuell eine der Dichtungen verrutscht und blockiert die Kanäle. In diesem Fall muss die Zelle zerlegt werden. Lässt sich die Zelle füllen, so muss kontrolliert werden, ob diese an den Dichtungen trocken bleibt. Tritt Flüssigkeit aus, kann das Anzugsmoment der Schrauben erhöht werden, um die Dichtungen stärker anzupressen. Sollte das Problem dadurch nicht beseitigen werden, sind beide PTFE-Folien durch neue zu ersetzen.

Die zusammengebaute Halterung wird auf den Reiter gesetzt, wobei sich als thermische Isolierung dazwischen eine 10 mm dicke Isolierung aus PMMA befindet. Bevor die Halterung fest mit dem Reiter verschraubt wird, muss diese noch so ausgerichtet werden, dass der Rückreflex der Küvette in etwa in Richtung des einfallenden Strahls zurückläuft. Ein senkrechter Einfall ist nicht notwendig, da der Einfallswinkel in der Messung berücksichtigt wird (siehe Abschnitt 6.2). Mit Hilfe der unter dem Reiter angebrachten Mikrometerschraube kann die Küvette senkrecht zur optischen Achse positioniert werden. Diese muss so justiert werden, dass bei gefüllter Küvette beide Prismen vom Laserstrahl durchlaufen werden.

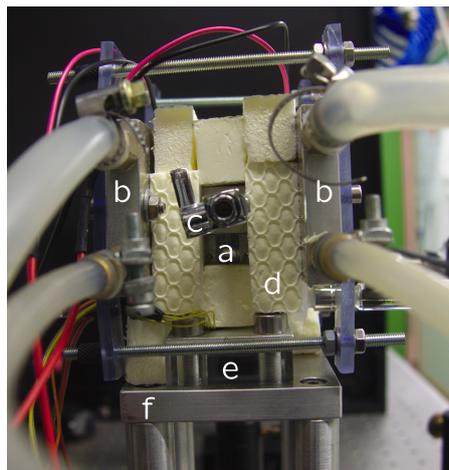


Abb. 6.6: Die Prismenküvette (a) wird in die Aluminiumhalterung eingebaut. An beiden Seiten werden Peltierelemente mit Wärmeleitpaste angebracht, als Gegenpol sowie als Halterung werden durchspülte Aluminiumplatten (b) verwendet. An beide Auslässe wird jeweils ein Absperrhahn (c) montiert, um die Prismen absperrern zu können. Die restliche Küvettenhalterung wird seitlich und nach oben mit *Styrodur*[®] (d) thermisch isoliert. Eine PMMA-Platte (e) dient als Isolierung zum Reiter (f).

Für die Thermostatisierung der Probe ist an beiden Seiten der Halterung ein Peltierelement (*TEC1-01708* von *Stonecold*) zusammen mit Wärmeleitpaste angebracht. Zwei, von einem Thermostaten (*Julabo F32 ME*) durchspülte, Aluminiumplatten dienen sowohl als Halterung der Peltierelemente als auch zum Abführen überschüssiger Wärme. Die Temperaturregelung erfolgt über zwei kommerzielle, digitale PID-Temperatur-Regler *LFI3751* von *Wavelength Electronics*. Die dazu

benötigten NTC-Widerstände (*B57540G0103F00* von *EPCOS*) für die Temperaturmessung werden durch Bohrungen zwischen Küvette und Peltierelemente beidseitig mit Wärmeleitpaste in die Mitte der Aluminiumhalterung geschoben. Der Nennwiderstand der Sensoren beträgt $10\text{ k}\Omega$. Sowohl die Temperatursensoren als auch die Zuleitungen der Peltierelemente werden an die beiden PID-Regler angeschlossen. Die Berechnung der Temperatur aus dem Widerstand erfolgt über die Steinhart-Hart-Gleichung

$$\frac{1}{T} = a_0 + a_1 \ln(R) + a_3 \ln^3(R) . \quad (6.1)$$

Dabei ist T die gemessene Temperatur in K und R der Widerstand in Ω . Die PID-Regler erwarten hierfür vom Benutzer drei Temperatur-Widerstands-Paare, aus welchen intern die Parameter a_0 , a_1 und a_3 berechnet werden. Da die Wahl dieser Wertepaare die Genauigkeit der Temperaturmessung beeinflusst, sollten diese den zu erwartenden Messbereich bestmöglich abdecken, jedoch nicht zu weit auseinander liegen, da sich dies wiederum negativ auswirkt. Aus diesem Grund werden die in einem temperierten Wasserbad vermessenen und in Tab. 6.1 gelisteten Werte verwendet.

	Sensor 1	Sensor 2
a_0	$8,078 \cdot 10^{-4}$	$8,403 \cdot 10^{-4}$
a_1	$2,679 \cdot 10^{-4}$	$2,622 \cdot 10^{-4}$
a_3	$1,048 \cdot 10^{-7}$	$1,274 \cdot 10^{-7}$

Tab. 6.1: Die Steinhart-Hart-Koeffizienten ermöglichen die Berechnung der Temperatur aus dem gemessenen Widerstand.

Alle noch freien Stellen der Aluminiumhalterung werden mit *Styrodur*[®] gegenüber der Umgebung thermisch isoliert. Die fertig eingebaute, thermostatisierte und isolierte Küvettenhalterung ist in Abb. 6.6 gezeigt.

Die Position der Laserstrahlen wird über eine Zeilenkamera *TCD1304AP* von *Toshiba* (USB-Kameraplatine von *Eureka*[®] *Messtechnik*) erfasst. Die Platine wird von der *Mechanikwerkstatt* der *Universität Bayreuth* in ein Gehäuse eingebaut, damit diese auf einem Linearpositioniertisch *XMS-50* der Firma *Newport*[™] angebracht werden kann. Dieser verfügt über einen maximalen Verfahrweg von 50 mm, eine Wiederholgenauigkeit von $0,08\text{ }\mu\text{m}$ sowie eine Genauigkeit von $1,5\text{ }\mu\text{m}$. Da, wie später noch erklärt wird, die absolute Verschiebung des Tisches für die Auswertung wichtig ist und zweitrangig die Wiederholgenauigkeit, wird im folgenden $1,5\text{ }\mu\text{m}$ für den Fehler des Verfahrwegs angenommen. Die Ansteuerung des Tisches erfolgt mittels des Controllers *XPS* ebenfalls von *Newport*[™]. Die Kommunikation zum Messrechner wird durch eine Ethernet-Schnittstelle gewährleistet. Nur bei der Verwendung dieses Controllers wird die angegebene Genauigkeit erreicht, da die interne Elektronik einige

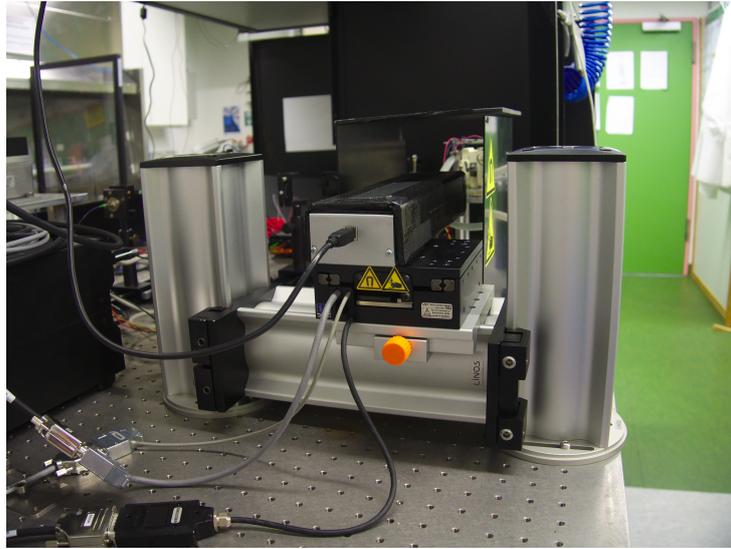


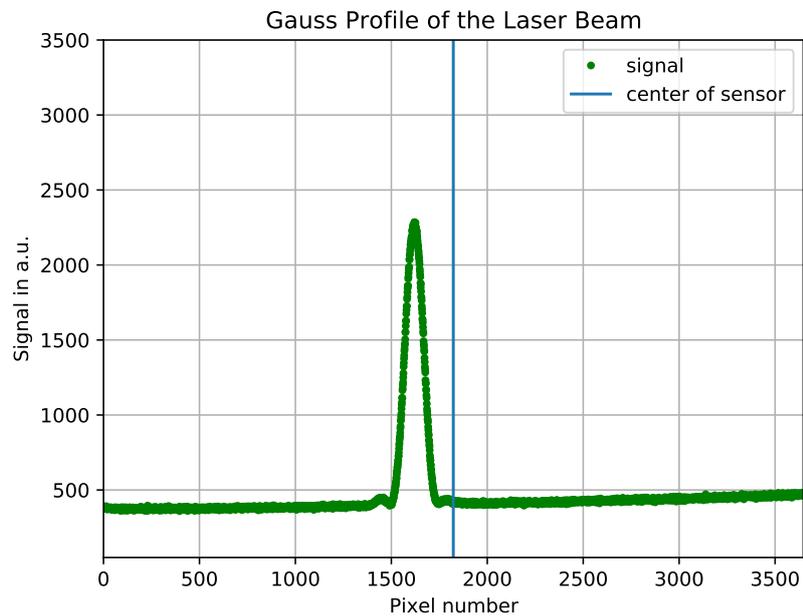
Abb. 6.7: Die mit dem Positioniertisch (schwarzer Quader mit Warnsymbolen) verschraubte Zeilenkamera (grauer Quader mit aufgesetztem, schwarzen Vierkantrohr) kann mittels eines Reiters auf dem Schienensystem in horizontaler Richtung verschoben werden. Um die Kamera auf die Höhe des Strahlengangs einstellen zu können, ist die Querstrebe an beiden Enden mit Reitern an senkrechten Schienen befestigt.

lineare Fehlerquellen, so zum Beispiel durch Temperaturschwankungen, ausgleicht. Für die Positionierung senkrecht zur Achse des Linearpositioniertisches wird dieser durch einen Reiter auf eine Kombination von *X-95* Schienen von *Qioptiq* montiert, wie es in Abb. 6.7 zu sehen ist.

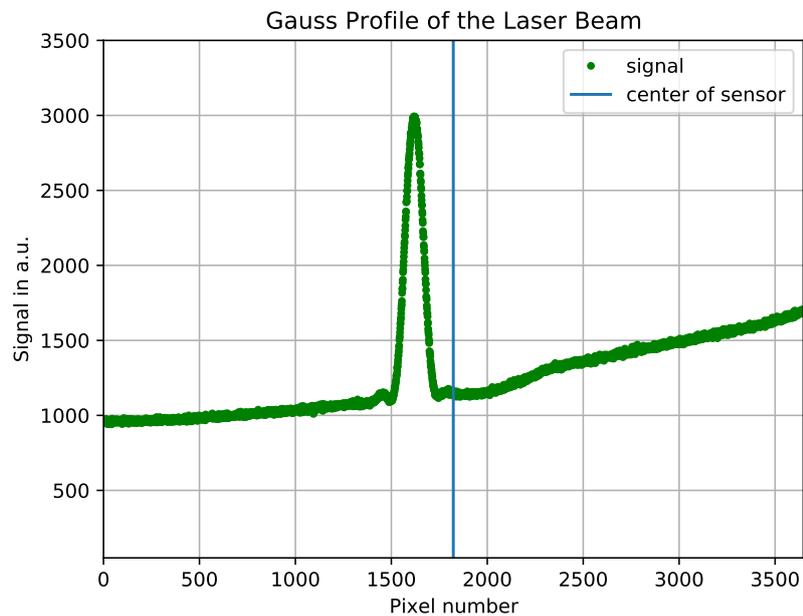
Da das Raumlicht den Hintergrund des zu detektierenden Gauß-Profiles stark verzerrt, siehe Abb. 6.8b, und damit die im Anschluss stattfindende Datenverarbeitung beeinträchtigen kann, wird die Kamera möglichst gut durch Wände vom Raumlicht abgeschirmt. An der Kamera selbst ist ein Vierkantrohr abgebracht, welches sich mit dem Linearpositioniertisch mitbewegt und sich innerhalb der Wände befindet. Das Rohr ist in jedem Fall anzubringen, da sonst bereits durch das Raumlicht der Sensor der Kamera übersteuert. Des weiteren sollten auch die Spiegel durch Wände möglichst gut geschützt werden, da diese sonst Fremdlicht in Richtung Kamera reflektieren können. Diese Maßnahmen ermöglichen einen Betrieb auch bei normaler Laborbeleuchtung.

Für die Justage der Kameraposition steht das Python-Programm *adjustLaser* zur Verfügung. Die beiden Prismen werden mit Flüssigkeit gefüllt, im einfachsten Fall mit Reinstwasser. Alternativ kann mittels Mikrometerschraube der Reiter soweit verschoben werden, dass der Laserstrahl durch den Rand der Küvette läuft und die Prismen damit verfehlt. Nach dem Start des Computerprogramms wird einer der Laser eingeschalten und der zugehörige Shutter geöffnet. Die Schrauben der Reiter an den vertikalen Säulen werden gelockert und die Höhe der Kamera so ausgerichtet,

dass ein Gauß-Profil mit maximaler Intensität zu sehen ist (siehe Abb. 6.8a). Im Anschluss werden die Schrauben wieder fixiert. Die in der Messung verwendete Intensität wird erst später über die Dämpfer am Strahlkombinierer (sichtbare Laser) bzw. über den Strom am Infrarot-Laser eingestellt. Die horizontale Position der Kamera muss so abgestimmt werden, dass das Gauß-Profil komplett auf der Kamera zu sehen ist, wenn sich der Positioniertisch im maximalen Abstand zur Küvette befindet. Diese Bedingung muss sowohl für den Fall, dass beide Prismen mit zwei unterschiedlichen Proben, als auch mit jeweils der gleichen Probe gefüllt sind, gelten.



(a) Signal mit Wänden und Abdeckung zum Schutz vor Umgebungslicht.



(b) Signal nur mit Vierkantrohr und ohne weiteren Lichtschutz.

Abb. 6.8: Ohne geeigneten Schutz vor Umgebungslicht ist der Hintergrund stark erhöht und verzerrt. Werden geeignete Wände aufgestellt, um den Aufbau abzuschirmen, erhält man ein deutlich besseres Signal mit annähernd konstantem Hintergrund. Das Vierkantrohr ist in jedem Fall zu verwenden, da der Kamerasensor sonst übersteuert. Die beiden Bilder zeigen eine Bildschirmaufnahme aus dem Justage-Programm *adjustLaser*.

6.2 Prinzip und Auswertung einer Messung

Im Gegensatz zu den Standardmethoden zur Bestimmung der solutalen Kontrastfaktoren misst das Differentialrefraktometer nicht den absoluten Brechungsindex, sondern den Unterschied zwischen den Brechungsindizes zweier Proben in den beiden Messprismen. Soll für ein binäres Gemisch mit der Zielkonzentration c der solutale Kontrastfaktor bestimmt werden, so werden zwei Proben mit den Konzentrationen $c - \Delta c/2$ bzw. $c + \Delta c/2$ hergestellt. Dabei ist Δc ein kleiner Konzentrationsunterschied. Beide Proben sollten so präpariert werden, dass sie symmetrisch um die Zielkonzentration liegen. Wenn Δc ausreichend klein gewählt wird, so dass bei dieser Änderung der Kontrastfaktor als linear genähert werden kann, wird dieser über

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{p,T} = \frac{\Delta n}{\Delta c} \quad (6.2)$$

berechnet, wobei Δn der mit dem Differentialrefraktometer gemessene Brechungsindexunterschied ist.

Für den ternären Fall ist das Vorgehen analog, es sind allerdings vier Proben notwendig, da jeweils die zwei unabhängigen Konzentrationen in der Art $c_i \pm \Delta c_i$ mit $i \in \{1, 2\}$ variiert werden müssen. Die Berechnung der Kontrastfaktoren erfolgt anschließend über

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c_i}\right)_{p,T,c_j \neq i} = \frac{\Delta n}{\Delta c_{i \neq j}}. \quad (6.3)$$

Im Gegensatz zu den durch die Probenherstellung bekannten Konzentrationen liegt die Schwierigkeit in der Bestimmung des Brechungsindexunterschieds, auf welchen im Folgenden genauer eingegangen wird.

Abb. 6.9 zeigt einen nicht maßstabsgetreuen Schnitt durch die Küvette sowie beispielhaft einen Strahlengang. Der Brechungsindex der Probe im von der Kamera abgewandten Prisma wird mit n_1 und der im zugewandten mit n_2 bezeichnet. Das Glas der Küvette besitzt den Brechungsindex n_G , die Umgebungsluft n_L . Die Winkelbezeichnungen sind der Skizze zu entnehmen. Für jede der sechs Grenzflächen kann damit mit dem Snelliusschen Brechungsgesetz eine Beziehung zwischen Eintritts- und Brechungswinkel niedergeschrieben werden. Die einzelnen Schritte sind im Anhang A zu finden. Dort wird auch deutlich, dass der Brechungsindex des Glases in die Formel für die Ablenkung nicht eingeht.

Wird vorausgesetzt, dass der Einfallswinkel α bekannt ist und dem in der Skizze gezeigten Verlauf ähnelt, so kann daraus eine Beziehung für den Winkel zwischen dem Strahl vor und nach der Küvette in Abhängigkeit der Brechungsindizes n_L , n_1

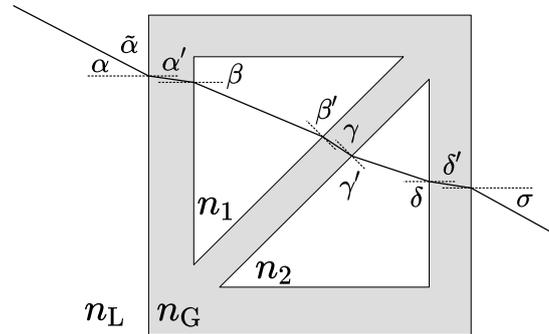


Abb. 6.9: Die nicht maßstabsgetreue Skizze zeigt einen beispielhaften Verlauf des Laserstrahls durch die Küvette bei nicht-senkrechtem Einfall. Die griechischen Buchstaben benennen jeweils die Winkel zwischen dem Strahl und dem Lot auf der entsprechenden Grenzfläche. Gleiche Winkel an zueinander parallelen Grenzflächen sind nur einmal markiert. Der Laser trifft von links unter dem (positiven) Winkel α auf das Prisma und verlässt es nach rechts unter dem Winkel σ wieder. Die Brechungsindizes der Luft und des Quarz-Glases sind mit n_L bzw. n_G abgekürzt. Im von der Kamera abgewandten Prisma befindet sich eine Probe mit dem Brechungsindex n_1 , im anderen eine Probe mit n_2 .

und n_2 hergeleitet werden:

$$\sin \sigma = \frac{n_2}{n_L} \sin \left(\frac{\pi}{4} - \arcsin \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{n_1^2}{n_2^2} - \frac{n_L^2}{n_2^2} \sin^2 \alpha} \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{n_L}{n_2} \sin \alpha \right) \right). \quad (6.4)$$

Im Fall des in Abb. 6.9 gezeigten Strahlengangs muss das negative Vorzeichen verwendet werden.

Ein Umstellen von Gl. (6.4), dass aus dem Ablenkwinkel auf den Brechungsindexunterschied zurückgerechnet werden kann, ist nicht möglich. Aus diesem Grund bedient man sich einer anderen Herangehensweise: Für den bekannten Einfallswinkel α sowie die Kenntnis des Brechungsindex der Luft (dessen Bestimmung im nächsten Kapitel erklärt ist), wird Gl. (6.4) für unterschiedliche $\Delta n = n_1 - n_2$ berechnet.

Durch das Anpassen eines Polynoms an die erhaltenen Werte im relevanten Winkelbereich, erhält man einen analytischen Ausdruck mit dessen Hilfe man aus dem gemessenen Winkel σ auf Δn schließen kann. Da der Verfahrensweg des Linearverschiebetischs ebenfalls bekannt ist, kann der Winkel in eine Verschiebung in Pixel auf der Zeilenkamera umgerechnet werden, so dass man eine Abhängigkeit wie in Abb. 6.10 erhält. Hier wurde die Gleichung für einen Einfallswinkel $\alpha = 0,01$ rad berechnet. Auf Grund der Abmessung des Sensors entspricht ein Pixel einer Verschiebung von $8 \mu\text{m}$. Obwohl der Sensor insgesamt 3648 Pixel enthält, kann dieser nicht bis zum Rand ausgenutzt werden, da nicht nur das Zentrum sondern

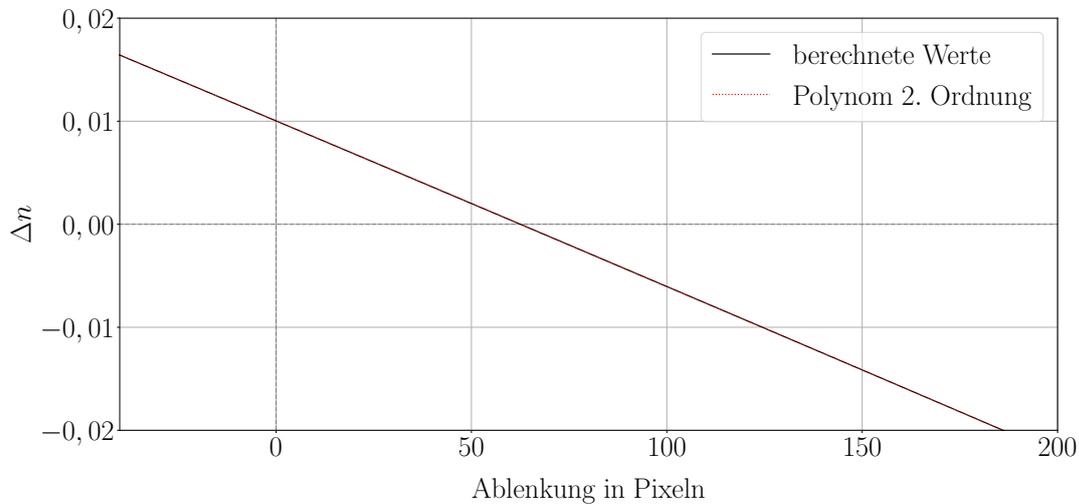


Abb. 6.10: Brechungsindexunterschied $\Delta n = n_1 - n_2$ in Abhängigkeit der Ablenkung in Pixel der Zeilenkamera bei einem Fahrweg von 50 mm. Die Gesamtzahl der Pixel ist 3648, die Breite eines einzelnen Pixels beträgt 8 μm . Der Einfallswinkel ist im gezeigten Beispiel 0,01 rad.

das gesamte Gauß-Profil auf die Kamera fallen muss, um eine Messung auswerten zu können. Da dies von Laser zu Laser unterschiedlich ist, wird hier kein genauer Zahlenwert angegeben, sondern muss im Einzelfall für die verwendeten Lichtquellen manuell überprüft werden. Im Normalfall wird der Sensor nicht komplett genutzt, da für die reguläre Auswertung auf Grund der Verwendung der Sekantensteigung $\Delta n / \Delta c$ nur geringe Konzentrationsunterschiede zum richtigen Ergebnis führen.

Im Messprogramm wird neben der Temperatur, den verwendeten Lasern und der Zusammensetzung der Proben auch die Zahl der Zyklen angegeben. Als ein Zyklus wird dabei das Anfahren der nächsten (-25 mm) sowie der entferntesten Position (+25 mm) verstanden. Dies entspricht dem bereits erwähnten gesamten Fahrweg von 50 mm. Eine Messung, unabhängig davon, ob sie zur Bestimmung der Einfallswinkels oder des Kontrastfaktors dient, läuft immer gleich ab: An jeder Position nimmt die Zeilenkamera insgesamt 20 Bilder auf und speichert den ausgelesenen Intensitätswert für jedes Bild nacheinander in eine Datei. Für jede Position und jeden Zyklus wird eine eigene Datei erstellt. Über die 20 Einzelbilder wird bei der Auswertung der Messung gemittelt, um statistisches Rauschen der Kamera zu minimieren. Eine weitere Mittelung wird über die beiden Positionen der verschiedenen Zyklen durchgeführt, woraus man zwei Signale für die beiden Positionen erhält. Diese werden im Anschluss normiert.

Ziel der Auswertung ist es, den Abstand zwischen den beiden Gauß-Profilen und somit die Verschiebung auf der Kamera zu bestimmen. Ein grober Überblick über das Vorgehen ist in Abb. 6.11 als Flussdiagramm gezeigt. Die bisherige Datenaufbereitung

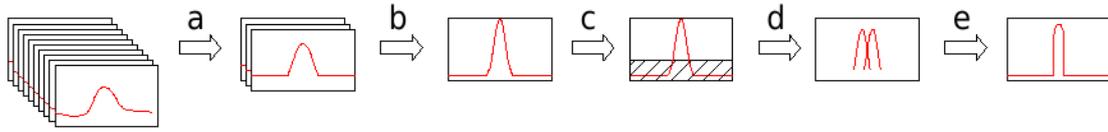


Abb. 6.11: (a) Über die 20 Bilder wird jeweils pro Position und Zyklus gemittelt. (b) Über alle Zyklen wird jeweils pro Position gemittelt und die beiden Signale normiert. (c) Alles unterhalb des Schwellwerts von 0,7 enthält keine notwendige Information und wird verworfen. (d) Die Signale an den beiden Positionen werden gekreuzkorreliert. (e) An die erhaltene Korrelationsfunktion wird durch die Anpassung eines Polynoms zweiter Ordnung die Lage des Maximums bestimmt.

liefert zwei normierte Signale, die einen Schnitt durch das Laserprofil an den beiden Positionen des Positioniertischs wiedergeben. Abb. 6.12 zeigt als Beispiel eine Messung, bei der beide Prismen mit Hexan gefüllt sind. Das schwarze Profil wurde an Position 1 (+25 mm), das rote an Position 2 (-25 mm) in drei Zyklen mit jeweils 20 Bildern aufgenommen und anschließend normiert. Da der Untergrund sowie etwaige Nebenmaxima für die Auswertung keine Rolle spielen oder diese eventuell negativ beeinflussen, wird das Signal unterhalb des Intensitätswerts von 0,7 verworfen (d.h. der Wert wird für alle Pixel, die dieses Kriterium erfüllen, auf null gesetzt). Das Resultat sind zwei Intensitätsverteilungen $I_1(x)$ und $I_2(x)$, welche jeweils die Spitze eines Gauß-Profiles darstellen. Über

$$K(\chi) = \int I_1(x)I_2(x + \chi) dx \quad (6.5)$$

wird aus diesen die Kreuzkorrelation berechnet. Dabei ist χ die Verschiebung der beiden Signale gegeneinander. Für die in Abb. 6.12 gezeigten Intensitätsverteilungen ergibt sich nach dem Beschnitt aller Werte unter 0,7 und dem Ausführen der Korrelation aus Gl. (6.5) die in Abb. 6.13 gezeigte Funktion. Die x -Achse besitzt den Bereich von -3647 bis +3647, da diese die Verschiebung χ der beiden Profile gegeneinander darstellt. Aus diesem Grund ist die Lage des Maximums die Position an der die beiden Kurven die größte Überlappung aufweisen, d.h. diese Lage spiegelt die gesuchte Verschiebung wieder. Es hat sich gezeigt, dass die Berechnung der Kreuzkorrelation robuster gegenüber Störungen der Signale im Vergleich zur direkten Anpassung einer Gaußfunktion ist.

Für die Bestimmung der genauen Lage des Maximums wird zunächst der maximale Werte der (diskreten) Korrelationsfunktion gesucht. Um Subpixel-Genauigkeit zu erlangen, werden von diesem ausgehend zusätzlich jeweils die drei folgenden Punkte zu beiden Seiten des Maximums für eine Anpassung einer Polynomfunktion zweiter Ordnung verwendet. Das Maximum wird analytisch berechnet. Über die Breite eines Pixels von $8 \mu\text{m}$ kann die Verschiebung in Meter umgerechnet werden. Mit Hilfe des Verfahrenswegs des Positioniertischs d erhält man im Anschluss den Tangens des

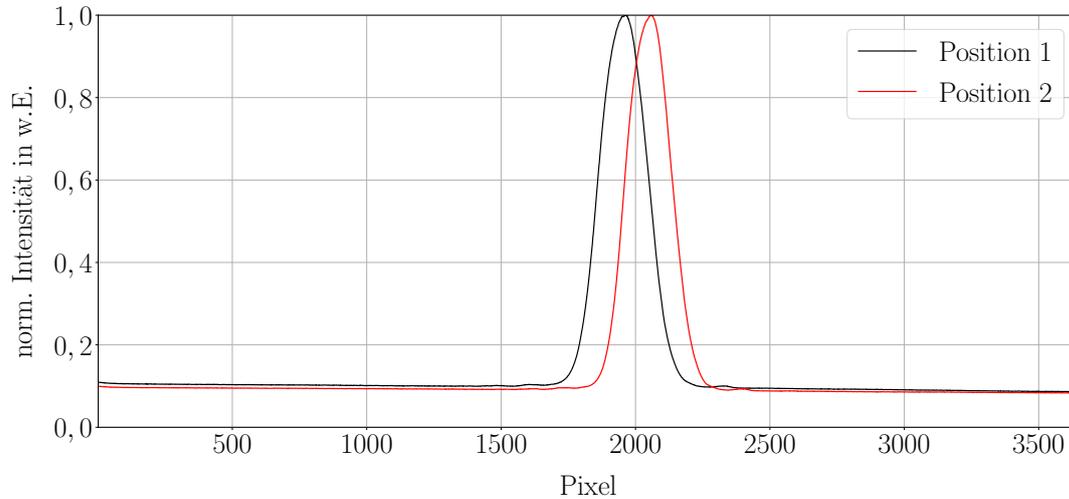


Abb. 6.12: Die Abbildung zeigt ein Beispiel einer bereits normierten Messung. Hierbei sind beide Prismen mit Hexan gefüllt. Bei der schwarze Kurve (Position 1) befindet sich der Positioniertisch in der entferntesten Stellung vom Prisma, beim roten Profil in der Stellung mit dem geringsten Abstand (Position 2).

Brechungswinkels über

$$\tan \sigma = \frac{d}{\chi \cdot 8 \cdot 10^{-9} \text{ m}} . \quad (6.6)$$

Für die Bestimmung des Einfallswinkels werden beide Prismen nach gründlicher Reinigung und Trocknung mit der gleichen Lösung, z.B. Reinstwasser, gefüllt und anschließend eine Messung durchgeführt. Da beide Prismen den selben Brechungsindex aufweisen und der Strahl damit nur einen Parallelversatz erfährt, ist der Einfallswinkel gleich dem Brechungswinkel und folgt damit direkt aus Gl. (6.6).

Die Messung des Kontrastfaktors zweier Proben erfolgt analog zur Bestimmung des Einfallswinkels. Die Proben werden jeweils in eines der Prismen gefüllt und eine Messung gestartet. Nachdem mit Gl. (6.6) der Brechungswinkel bestimmt wurde, kann über Gl. (6.4) bzw. die zugehörige polynomiale Anpassung der Kontrastfaktor berechnet werden.

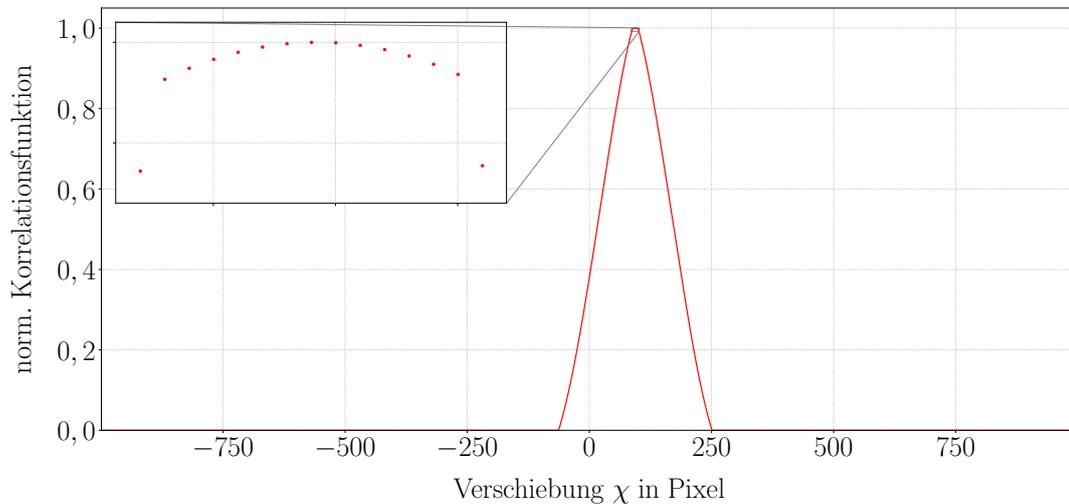


Abb. 6.13: Wird die Korrelationsfunktion aus Gl. (6.5) für die in Abb. 6.12 gezeigten Intensitätsverteilungen berechnet, so erhält man dieses Ergebnis. Die Vergrößerung zeigt den parabolischen Verlauf in der Nähe des Maximums. Jeweils drei Punkte links und rechts des Maximums werden für eine Anpassung eines Polynoms zweiter Ordnung verwendet.

6.3 Bestimmung des Brechungsindex der Luft

Die Atmosphäre ist ein komplexes Gemisch verschiedenster Gase, deren Zusammensetzung vor allem vom Ort und damit verbunden von der Luftverschmutzung und dem Wetter (Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Druck) abhängt. Mit dem Begriff der natürlichen Luft [141] wird deshalb die vom Menschen noch nicht beeinflusste Luft bezeichnet. Die Zusammensetzung nach [141] ist in Tab. 6.2 zu sehen.

Stickstoff	78,084 %
Sauerstoff	20,946 %
Argon	0,934 %
Kohlenstoffdioxid	360 ppm
Neon	18,18 ppm
Helium	5,24 ppm
Methan	1,6 ppm
Krypton	1,14 ppm
Wasserstoff	0,5 ppm
Distickstoffmonoxid	0,3 ppm
Xenon	0,087 ppm

Tab. 6.2: Zusammensetzung der natürlichen (vom Menschen unbeeinflussten) Luft. Aus [141].

Neben diesen Gasen beinhaltet Luft, anhängig vom Wetter, 0,001 bis 0,02 % Wasserdampf [141] oder Aerosole sowie Ozon. In geschlossenen Räumen können diese Werte stark variieren, abhängig von den äußeren Umständen, wie z.B. ein Raum mit Luftbefeuchter, Staubpartikel etc. Ebenso veränderlich wie der Anteil an Wasserdampf in der Luft ist auch die Kohlenstoffdioxidkonzentration.

Hieraus wird bereits ersichtlich, wie komplex die Eigenschaften der Luft sind. Da in Gl. (6.4) der Brechungsindex der Luft eine Rolle spielt, ist es deshalb umso wichtiger diesen möglichst korrekt zu bestimmen. Eine direkte Messung des Brechungsindex ist nicht möglich, weshalb dieser über einen Umweg berechnet wird. Aus diesem Grund laufen während jeder Kontrastfaktormessung im Hintergrund Messungen von Luftdruck, -temperatur sowie -feuchtigkeit. Aus diesen Werten kann über die Ciddor-Gleichung [142]

$$n - 1 = \left(\frac{\rho_a}{\rho_{\text{axs}}} \right) (n_{\text{axs}} - 1) + \left(\frac{\rho_w}{\rho_{\text{ws}}} \right) (n_{\text{ws}} - 1) \quad (6.7)$$

der Brechungsindex der Luft berechnet werden. Diese Berechnung verwendet unter anderem eine neue Gleichung zur Beschreibung der Dichte (BIPM 1981/91) nach Giacomo [143]. Dabei ist ρ_{axs} die Dichte trockener Luft (Stoffmengenanteil Wasserdampf $x_w = 0$) bei einer Temperatur von 15 °C, einem Druck von 101 325 Pa und einem Anteil von x_c Kohlenstoffdioxid. Die Dichte von reinem Wasserdampf bei 20 °C und 1333 Pa ist ρ_{ws} . Die Werte ρ_a und ρ_w entsprechen den tatsächlich vorliegenden Dichten.

In [142] werden zwei unterschiedliche Herangehensweisen vorgestellt. Da diese jedoch für normale Laborbedingungen in der Ordnung 10^{-10} übereinstimmen [142], wird hier nur die oben gezeigte Methode (Gl. (6.7)) diskutiert, welche die Additivität der Brechkraft der Einzelkomponenten annimmt.

Die Messung der Temperatur, Feuchtigkeit und des Luftdrucks übernimmt ein Sensor (*BME280* von *Bosch*) in der Nähe der Küvette. Der Raspberry Pi der Shutter-Steuerung liest den Sensor während der Messung über eine I²C-Schnittstelle aus und speichert den über die Ciddor-Gleichung berechneten Brechungsindex der Luft in eine Datei im jeweiligen Messverzeichnis. Für die Auswertung wird der Mittelwert des Brechungsindex verwendet.

6.4 Simulation der Refraktometerküvette

Im folgenden Abschnitt wird die durchgeführte Strömungssimulation der Küvette genauer erläutert. Die Konstruktion der Geometrie sowie die Berechnungen selbst wurden mit *COMSOL Multiphysics*[®] durchgeführt. Dieses Programm nutzt die Finite-Elemente-Methode (FEM) zur numerischen Berechnung physikalischer Prozesse, z.B. Wärmeleitung oder Fluidströmungen, unter Zuhilfenahme von Rand- und

Anfangsbedingungen. Die Geometrie wird dabei in endlich viele, diskrete Elemente endlicher Größe zerlegt [144]. Daraus entsteht das sogenannte Netz, auf dessen Knotenpunkten die Gleichungen gelöst werden. Das Netz ist ausreichend fein zu wählen, um die Geometrie möglichst realitätsnah abbilden zu können, sollte allerdings nicht zu fein sein, da der Rechenaufwand und damit verbunden, die benötigte Zeit, stark zunimmt ohne deutlich bessere Ergebnisse zu erzielen.

Das Differentialrefraktometer wird bereits zu Beginn so konstruiert, dass dieses einen möglichst einfachen und schnellen Messprozess ermöglicht. Das aufwendige Zusammen- und Auseinanderbauen, ähnlich zur Soret-Zelle der OBD-Anlagen [36], entfällt dabei vollständig. Aus diesem Grund ist es notwendig eine in den Prismen befindliche alte Probe aus diesen zu spülen, bevor eine neue Probe eingefüllt werden kann. Verbleiben Reste der alten Probe in den Zulaufkanälen oder im Prisma selbst, so ändert diese mit der Zeit die Konzentration der neuen Probe, wodurch die genaue Zusammensetzung nicht mehr bekannt ist. Weiterhin kann dies zu einer Drift des Signals führen, so dass die Auswertung der Messung unmöglich wird. In Abb. 6.5 hat man bereits die dabei entstehende Problematik gesehen: Durch die kreisförmigen Zuläufe werden die Ecken an der Hypotenuse des gleichschenkligen Grundriss nicht direkt angeströmt.

6.4.1 Aufbau der Simulation

Um herauszufinden, wie lange und mit wie viel Flüssigkeit gespült werden muss, wird in *COMSOL Multiphysics*[®] eine Strömungssimulation (Computational Fluid Dynamics, CFD) implementiert. Das globale Koordinatensystem ist so gewählt, dass der Ursprung mittig auf der größten der drei Seitenflächen liegt. Die *xy*-Ebene ist damit auch eine Symmetrieebene, die zur Konstruktion (Spiegelung des Zu- bzw. Ablaufs) genutzt wird und auch für die Berechnung verwendet werden kann. Die Maße der Hohlräume der Küvette werden aus dem zugehörigen Datenblatt entnommen. Dennoch wird die Geometrie so konstruiert, dass alle Maße über zugeordnete Parameter, für etwaige zukünftige Tests, verändert werden können. Ebenso wie die Längen kann die Temperatur sowie die Fluidgeschwindigkeit am Einlass, verändert werden. Letztere ist anhand von realen Spülversuchen auf den Standardwert von 10 mm s^{-1} gesetzt. Alle Standardwerte sind in Tab. 6.3 aufgelistet.

Als Flüssigkeitsgemisch wird Wasser und Ethanol verwendet, deren genaue Zusammensetzung für jede Simulation individuell eingestellt werden kann. Die zugehörigen Materialparameter für beide Stoffe sind in der internen Datenbank vorhanden. Der Vorteil der bereits implementierten Materialien ist, dass auch die Temperaturabhängigkeit der Größen beachtet wird. Die gewählten Berechnungsmodelle sind *Transport konzentrierter Spezies* und *Laminare Strömung*, wobei beide miteinander gekoppelt werden. Im Programm wird dies *Störnungskopplung* genannt. Deutlich rechenaufwendigere turbulente Strömungsmodelle werden hier nicht verwendet, da für die

Parameter	Wert
Höhe der Küvette	7 mm
Kathetenlänge der Grundfläche	1,69 mm
Radius der Zuläufe	0,5 mm
Höhe der Zuläufe	4 mm
Temperatur (Umgebung und Flüssigkeit)	25 °C
Fluidgeschwindigkeit	10 mm s ⁻¹

Tab. 6.3: Standardwerte der in der Simulation verwendeten Variablen. Sie sind als Parameter definiert und können deshalb einfach für diverse Tests angepasst werden.

Reynolds-Zahl

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} = 70 \quad (6.8)$$

gilt. Dabei ist $d = 7$ mm die Länge des Prismas, $v = 10$ mm s⁻¹ die Geschwindigkeit, $\rho = 1000$ kg m⁻³ die Dichte bei 20 °C und $\eta = 1$ mPa s die dynamische Viskosität von Wasser bei 20 °C. Die mit diesen Werten berechnete Reynolds-Zahl liegt weit unter der kritischen Reynolds-Zahl einer Rohrströmung von $Re \approx 2300$ [145], die den Übergang zwischen laminarer und turbulenter Strömung markiert [146].

Die Transporteigenschaften der Flüssigkeitsmischung, wie z.B. Diffusions- und thermischer Diffusionskoeffizient, werden durch die Materialien selbst festgelegt. Ein Massenfluss durch die Wände ist dabei nicht möglich, mit Ausnahme des Zu- und Ablaufs. An den Wänden wird für die Strömung eine Haftbedingung (no-slip) angenommen. Lasten sollten in Simulationen generell nicht schlagartig aufgebracht werden, sondern in Stufen oder kontinuierlich angehoben werden. Der Zufluss wird aus diesem Grund durch eine Rechteckfunktion mit einer Glättung von 0,1 und mit mindestens zwei kontinuierlichen Ableitungen auf die Endgeschwindigkeit gesteigert. Wie auch die Transporteigenschaften werden die Fluideigenschaften, z.B. Viskosität und Dichte, aus der internen Materialbibliothek verwendet.

6.4.2 Erstellung des Netzes

Ein wichtiger Bestandteil der Simulation ist die Erstellung des Netzes, welches die Geometrie möglichst genau wiedergeben muss. Ziel ist es dabei, dass man ein möglichst glattes, aus regelmäßigen Tetraedern bestehendes Netz erhält, das keine oder nur sehr wenige verzerrte Elemente aufweist. Die größte Gefahr stellen dabei durch starke Verzerrungen gebildete, invertierte Elemente dar. Anschaulich gesprochen ist bei diesen die Innen- und Außenseite vertauscht, was unter anderem zu einem Vorzeichenwechsel im Normalenvektor führt und die Simulation nicht

konvergieren lässt oder, im schlimmsten Fall, die berechneten Werte verfälscht. Ein grobes Netz besteht meist aus Elementen geringer Verzerrung jedoch kann dieses stark veränderliche Felder, z.B. Geschwindigkeit oder Temperatur in einer Flüssigkeit, nicht richtig auflösen. Aus diesem Grund sollten die Elemente klein genug gewählt werden, so dass die Auflösung groß genug ist, jedoch nicht zu klein, damit die Qualität der Elemente nicht zu sehr leidet und die Rechenzeit in einem annehmbaren Rahmen bleibt.

Es ist dabei nicht zielführend, die gesamte Geometrie gleich fein mit einem Netz abzubilden, sondern es sollte nur dort verfeinert werden, wo es notwendig ist. Insbesondere im Rahmen der CFD-Simulationen werden deshalb häufig Randschichten verwendet, um z.B. den großen Geschwindigkeitsgradienten zwischen den Wänden ($v = 0 \text{ m s}^{-1}$ bei Haftbedingung) und der Flüssigkeit korrekt abbilden zu können. Dieses Vorgehen wird bei turbulenten Strömungen immer verwendet, muss im laminaren Fall allerdings keinen Mehrwert bringen, so dass der mit der kleineren Elementgröße verbundene Rechenaufwand gespart werden kann. Dies hängt jedoch vor allem von der Elementgröße des Netzes (ohne Randschicht) sowie der Änderung des Feldes ab. Aus diesem Grund kann keine allgemeingültige Aussage darüber getroffen werden, ob eine Randschichtauflösung notwendig ist, sondern es muss für jedes System die Unabhängigkeit der Lösung vom Netz überprüft werden.

Für die Beurteilung der Netzqualität stehen diverse Methoden zur Verfügung [147]. In *COMSOL Multiphysics*[®] ist bereits eine Möglichkeit der Netzbeurteilung implementiert, welches dem Benutzer verschiedene Methoden zur Verfügung stellt. Die Standardmethode ist dabei die sogenannte Schiefe, welche hier herangezogen wird. Wird im folgenden von Netzqualität gesprochen, so bezieht sich dies immer auf die Schiefe. Diese ist dabei anschaulich die Verzerrung eines Tetraeders im Vergleich zum gleichseitigen Tetraeder und berechnet sich aus [148]

$$1 - \max \left(\frac{\theta - \theta_e}{180 - \theta_e}, \frac{\theta_e - \theta}{\theta_e} \right) \quad (6.9)$$

wobei θ der Winkel in der Ecke eines Elements des Netzes und θ_e der korrespondierende Winkel in einem idealen Element ist. Dies wird für alle Ecken des Elements berechnet, die Schiefe ergibt sich anschließend aus dem Minimum aller Ecken. Per definitionem ist die Schiefe eine dimensionslose Kennzahl, welche Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Letzteres entspricht einem perfekten Element, d.h. einem gleichseitigen Tetraeder.

Studie zur Netzwahl Die relevante Größe in der Simulation ist die Konzentration in der gesamten Küvette (d.h. Prisma inklusive Zuläufe) in Abhängigkeit der Zeit. Um das passende Netz in der passenden Auflösung zu erhalten, werden mehrere Studien mit unterschiedlichen Netzen gerechnet und das Verhalten der Konzentration miteinander verglichen.

Getestet werden zunächst vier unterschiedliche Netztypen, die alle auf Tetraedern basieren. Das erste ist ein einfaches Netz ohne weitere Verfeinerungen, das Zweite ist ein Netz mit einer zusätzlichen Randschicht, das dritte besteht aus einem einfachen Netz für das Prisma und einem extrudierten Netz für die Zuläufe und das letzte ist ein extrudiertes Netz für die ganze Geometrie. Einige Detailaufnahmen der Netze sind in Abb. 6.14 und Abb. 6.15 zu sehen.

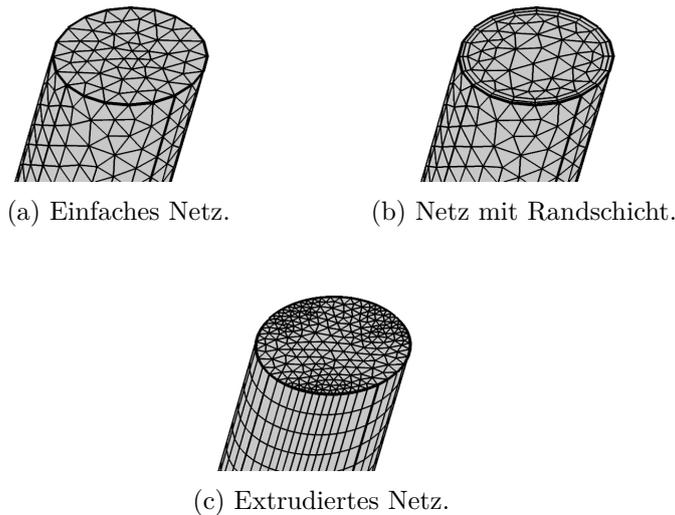


Abb. 6.14: Alle verwendeten Netze bestehen aus Tetraedern, unterscheiden sich jedoch in der Art der Erstellung und Auflösung. In der Studie wird neben einem einfachen Netz ein durch eine Randschicht verfeinertes sowie zwei unterschiedlich extrudierte Netze verwendet.

Die Erstellung eines extrudierten Netzes ist gut in Abb. 6.15 zu erkennen. Zunächst wird das Netz nur auf einer Seite der Geometrie erstellt und anschließend entlang des Volumenkörpers extrudiert. Es wird jedoch deutlich, dass der Übergang von den Zuläufen zum Prisma bei Extrusion mit deutlich weniger dicht gesetzten Knotenpunkten schlechter aufgelöst ist.

Entscheidend für die Wahl der Netzes ist neben der Qualität der Elemente auch die Rechenzeit. Ein vergleichsweise grobes Netz kann die gleichen Ergebnisse liefern wie ein feineres. Letzteres benötigt jedoch auf Grund der größeren Anzahl der Elemente deutlich mehr Rechenzeit, was insbesondere bei Studien zur Geometrie- oder Parameteränderungen lange Wartezeiten nach sich zieht. Die Netze sollten deshalb so gewählt werden, dass sie die geforderte Genauigkeit der Ergebnisse liefern und sich die Rechenzeit in einem überschaubaren Rahmen bewegt. Im Simulationsprogramm gibt es vordefinierte Auflösungen der Netze, welche manuell verändert werden können. In dieser Simulation werden die Werte jedoch wie vom Programm vorgegeben verwendet. Für die Netzauswahl wird reines Ethanol in der Küvette durch reines Wasser ersetzt, die Berechnung erfolgt zeitabhängig von 0 s

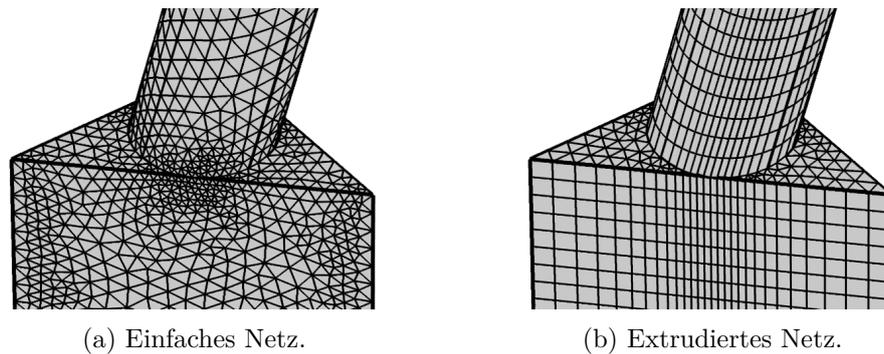


Abb. 6.15: Der Unterschied zwischen einem einfachen und einem extrudierten Netz ist gut zu erkennen. Bei letzterem wird das Netz zunächst nur auf einer Seite erstellt und anschließend entlang des Volumenkörpers extrudiert.

Netzart	minimale Qualität	mittlere Qualität	maximale Qualität	Rechenzeit (gerundet)
einfaches Netz	0,035	0,677	0,982	19,4 min
mit Randschicht	0,004	0,698	0,995	6,25 h
Zuleitungen extrudiert	0,034	0,717	0,974	33 min
vollständig extrudiert	0,043	0,816	0,992	57,3 min

Tab. 6.4: Elementqualität und Rechenzeit der Netze. Die Rechnung erfolgt auf sechs Kernen des Prozessors *Intel® Xeon® E5-1660 v2* (3,70 GHz Grundtaktfrequenz) parallel.

bis 100s in 0,5s Zeitschritten mit den Parametern aus Tab. 6.3. Als Elementgröße wird die vordefinierte Einstellung *normal* verwendet, die Rechnung für eine Netzart erfolgt auf sechs Prozessorkernen parallel (*Intel® Xeon® E5-1660 v2* mit 3,70 GHz Grundtaktfrequenz).

Abb. 6.16 zeigt die berechneten Konzentrationsänderungen für die verschiedenen Netztypen. Deutlich zu erkennen ist, dass die Auswertung für das vollständig extrudierte Netz von den anderen abweicht. Alle anderen Netze stimmen für Zeiten > 10 s sehr gut überein und weichen vorher nur geringfügig voneinander ab, so dass diese im Ganzen das gleiche Ergebnis liefern. Da sie alle, siehe Tab. 6.4, eine ähnliche Elementqualität besitzen, die Rechenzeit des einfachen Netzes jedoch deutlich geringer ist, werden die folgenden Rechnungen mit dem einfachen Netz durchgeführt. Eine weitere Folge hieraus ist, dass die Auflösung der Randschicht in diesem Fall nicht notwendig ist.

Das vollständig extrudierte Netz weicht deutlich von den anderen ab, besitzt allerdings die beste Elementqualität der getesteten Netze. Der Grund, weshalb dieses dennoch nicht verwendet wird, soll im folgenden erläutert werden. Die Qualität der

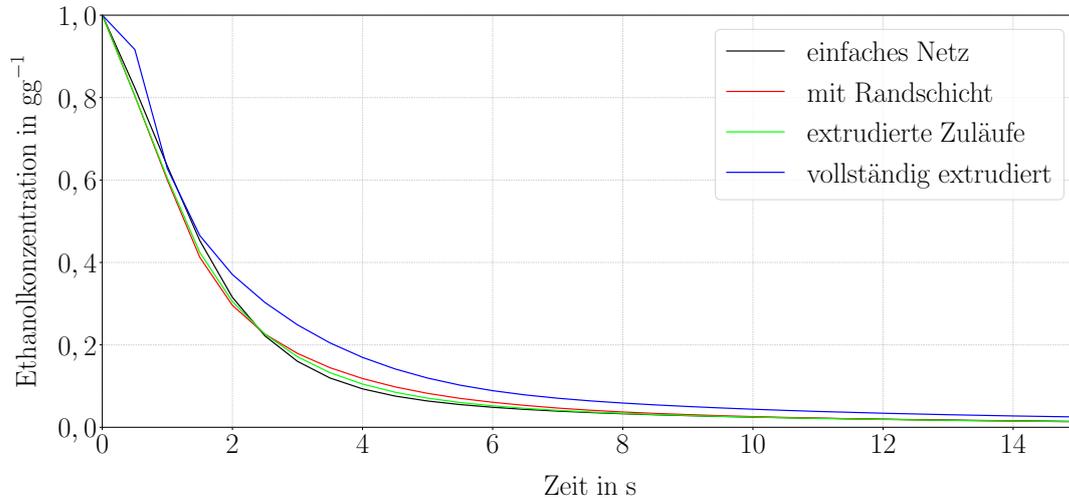


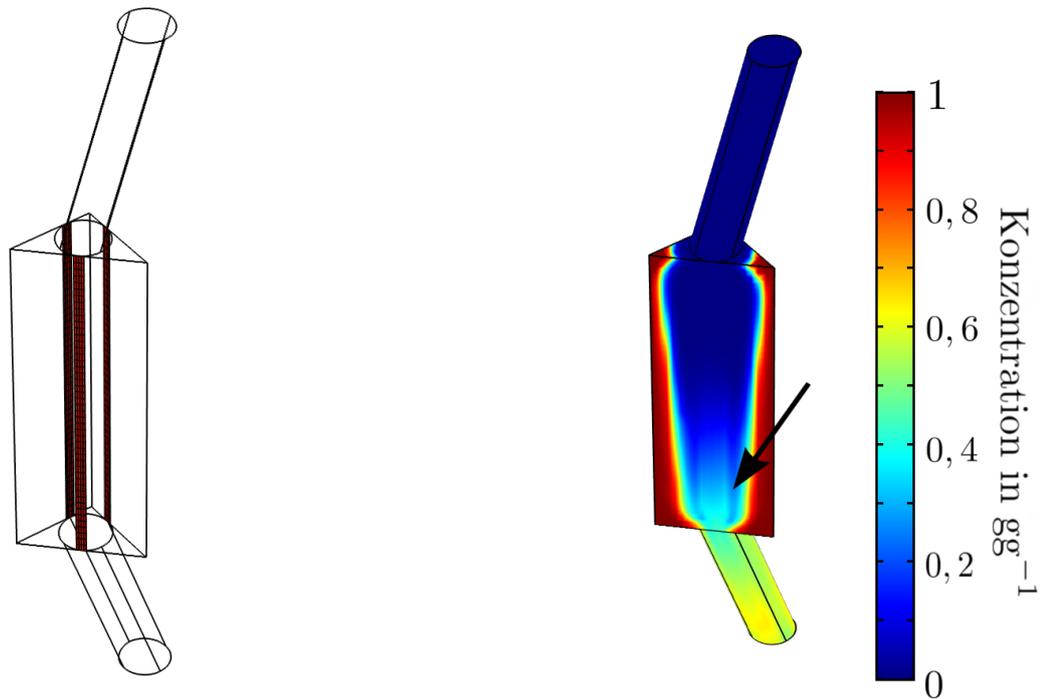
Abb. 6.16: Berechnete Ethanolkonzentration für verschiedene Netze. Abgesehen vom vollständig extrudierten Netz, welches stark abweicht, liefern alle Netze insbesondere für Zeiten ab 10 s das gleiche Ergebnis.

Elemente ist ein Anhaltspunkt darüber, ob ein Netz ausreichend gut die Geometrie beschreibt, allerdings ist sie kein hinreichendes Kriterium für die Richtigkeit der Rechnung.

Durch die Extrusion werden Elemente geringer Qualität, die am Übergang zwischen Zulauf und Prisma zu finden sind, über das gesamte Prisma verteilt. In Abb. 6.17a sind alle Elemente mit einer Qualität $< 0,05$ gezeigt. Im Ganzen weist das extrudierte Netz durch seine regelmäßigen Tetraeder eine hohe Qualität auf, dennoch führt diese gleichmäßige Verteilung der Elemente schlechter Qualität zu Artefakten in der Lösung, wie es in Abb. 6.17b zu sehen ist: Im unteren Bereich des Prismas sieht man deutlich einen hellen Streifen erhöhter Konzentration (gekennzeichnet durch den Pfeil) bedingt durch diese Elemente. Durch dieses Beispiel wird klar, wie wichtig es ist, Simulationen nicht blind zu vertrauen und deren Richtigkeit zu überprüfen.

Studie zur Wahl der Auflösung Bisher wurde gezeigt, dass ein einfaches Netz ausreichend genau für die Berechnung ist. Die miteinander verglichenen Netze sind mit der vordefinierten Elementgröße *normal* erstellt worden, da dies die Standardeinstellung ist. Nun wird ein und dasselbe Netz verwendet, jedoch die Elementgröße variiert, um herauszufinden welche Auflösung tatsächlich notwendig ist. Grund hierfür ist der erhöhte Rechenaufwand bei Verfeinerung des Netzes.

Für alle Simulationen werden immer die vorgefertigten Elementgrößen verwendet. Tab. 6.5 zeigt, welche Werte für maximale und minimale Elementgröße, maximale



(a) Elemente der Qualität $< 0,05$.

(b) Berechnete Lösung für $t = 5$ s.

Abb. 6.17: Elementqualität des extrudierten Netzes sowie das berechnete Konzentrationsprofil für Wasser in gg^{-1} . Der Pfeil kennzeichnet den Bereich erhöhter Konzentration, der ein Artefakt der geringen Netzqualität an dieser Stelle ist.

Element-Wachstumsrate, Krümmungsfaktor sowie die Auflösung schmaler Bereiche die Einstellungen besitzen. Für die Studie zur Wahl der Auflösung wurde das gleiche System verwendet, wie für die Wahl der Netzart, mit dem Unterschied, dass die Studien mit dem selben Netz und unterschiedlicher Elementgröße berechnet wurden. In Abb. 6.18 ist die für jede Auflösung berechnete Ethanolkonzentration innerhalb des Volumenkörpers gegen die Zeit aufgetragen. Elementgrößen kleiner als *fein* werden nicht verwendet, da Comsol selbst vor zu geringer Elementqualität warnt.

Es ist zu erkennen, dass bereits ab der Einstellung *größer* die Ergebnisse identisch sind, die Lösung ist dementsprechend unabhängig vom gewählten Netz. Um dennoch scharfe Illustrationen erzeugen zu können wird die Einstellung *normal* gewählt. In dem Fall, dass nur die Konzentration betrachtet wird ist die Einstellung *grob* völlig ausreichend und spart Rechenzeit. Mit Hilfe dieser beiden Studien zur Netzunabhängigkeit wurde ein Netz gefunden, welches sowohl genau genug die Geometrie widerspiegelt als auch geringe Rechenzeit aufweist.

Name	maximale Größe	minimale Größe	Wachstumsrate	Krümmung	schmale Bereiche
extrem grob	0,748	0,159	1,4	1	0,3
extra grob	0,453	0,113	1,3	0,9	0,4
größer	0,295	0,0907	1,25	0,8	0,5
grob	0,227	0,068	1,2	0,7	0,6
normal	0,152	0,0453	1,15	0,6	0,7
fein	0,12	0,0227	1,13	0,5	0,8
feiner	0,0839	0,00907	1,1	0,4	0,9
extra fein	0,0521	0,0034	1,08	0,3	0,95
extrem fein	0,0295	0,000453	1,05	0,2	1

Tab. 6.5: Hinter den vordefinierten Elementgrößen stecken die hier aufgelisteten Werte für maximale und minimale Elementgröße, maximale Element-Wachstumsrate, Krümmungsfaktor sowie die Auflösung schmaler Bereiche.

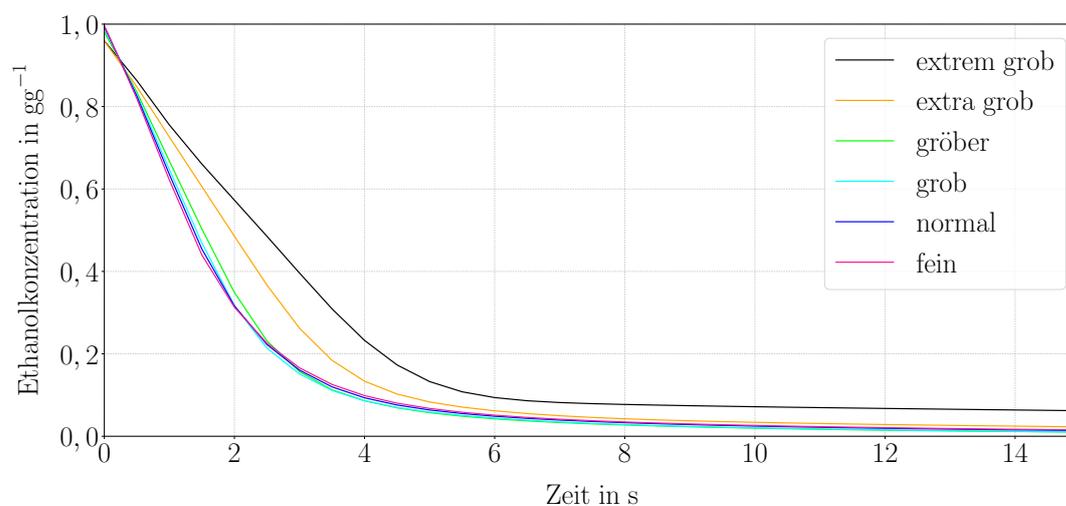


Abb. 6.18: Berechnete Ethanolkonzentration für verschiedene Auflösungen.

6.5 Aktueller Stand des Differentialrefraktometers

Obwohl bereits intensiv Arbeit in die Entwicklung des Differentialrefraktometers investiert wurde, ist dieses noch nicht voll einsatzbereit. Erstens wurden bisher nur binäre Mischungen untersucht und auch die Messmethodik und Auswertung bisher nur für diesen Fall erarbeitet. Zweitens ist auch im binären Fall noch nicht die ge-

wünschte Messgenauigkeit erreicht. Die Bestimmungsmethode der Kontrastfaktoren über die Messung des Brechungsindex mit kommerziellen Geräten ist zum derzeitigen Zeitpunkt immer noch die genauere Variante. Leider blieb im Rahmen dieser Arbeit nicht die Zeit, den Aufbau zur geforderten Genauigkeit weiterzuentwickeln.

Wie aus Abb. 6.18 hervorgeht, ist die Ethanolkonzentration innerhalb des Prismas nach 14s praktisch null. Da es sich im Modell um eine rein lineare Strömung ohne Turbulenz handelt, kann aus dieser Zeit sowie den Simulationsparametern in Tab. 6.3 das für die Spülung benötigte Volumen abgeschätzt werden. Nach den 14s sind in etwa 110 μl in das Prisma geflossen. Da die Simulation nur das Prisma selbst, d.h. ohne Anschlüsse und Zuleitungen, berücksichtigt, ist dieses Volumen nicht direkt auf den Aufbau übertragbar. Es lässt sich jedoch mit diesem Ergebnis das bisherige Vorgehen beim Spülen als mehr als ausreichend verifizieren: In der Regel werden mindestens 3 ml hierfür verwendet. Neben der laminaren Strömung berücksichtigt die Simulation auch die Diffusion der beteiligten Komponenten. Aus diesem Grund können neben dem hier betrachteten durchgehenden Spülen auch diverse (Ficksche-)Diffusionsprozesse analysiert werden.

Die nun bestehende Simulation bildet eine Basis, um zukünftig weitere Untersuchungen am Differentialrefraktometer durchzuführen. Weiterhin kann das hier detailliert beschriebene Vorgehen auf viele andere Fälle übertragen werden und so beispielsweise das Spülen der OBD-Zelle untersucht werden.

7 Zusammenfassung

Das Phänomen der Thermodiffusion, welches die Entstehung von Massenflüssen auf Grund von Temperaturgradienten beschreibt, war Gegenstand dieser Arbeit. Von besonderem Interesse war hier die Untersuchung von stark wechselwirkenden und asymmetrischen Systemen. Die Asymmetrie bezog sich dabei auf die verschiedenen Molekülgrößen.

Zu Beginn wurde eine kurze Einführung in das Gebiet der Nichtgleichgewichtsthermodynamik gegeben und die Theorie des Soret-Effekts erläutert. Daran anschließend wurden die verschiedenen Messaufbauten und -apparaturen bzw. deren Funktionsweise erklärt.

Als Beispiel eines stark wechselwirkenden Systems wurden das DCMIX-3 Projekt betrachtet. Die Komponenten Wasser, Ethanol und Triethylenglycol zeigen eine starke intermolekulare Wechselwirkung in Form von Wasserstoffbrücken. Zunächst wurden für zwei ternäre Proben OBD-Messungen bei einer mittleren Temperatur von 30 °C durchgeführt und die zugehörigen thermischen und solutalen Kontrastfaktoren bestimmt. Parallel hierzu wurden die bei der gleichen Temperatur durchgeführten Mikrogravitationsexperimente an Bord der ISS ausgewertet. Anhand von Monte-Carlo-Simulationen wurde der Einfluss der solutalen Kontrastfaktormatrix auf die Transformation in den Konzentrationsraum diskutiert. Freundlicherweise wurden weitere Vergleichswerte von Ane Errarte und Mounir M. Bou-Ali (Universität Mondragon), welche mit der TGC gemessen wurden, zur Verfügung gestellt. Auf Grund der großen Konditionszahl der solutalen Kontrastfaktormatrix ist ein Vergleich aller drei ternärer Auswertungen inklusive der Fehlerbetrachtung nicht ohne weiteres möglich. Die durch die Monte-Carlo-Simulation aufgespannte Ellipse umfasst jedoch alle Ergebnisse und lässt die Vermutung zu, dass die Abweichungen lediglich durch die Kontrastfaktoren verursacht werden.

Neben den ternären Proben standen auch die drei binären Ränder im Fokus. Diese zeigen, jeder für sich, eine besondere Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit. Hierbei war neben dem temperaturunabhängigen Fixpunkt, welcher bei allen Systemen auftrat, vor allem die Lage der Nullstellen von Interesse. So weist beispielsweise die Kante TEG/Ethanol unter 24 °C keinen Vorzeichenwechsel mehr auf, für höhere Temperaturen kann dieser jedoch beobachtet werden. Die Theorie von K. Morozov [82], gemäß der das monoton fallende Verhalten des Soret-Koeffizienten in Abhängigkeit der Konzentration mit dem Exzessvolumen korrespondiert, konnte anhand von Dichtemessungen untermauert werden.

Darauffolgend sollte vom Verlauf der Nullstellen der Ränder auf die Lage des ternären Punkts, an welchem alle drei Soret-Koeffizienten null sind, geschlossen werden. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Temperatur von 25 °C. Für das Auffinden des Punkts wurden sehr viele OBD-Messungen durchgeführt, bei denen die Amplituden der beiden Diffusionsprozesse bestimmt und miteinander verglichen wurden. Es stellte sich dabei heraus, dass für das DCMIX-3 System die genaue Bestimmung äußerst schwierig ist, da sich in einigen schmalen Bereichen die beiden Amplituden auf Grund ihres entgegengesetzten Vorzeichens aber gleichen Betrags aufheben. Im Rahmen dieser Arbeit konnte deshalb die genaue Position des ternären Nullpunkts nur auf einen Bereich eingegrenzt, jedoch nicht exakt bestimmt werden.

Der letzte große Abschnitt der Arbeit wurde einem stark asymmetrischen System gewidmet. Untersucht wurde dabei eine Kombination aus Fulleren, Tetralin und Toluol, wie sie unter anderem auch im DCMIX-4 Programm Verwendung fand. Zu Beginn des Kapitels wurde ausführlich auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Buckminsterfullerens C₆₀ sowie dessen Herstellung eingegangen. Auf Grund der geringen Konzentration und Löslichkeit von Fulleren in den betrachteten Lösungsmitteln bedarf es einiger Vorüberlegungen zur Probenherstellung. In dieser Arbeit wurde der Weg über Verdünnungsreihen gewählt. Es wurde erläutert, wie die dafür benötigten Stammlösungen und die zu vermessenden Proben hergestellt werden. Weiterhin wurde die Lichtempfindlichkeit des gelösten Fullerenes anhand von spektroskopischen Untersuchungen diskutiert. Dabei wurde klar, dass die Wahl passender Wellenlängen genauso wichtig ist wie der Schutz der Proben vor Umgebungslicht. So kann blaues oder ultraviolettes Licht zu einer irreversiblen Veränderung der Moleküle führen und die Messungen verfälschen.

Bevor ternäre Proben analysiert wurden, standen die sogenannten korrespondierenden Mischungen im Mittelpunkt. Neben der Bestimmung der Kontrastfaktoren wurden auch OBD-Messungen durchgeführt und mit TGC-Daten aus Mondragon verglichen. Als problematisch erwiesen sich hierbei inkonsistente solutale Kontrastfaktoren. Der genaue Grund hierfür konnte nicht herausgefunden werden. Dennoch stimmen die Thermodiffusionskoeffizienten der beiden Messmethoden für das System Fulleren/Toluol im Rahmen des Fehlers überein. Im Gegensatz hierzu ist die Abweichung der Werte für Fulleren/Tetralin sehr groß. Wie durch Ane Errarte und Mounir M. Bou-Ali festgestellt wurde, hat sich innerhalb der TGC-Zelle ein Fulleren-Niederschlag an den Wänden gebildet, so dass diese Werte nur mit großer Vorsicht als Vergleich herangezogen werden dürfen.

Im Anschluss an die korrespondierenden Mischungen wurden die Mikrogravitationsexperimente der ternären Probe an Bord der ISS ausgewertet. Parallel hierzu wurden OBD-Messungen durchgeführt, um einen Vergleich beider Datensätze zu ermöglichen. Es zeigte sich, dass sich nicht nur die Werte betragsmäßig unterscheiden, sondern auch die Vorzeichen der Soret-Koeffizienten. Anhand von Monte-Carlo-Simulationen konnte die Ursache auf die solutalen Kontrastfaktoren eingegrenzt werden.

Um die Genauigkeit der Ergebnisse zu verbessern, wurde eine neue Auswertemethode entwickelt, welche die unterschiedlichen Molekülgrößen ausnutzt. Basierend darauf, dass die Diffusionskoeffizienten ebenfalls verschieden sind, wurde der Diffusionsprozess in zwei Teile aufgeteilt: Eine schnelle Mode, welche die Diffusion der beiden Lösungsmittelmoleküle bei konstantem Fulleren beinhaltet, sowie einer langsamen, in welcher Fulleren relativ zum Lösungsmittelgemisch diffundiert. Aus der Herleitung wurde ersichtlich, dass die Inversion der solutalen Kontrastfaktormatrix nicht nötig ist. Somit wurde die Unsicherheit deutlich reduziert. Durch die Abschätzung des Fulleren-Diffusionskoeffizienten mittels Viskositätsmessungen und die Messung einer korrespondierenden Tetralin/Toluol-Mischung durch OBD konnte die Anwendbarkeit der Zeitskalen-separierten Auswertung, wie sie in dieser Arbeit genannt wurde, verifiziert werden. Nachdem die neue Methode genutzt wurde, um sowohl die SODI- als auch die OBD-Messungen erneut auszuwerten, zeigte sich, dass beide Experimente nun bis auf geringe Abweichungen die gleichen Ergebnisse liefern. In einem letzten Schritt wurde die schnelle Mode mit der korrespondierenden Tetralin/Toluol-Mischung verglichen. Wie sich herausstellte haben die beiden zugehörigen Soret-Koeffizienten den gleichen Wert. Somit wurde dies als weiteres Indiz der Korrektheit der Theorie gewertet.

Im letzten großen Abschnitt der Arbeit wurde der Aufbau und Funktionsweise des neu entwickelte Differentialrefraktometer erläutert. Wie gezeigt wurde, beeinflussen Messungenauigkeiten der solutalen Kontrastfaktoren, welche unter anderem für die Transformation vom Brechungsindex- in den Konzentrationsraum verwendet werden, stark die Auswertung von ternären Messungen. Die bisherige Methode, welche auf der Messung der Brechungsindizes verschiedener Zusammensetzungen beruht, sollte durch das Differentialrefraktometer abgelöst werden. Der große Unterschied zur älteren Methode ist die direkte Messung der Kontrastfaktoren im Gegensatz zur indirekten Bestimmung, die auf der Ableitung der angepassten Brechungsindexwerte beruht.

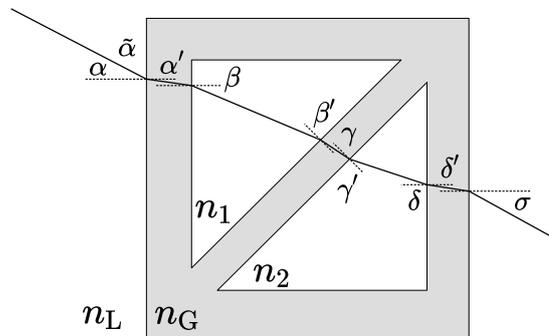
Einer der Vorteile des Refraktometers ist, dass das Herzstück des Aufbaus, die Prismenzelle, für die Reinigung nicht ausgebaut werden muss. Umso wichtiger ist es, die Reinigung der Zelle, die durch Spülung erfolgt, genau zu charakterisieren. Aus diesem Grund wurde eine CFD-Simulation aufgesetzt. Nach den Erläuterungen zur Simulationserstellung und diversen Untersuchungen zum verwendeten Netz, wurden erste Schlüsse aus den Ergebnissen gezogen. Basierend auf dieser Simulation können zukünftig auch andere Geometrien, wie zum Beispiel die OBD-Zellen, untersucht und diese hinsichtlich ihrer Handhabung verbessert werden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungen und Messungen können auch zukünftig weitergeführt werden. Anhand der ternären DCMIX-3 Proben wurde wieder einmal klar, wie wichtig die genaue Kenntnis der solutalen Kontrastfaktoren ist. Das Differentialrefraktometer wurde hier entwickelt und sollte in der Zukunft weiterentwickelt werden, so dass insbesondere ternäre Kontrastfaktoren mit höherer

Genauigkeit vermessen werden können, als es gegenwärtig möglich ist. Weiterhin kann die Erforschung des Vorzeichenwechsels in ebendiesem System weiter forciert werden. Bisher konnten keine genauen Zusammenhänge zwischen den intermolekularen Wechselwirkungen und dem Vorzeichen des Soret-Koeffizienten gefunden werden. Ähnliches gilt für die genaue Lage des ternären Nullpunkts.

Die asymmetrischen Mischungen werden auch weiterhin Gegenstand der Forschung bleiben. So gilt es zu prüfen, inwiefern die Auswertung durch Zeitskalen-Separation auch für andere Systeme, z.B. mit einem Polymer, Gültigkeit besitzt. Aber auch die hier betrachtete Mischung aus Fulleren, Tetralin und Toluol wird als Beispielsystem weiter untersucht werden.

A Winkelberechnung des Differential-Refraktometers



Für die einzelnen Grenzflächen gelten nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} n_L \sin \alpha &= n_G \sin \alpha' \\ n_G \sin \alpha' &= n_1 \sin \beta \\ n_1 \sin \beta' &= n_G \sin \gamma \\ n_G \sin \gamma &= n_2 \sin \gamma' \\ n_2 \sin \delta &= n_G \sin \delta' \\ n_G \sin \delta' &= n_L \sin \sigma \end{aligned}$$

Diese können zu drei Gleichungen zusammengefasst werden, so dass der Brechungsindex des Glases n_G nicht mehr auftritt:

$$n_L \sin \alpha = n_1 \sin \beta \tag{A.1}$$

$$n_1 \sin \beta' = n_2 \sin \gamma' \tag{A.2}$$

$$n_2 \sin \delta = n_L \sin \sigma \tag{A.3}$$

Abhängig vom Hilfswinkel $\tilde{\alpha} \in]0; \pi[$ muss für die Berechnung des Winkels β' aus β die Fallunterscheidung

$$\beta' = \begin{cases} \frac{\pi}{4} - \beta, & \text{wenn } \tilde{\alpha} < \frac{\pi}{2} \\ \frac{\pi}{4} + \beta, & \text{wenn } \tilde{\alpha} > \frac{\pi}{2} \\ \frac{\pi}{4}, & \text{wenn } \tilde{\alpha} = \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{(A.4a)} \\ \text{(A.4b)} \\ \text{(A.4c)} \end{array}$$

sowie im zweiten Prisma in Abhängigkeit von γ' für δ aus γ' die Unterscheidung

$$\delta = \begin{cases} \frac{\pi}{4} - \gamma', & \text{wenn } \gamma' < \frac{\pi}{4} \\ \gamma' - \frac{\pi}{4}, & \text{wenn } \gamma' > \frac{\pi}{4} \\ \frac{\pi}{4}, & \text{wenn } \gamma' = \frac{\pi}{4} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{(A.5a)} \\ \text{(A.5b)} \\ \text{(A.5c)} \end{array}$$

berücksichtigt werden.

Sowohl der Grund, dass im Aufbau ein kleiner Einfallswinkel α nahe des senkrechten Einfalls gewählt wird, als auch die Tatsache, dass die Brechungsindizes der üblichen Flüssigkeiten im Bereich $n = 1 \dots 1,6$ liegen wird die Fallunterscheidung für den Winkel δ ab hier nicht weiter betrachtet und stattdessen nur Gl. (A.5a) verwendet.

Aus Gl. (A.3) folgt durch Einsetzen von Gl. (A.2) in Gl. (A.5a)

$$\sin \sigma = \frac{n_2}{n_L} \sin \delta = \frac{n_2}{n_L} \sin \left(\frac{\pi}{4} - \gamma' \right) = \frac{n_2}{n_L} \sin \left(\frac{\pi}{4} - \arcsin \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \beta' \right) \right) .$$

Die beiden Fälle aus Gl. (A.4a) und Gl. (A.4b) werden zusammengefasst. Zusammen mit Gl. (A.1), Gl. (A.2) und Gl. (A.3) ergibt sich

$$\sin \sigma = \frac{n_2}{n_L} \sin \left(\frac{\pi}{4} - \arcsin \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \left(\frac{\pi}{4} \mp \arcsin \left(\frac{n_L}{n_1} \sin \alpha \right) \right) \right) \right) . \quad \text{(A.6)}$$

Der rot markierte Text kann unter Verwendung des Additionstheorems $\sin(\alpha \pm \beta) = \sin \alpha \cos \beta \pm \cos \alpha \sin \beta$ umgeschrieben werden zu

$$\sin \frac{\pi}{4} \cdot \cos \left(\arcsin \left(\frac{n_L}{n_1} \sin \alpha \right) \right) \mp \cos \frac{\pi}{4} \cdot \sin \left(\arcsin \left(\frac{n_L}{n_1} \sin \alpha \right) \right) .$$

Mit der Beziehung $\cos(\arcsin(x)) = \sqrt{1 - x^2}$ vereinfacht sich der Ausdruck und man erhält

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{n_L^2}{n_1^2} \sin^2 \alpha} \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{n_L}{n_1} \sin \alpha . \quad \text{(A.7)}$$

Damit ergibt sich nach dem Einsetzen von Gl. (A.7) in Gl. (A.6)

$$\sin \sigma = \frac{n_2}{n_L} \sin \left(\frac{\pi}{4} - \arcsin \left(\frac{n_1}{n_2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{n_L^2}{n_1^2} \sin^2 \alpha} \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{n_L}{n_1} \sin \alpha \right) \right) \right)$$

woraus durch Kürzen von n_1 die Arbeitsgleichung des Differentialrefraktometers resultiert:

$$\sin \sigma = \frac{n_2}{n_L} \sin \left(\frac{\pi}{4} - \arcsin \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{n_1^2}{n_2^2} - \frac{n_L^2}{n_2^2} \sin^2 \alpha} \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{n_L}{n_2} \sin \alpha \right) \right) \quad (\text{A.8})$$

B Messwerte und Anpassungsparameter

B.1 Dichte, Schallgeschwindigkeit, Viskosität

Wasser/Ethanol/Triethylenglycol

θ in °C	Dichte in g mm^{-3}	Schallgeschwindigkeit in m s^{-1}	dynamische Viskosität in mPa s
5	0,946388	1386,5	$6,4449 \pm 0,0006$
10	0,942321	1370,6	$5,514 \pm 0,001$
15	0,938243	1354,9	$4,757 \pm 0,002$
20	0,934155	1339,3	$4,135 \pm 0,001$
25	0,930054	1323,7	$3,6214 \pm 0,0005$
30	0,925925	1307,8	$3,1931 \pm 0,0003$
35	0,921785	1292,3	$2,835 \pm 0,001$

Tab. B.1: Dichte und Schallgeschwindigkeitsmessung (*DSA 5000 M* von *Anton Paar*) sowie Viskositätsmessung (*Automated Micro Viscometer AMVn* von *Anton Paar*) für eine TEG/ETH-Mischung mit einer Konzentration von $c_{\text{TEG}} = 0,50004 \text{ g g}^{-1}$. Laut Hersteller liegt die Genauigkeit der Dichtemessung bei $7 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$ und die Reproduzierbarkeit der Schallgeschwindigkeit bei $0,5 \text{ m s}^{-1}$.

B Messwerte und Anpassungsparameter

θ in °C	Dichte in g mm^{-3}	Schallgeschwindigkeit in m s^{-1}	dynamische Viskosität in mPa s
5	0,914436	1344,7	$4,4083 \pm 0,0007$
10	0,910336	1328,7	$3,842 \pm 0,001$
15	0,906220	1312,6	$3,367 \pm 0,002$
20	0,902094	1296,8	$2,9703 \pm 0,0007$
25	0,897954	1281,0	$2,6323 \pm 0,0008$
30	0,893780	1264,8	$2,3449 \pm 0,0006$
35	0,889593	1249,0	$2,0989 \pm 0,0006$

Tab. B.2: Dichte und Schallgeschwindigkeitsmessung (*DSA 5000 M* von *Anton Paar*) sowie Viskositätsmessung (*Automated Micro Viscometer AMVn* von *Anton Paar*) für eine TEG/ETH-Mischung mit einer Konzentration von $c_{\text{TEG}} = 0,39851 \text{ g g}^{-1}$. Laut Hersteller liegt die Genauigkeit der Dichtemessung bei $7 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$ und die Reproduzierbarkeit der Schallgeschwindigkeit bei $0,5 \text{ m s}^{-1}$.

θ in °C	Dichte in g mm^{-3}	Schallgeschwindigkeit in m s^{-1}	dynamische Viskosität in mPa s
5	0,884047	1306,7	$3,2531 \pm 0,0006$
10	0,879912	1290,3	$2,8707 \pm 0,0001$
15	0,875764	1274,0	$2,5457 \pm 0,0006$
20	0,871599	1257,9	$2,2682 \pm 0,0006$
25	0,867405	1241,3	$2,0290 \pm 0,0005$
30	0,863200	1225,2	$1,8222 \pm 0,0003$
35	0,858970	1209,2	$1,6426 \pm 0,0003$

Tab. B.3: Dichte und Schallgeschwindigkeitsmessung (*DSA 5000 M* von *Anton Paar*) sowie Viskositätsmessung (*Automated Micro Viscometer AMVn* von *Anton Paar*) für eine TEG/ETH-Mischung mit einer Konzentration von $c_{\text{TEG}} = 0,29972 \text{ g g}^{-1}$. Laut Hersteller liegt die Genauigkeit der Dichtemessung bei $7 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$ und die Reproduzierbarkeit der Schallgeschwindigkeit bei $0,5 \text{ m s}^{-1}$.

B.2 Brechungsindex

Wasser/Ethanol/Triethylenglycol

$c(\text{H}_2\text{O})$	$c(\text{Eth})$	$c(\text{TEG})$	406 nm	633 nm	670 nm	935 nm
0,30115	0,36297	0,33589	1,39914	1,38672	1,38576	1,38202
0,30244	0,33506	0,36249	1,40135	1,38887	1,38792	1,38416
0,30954	0,31008	0,38038	1,40274	1,39034	1,38937	1,38561
0,31218	0,35368	0,33414	1,39874	1,38634	1,38538	1,38166
0,31276	0,33484	0,35240	1,40030	1,38781	1,38687	1,38310
0,32229	0,34445	0,33326	1,39870	1,38624	1,38529	1,38156
0,32243	0,32730	0,35027	1,40001	1,38755	1,38658	1,38283
0,32373	0,33389	0,34238	1,39921	1,38688	1,38594	1,38219
0,33065	0,35292	0,31643	1,39695	1,38459	1,38365	1,37992
0,33099	0,36281	0,30619	1,39624	1,38386	1,38288	1,37915
0,33117	0,31185	0,35698	1,40028	1,38789	1,38697	1,38322
0,33193	0,30551	0,36256	1,40094	1,38845	1,38750	1,38374
0,33228	0,34442	0,32330	1,39741	1,38511	1,38418	1,38046
0,33322	0,33357	0,33321	1,39855	1,38617	1,38520	1,38135
0,33404	0,32362	0,34234	1,39908	1,38662	1,38567	1,38195
0,33577	0,31721	0,34703	1,39943	1,38701	1,38606	1,38231
0,34036	0,32163	0,33802	1,39876	1,38627	1,38532	1,38156
0,34331	0,33242	0,32427	1,39741	1,38504	1,38409	1,38036
0,34356	0,34406	0,31237	1,39645	1,38436	1,38353	1,37991
0,35065	0,33445	0,31490	1,39654	1,38412	1,38318	1,37949
0,35107	0,31193	0,33700	1,39835	1,38607	1,38507	1,38127
0,36206	0,33344	0,30450	1,39552	1,38316	1,38218	1,37845
0,36228	0,30514	0,33259	1,39772	1,38539	1,38444	1,38066

Tab. B.4: Brechungsindexwerte um die zentrale Zusammensetzung Wasser/Ethanol/TEG 0,33/0,33/0,33 (Zelle 2 des DCMIX-3 Experiments) für eine Temperatur von 30 °C. Die Proben wurden mit dem Abbemat Refraktometer vermessen und alle Wellenlängen mit Hilfe der Sellmeier-Gleichung interpoliert. Anschließend wurden für die gesuchten Wellenlängen die Brechungsindizes berechnet. Die Konzentrationen sind in g g^{-1} angegeben. Der Fehler des Brechungsindex beträgt $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ RIU.

$c(\text{H}_2\text{O})$	$c(\text{Eth})$	$c(\text{TEG})$	406 nm	633 nm	670 nm	935 nm
0,22840	0,62006	0,15153	1,38368	1,37341	1,37157	1,36741
0,22911	0,59815	0,17274	1,38539	1,37352	1,37263	1,36917
0,23136	0,57988	0,18876	1,38675	1,37496	1,37408	1,37062
0,23761	0,59927	0,16312	1,38459	1,37283	1,37194	1,36847
0,23842	0,59020	0,17138	1,38528	1,37343	1,37253	1,36895
0,23970	0,61021	0,15009	1,38357	1,37178	1,37086	1,36730
0,24484	0,60029	0,15487	1,38395	1,37213	1,37127	1,36781
0,24500	0,60445	0,15055	1,38359	1,37181	1,37089	1,36732
0,24665	0,59014	0,16322	1,38459	1,37281	1,37194	1,36848
0,24781	0,60717	0,14502	1,38315	1,37123	1,37032	1,36674
0,24922	0,61716	0,13362	1,38220	1,37041	1,36955	1,36609
0,24966	0,59089	0,15945	1,38430	1,37253	1,37164	1,36809
0,25029	0,60251	0,14720	1,38330	1,37153	1,37063	1,36708
0,25134	0,58232	0,16634	1,38485	1,37295	1,37204	1,36845
0,25188	0,61547	0,13264	1,38216	1,37039	1,36948	1,36592
0,25536	0,60330	0,14134	1,38281	1,37100	1,37013	1,36665
0,25581	0,59718	0,14701	1,38325	1,37148	1,37061	1,36714
0,25831	0,59956	0,14213	1,38281	1,37106	1,37018	1,36668
0,25958	0,58987	0,15055	1,38356	1,37185	1,37096	1,36742
0,26186	0,61654	0,12159	1,38119	1,36942	1,36856	1,36511
0,26289	0,58803	0,14908	1,38337	1,37155	1,37068	1,36720
0,26781	0,59881	0,13338	1,38212	1,37030	1,36941	1,36585
0,26926	0,57846	0,15228	1,38362	1,37181	1,37094	1,36746
0,27232	0,61839	0,10930	1,38015	1,36846	1,36756	1,36403

Tab. B.5: Brechungsindexwerte um die zentrale Zusammensetzung Wasser/Ethanol/TEG 0,25/0,60/0,15 (Zelle 3 des DCMIX-3 Experiments) für eine Temperatur von 30 °C. Die Proben wurden mit dem Abbemat Refraktometer vermessen und alle Wellenlängen mit Hilfe der Sellmeier-Gleichung interpoliert. Anschließend wurden für die gesuchten Wellenlängen die Brechungsindizes berechnet. Die Konzentrationen sind in g g^{-1} angegeben. Der Fehler des Brechungsindex beträgt $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ RIU.

$c(\text{TEG})$ in g g^{-1}	$c(\text{Wasser})$ in g g^{-1}	θ in $^{\circ}\text{C}$	405,8 nm	632,8 nm
0,0	1,0	10	1,34387	1,33288
0,0	1,0	15	1,34352	1,33260
0,0	1,0	20	1,34300	1,33218
0,0	1,0	25	1,34260	1,33174
0,0	1,0	30	1,34193	1,33144
0,0	1,0	35	1,34137	1,33054
0,1	0,9	10	1,35635	1,34501
0,1	0,9	15	1,35583	1,34456
0,1	0,9	20	1,35535	1,34408
0,1	0,9	25	1,35466	1,34346
0,1	0,9	30	1,35404	1,34290
0,1	0,9	35	1,35333	1,34224
0,2	0,8	10	1,36938	1,35767
0,2	0,8	15	1,36875	1,35708
0,2	0,8	20	1,36804	1,35641
0,2	0,8	25	1,36728	1,35568
0,2	0,8	30	1,36646	1,35490
0,2	0,8	35	1,36561	1,35417
0,3	0,7	10	1,38295	1,37097
0,3	0,7	15	1,38220	1,37022
0,3	0,7	20	1,38134	1,36939
0,3	0,7	25	1,38042	1,36851
0,3	0,7	30	1,37945	1,36768
0,3	0,7	35	1,37846	1,36680
0,4	0,6	10	1,39683	1,38451
0,4	0,6	15	1,39589	1,38360
0,4	0,6	20	1,39482	1,38256
0,4	0,6	25	1,39380	1,38153
0,4	0,6	30	1,39268	1,38050
0,4	0,6	35	1,39152	1,37962
0,5	0,5	10	1,41081	1,39817
0,5	0,5	15	1,40969	1,39704
0,5	0,5	20	1,40844	1,39584
0,5	0,5	25	1,40725	1,39466
0,5	0,5	30	1,40602	1,39342
0,5	0,5	35	1,40462	1,39247

B Messwerte und Anpassungsparameter

0,6	0,4	10	1,42466	1,41166
0,6	0,4	15	1,42337	1,41035
0,6	0,4	20	1,42202	1,40903
0,6	0,4	25	1,42065	1,40769
0,6	0,4	30	1,41928	1,40631
0,6	0,4	35	1,41785	1,40494
0,7	0,3	10	1,43810	1,42461
0,7	0,3	15	1,43664	1,42320
0,7	0,3	20	1,43513	1,42177
0,7	0,3	25	1,43364	1,42030
0,7	0,3	30	1,43217	1,41884
0,7	0,3	35	1,43069	1,41736
0,8	0,2	10	1,45053	1,43669
0,8	0,2	15	1,44897	1,43517
0,8	0,2	20	1,44741	1,43362
0,8	0,2	25	1,44587	1,43209
0,8	0,2	30	1,44432	1,43056
0,8	0,2	35	1,44277	1,42903
0,9	0,1	10	1,46216	1,44785
0,9	0,1	15	1,46053	1,44628
0,9	0,1	20	1,45893	1,44469
0,9	0,1	25	1,45729	1,44310
0,9	0,1	30	1,45571	1,44153
0,9	0,1	35	1,45409	1,43994
1,0	0,0	10	1,47340	1,45865
1,0	0,0	15	1,47175	1,45702
1,0	0,0	20	1,47003	1,45537
1,0	0,0	25	1,46826	1,45398
1,0	0,0	30	1,46671	1,45209
1,0	0,0	35	1,46503	1,45044

Tab. B.6: Brechungsindexwerte von TEG/Wasser für verschiedene Temperaturen. Die Interpolation der gemessenen Werte erfolgt über die Sellmeier-Gleichung, anschließend wurde die hier gezeigten Werte für die beiden Wellenlängen berechnet. Der Fehler des Brechungsindex beträgt $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ RIU.

$c(\text{TEG})$ in g g^{-1}	$c(\text{Ethanol})$ in g g^{-1}	θ in $^{\circ}\text{C}$	405,8 nm	632,8 nm
0,00	1,00	15	1,37427	1,36254
0,00	1,00	20	1,37214	1,36183
0,00	1,00	25	1,37002	1,35551
0,00	1,00	30	1,36795	1,35636
0,05	0,95	15	1,37812	1,36631
0,05	0,95	20	1,37602	1,36428
0,05	0,95	25	1,37402	1,36228
0,05	0,95	30	1,37208	1,36035
0,10	0,90	15	1,38213	1,37022
0,10	0,90	20	1,38009	1,36823
0,10	0,90	25	1,37800	1,36619
0,10	0,90	30	1,37609	1,36422
0,15	0,85	15	1,38622	1,37423
0,15	0,85	20	1,38418	1,37234
0,15	0,85	25	1,38217	1,37025
0,15	0,85	30	1,38068	1,36864
0,20	0,80	15	1,39051	1,37830
0,20	0,80	20	1,38845	1,37636
0,20	0,80	25	1,38639	1,37452
0,20	0,80	30	1,38473	1,37250
0,25	0,75	15	1,39468	1,38239
0,25	0,75	20	1,39270	1,38061
0,25	0,75	25	1,39076	1,37862
0,25	0,75	30	1,38932	1,37691
0,30	0,70	15	1,39923	1,38672
0,30	0,70	20	1,39727	1,38500
0,30	0,70	25	1,39541	1,38285
0,30	0,70	30	1,39362	1,38099
0,35	0,65	15	1,40361	1,39108
0,35	0,65	20	1,40167	1,38912
0,35	0,65	25	1,39984	1,38728
0,35	0,65	30	1,39820	1,38562
0,40	0,60	15	1,40822	1,39578
0,40	0,60	20	1,40649	1,39381
0,40	0,60	25	1,40444	1,39183
0,40	0,60	30	1,40251	1,38998

B Messwerte und Anpassungsparameter

0,45	0,55	15	1,41296	1,40011
0,45	0,55	20	1,41106	1,39863
0,45	0,55	25	1,40923	1,39671
0,45	0,55	30	1,40731	1,39480
0,50	0,50	15	1,41817	1,40498
0,50	0,50	20	1,41614	1,40345
0,50	0,50	25	1,41443	1,40109
0,50	0,50	30	1,41248	1,39945
0,55	0,45	15	1,42270	1,40973
0,55	0,45	20	1,42099	1,40785
0,55	0,45	25	1,41900	1,40599
0,55	0,45	30	1,41732	1,40431
0,60	0,40	15	1,42772	1,41155
0,60	0,40	20	1,42582	1,41252
0,60	0,40	25	1,42384	1,40876
0,60	0,40	30	1,42207	1,40896
0,70	0,30	15	1,43780	1,42157
0,70	0,30	20	1,43602	1,42249
0,70	0,30	25	1,43420	1,42077
0,70	0,30	30	1,43262	1,41902
0,80	0,20	15	1,44921	1,43475
0,80	0,20	20	1,44685	1,43321
0,80	0,20	25	1,44540	1,42700
0,80	0,20	30	1,44373	1,42965
0,90	0,10	15	1,46013	1,44645
0,90	0,10	20	1,45842	1,44534
0,90	0,10	25	1,45669	1,44239
0,90	0,10	30	1,45491	1,44004
1,00	0,00	15	1,47183	1,45703
1,00	0,00	20	1,47015	1,45539
1,00	0,00	25	1,46848	1,45768
1,00	0,00	30	1,46680	1,45210

Tab. B.7: Brechungsindexwerte von TEG/Ethanol für verschiedene Temperaturen. Die Interpolation der gemessenen Werte erfolgt über die Sellmeier-Gleichung, anschließend wurde die hier gezeigten Werte für die beiden Wellenlängen berechnet. Der Fehler des Brechungsindex beträgt $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ RIU.

Tetralin/Toluol/Fulleren

$c(\text{Toluol})$ in g g^{-1}	$c(\text{Fulleren})$ in g g^{-1}	θ in $^{\circ}\text{C}$	632,8 nm
1,00000	0,00000	20	1,49419
1,00000	0,00000	25	1,49133
1,00000	0,00000	30	1,48893
1,00000	0,00000	35	1,48581
0,99975	0,00025	20	1,49443
0,99975	0,00025	25	1,49159
0,99975	0,00025	30	1,48855
0,99975	0,00025	35	1,48578
0,99950	0,00050	20	1,49391
0,99950	0,00050	25	1,49147
0,99950	0,00050	30	1,48861
0,99950	0,00050	35	1,48472
0,99925	0,00075	20	1,49458
0,99925	0,00075	25	1,49173
0,99925	0,00075	30	1,48869
0,99925	0,00075	35	1,48583
0,99900	0,00100	20	1,49446
0,99900	0,00100	25	1,49180
0,99900	0,00100	30	1,48876
0,99900	0,00100	35	1,48610
0,99876	0,00124	20	1,49471
0,99876	0,00124	25	1,49167
0,99876	0,00124	30	1,48879
0,99876	0,00124	35	1,48617
0,99853	0,00147	20	1,49478
0,99853	0,00147	25	1,49174
0,99853	0,00147	30	1,48890
0,99853	0,00147	35	1,48624
0,99827	0,00173	20	1,49464
0,99827	0,00173	25	1,49182
0,99827	0,00173	30	1,48897
0,99827	0,00173	35	1,48632

B Messwerte und Anpassungsparameter

0,99800	0,00200	20	1,49497
0,99800	0,00200	25	1,49189
0,99800	0,00200	30	1,48903
0,99800	0,00200	35	1,48638

Tab. B.8: Brechungsindexwerte der korrespondierenden Mischung Toluol/C60 für verschiedene Temperaturen. Der Fehler des Brechungsindex beträgt $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ RIU.

$c(\text{Tetralin})$ in g g^{-1}	$c(\text{Fulleren})$ in g g^{-1}	θ in $^{\circ}\text{C}$	632,8 nm
1,00000	0,00000	20	1,53845
1,00000	0,00000	25	1,53612
1,00000	0,00000	30	1,53356
1,00000	0,00000	35	1,53119
0,99975	0,00025	20	1,53836
0,99975	0,00025	25	1,53621
0,99975	0,00025	30	1,53384
0,99975	0,00025	35	1,53177
0,99950	0,00050	20	1,53927
0,99950	0,00050	25	1,53609
0,99950	0,00050	30	1,53363
0,99950	0,00050	35	1,53125
0,99925	0,00075	20	1,53957
0,99925	0,00075	25	1,53598
0,99925	0,00075	30	1,53406
0,99925	0,00075	35	1,53236
0,99900	0,00100	20	1,53889
0,99900	0,00100	25	1,53660
0,99900	0,00100	30	1,53415
0,99900	0,00100	35	1,53196
0,99875	0,00125	20	1,53899
0,99875	0,00125	25	1,53660
0,99875	0,00125	30	1,53406
0,99875	0,00125	35	1,53111
0,99850	0,00150	20	1,53903
0,99850	0,00150	25	1,53647
0,99850	0,00150	30	1,53437
0,99850	0,00150	35	1,53001
0,99826	0,00174	20	1,53831
0,99826	0,00174	25	1,53661
0,99826	0,00174	30	1,53431
0,99826	0,00174	35	1,53166
0,99800	0,00200	20	1,53907
0,99800	0,00200	25	1,53686
0,99800	0,00200	30	1,53458
0,99800	0,00200	35	1,53201

Tab. B.9: Brechungsindexwerte der korrespondierenden Mischung THN/C60 für verschiedene Temperaturen. Der Fehler des Brechungsindex beträgt $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ RIU.

B Messwerte und Anpassungsparameter

c (Tetralin) in g g^{-1}	c (Fulleren) in g g^{-1}	θ in $^{\circ}\text{C}$	632,8 nm
0,49885	0,50115	20	1,51579
0,49885	0,50115	25	1,51315
0,49885	0,50115	30	1,51056
0,49885	0,50115	35	1,50779
0,52483	0,47517	20	1,51685
0,52483	0,47517	25	1,51406
0,52483	0,47517	30	1,51146
0,52483	0,47517	35	1,50897
0,54922	0,45078	20	1,51848
0,54922	0,45078	25	1,51555
0,54922	0,45078	30	1,51285
0,54922	0,45078	35	1,51030
0,57512	0,42488	20	1,51887
0,57512	0,42488	25	1,51685
0,57512	0,42488	30	1,51400
0,57512	0,42488	35	1,51145
0,59908	0,40092	20	1,52015
0,59908	0,40092	25	1,51764
0,59908	0,40092	30	1,51512
0,59908	0,40092	35	1,51261
0,62412	0,37588	20	1,52109
0,62412	0,37588	25	1,51877
0,62412	0,37588	30	1,51610
0,62412	0,37588	35	1,51375
0,64856	0,35144	20	1,52238
0,64856	0,35144	25	1,51989
0,64856	0,35144	30	1,51727
0,64856	0,35144	35	1,51487
0,66774	0,33226	20	1,52317
0,66774	0,33226	25	1,52073
0,66774	0,33226	30	1,51899
0,66774	0,33226	35	1,51485
0,69816	0,30184	20	1,52439
0,69816	0,30184	25	1,52193
0,69816	0,30184	30	1,51944
0,69816	0,30184	35	1,51696

Tab. B.10: Brechungsindexwerte der korrespondierenden Mischung THN/Toluol für verschiedene Temperaturen. Der Fehler des Brechungsindex beträgt $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ RIU.

20 °C			
Wellenlänge in nm	n_0	n_1	n_2
532,0	1,50088	0,36086	0,04443
632,8	1,49363	0,33991	0,04445
670,0	1,49151	0,33718	0,04447
935,0	1,48347	0,34416	0,04450

25 °C			
wavelength in nm	n_0	n_1	n_2
532,0	1,49783	0,36370	0,04522
632,8	1,49061	0,34277	0,04522
670,0	1,48852	0,33883	0,04519
935,0	1,48048	0,34794	0,04525

30 °C			
Wellenlänge in nm	n_0	n_1	n_2
532,0	1,49480	0,36079	0,04599
632,8	1,48761	0,34350	0,04595
670,0	1,48548	0,34015	0,04600
935,0	1,47749	0,35079	0,04598

35 °C			
Wellenlänge in nm	n_0	n_1	n_2
532,0	1,49176	0,36515	0,04676
632,8	1,48457	0,34695	0,04674
670,0	1,48250	0,34332	0,04670
935,0	1,47450	0,34910	0,04673

Tab. B.11: Messwerte entlang der binären Kante THN/Toluol sowie entlang der Halbgeraden mit konstantem Lösungsmittelverhältnis und variierter Fulleren-Konzentration werden mit Hilfe einer Ebene der Form $n(c_1, c_2) = n_0 + n_1c_1 + n_2c_2$ beschrieben, wobei $c_1 = \text{Fulleren}$ und $c_2 = \text{Tetralin}$ ist. Daraus lassen sich die Einträge der Kontrastfaktormatrix für das System Tetralin, Fulleren, Toluol für die DCMIX-4 Zusammensetzung von 0,6/0,0007/0,3993 bestimmen.

B.3 Diffusionskoeffizienten

Wasser/Ethanol/Triethylenglycol

$c(\text{TEG})$ in g g^{-1}	D in $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$						
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
0,05	4,61	5,89	5,92	7,16	7,61	8,90	
0,3	3,39	4,07	4,73	5,24	6,15	6,98	7,78
0,5	2,26	2,72	3,25	3,84	4,53	5,21	6,00
0,7		1,37	1,91	2,35	2,85	3,35	4,05
0,9		0,93	1,24	1,56	1,94	2,37	

Tab. B.12: Diffusionskoeffizienten von TEG/Wasser. Sie gehen als Anpassungsparameter aus OBD-Messungen hervor. Als Fehler sind 4% des Fehlers heranzuziehen.

$c(\text{TEG})$ in g g^{-1}	D in $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$				
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
0,1		4,20			
0,2		4,65		4,87	5,35
0,3	2,60	3,17	3,68	4,14	4,63
0,5	1,64	1,97	2,52	3,08	3,41
0,7	1,31	1,52	1,84	1,96	2,45
0,9		0,81	0,99	1,24	1,33

Tab. B.13: Diffusionskoeffizienten von TEG/Ethanol. Sie gehen als Anpassungsparameter aus OBD-Messungen hervor. Die Werte bei $0,3 \text{ g g}^{-1}$, $0,5 \text{ g g}^{-1}$ und $0,7 \text{ g g}^{-1}$ wurden von Pascal Möckel gemessen. Als Fehler sind 4% des Fehlers heranzuziehen.

Tetralin/Toluol/Fulleren

θ in °C	C60/THN in $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	C60/Tol
20	2,54	9,53
25	2,80	9,978
30	3,16	11,09
35	3,54	11,65

Tab. B.14: Die Diffusionskoeffizienten von Fulleren/Tetralin (0,9988/0,0012) und Fulleren/Toluol (0,9982/0,0018) werden aus den zugehörigen OBD-Messungen als Anpassungsparameter bestimmt. Als Fehler sind 4% des Fehlers heranzuziehen.

θ in °C	D_1 in $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	D_2
20	10,78	3,29
25	12,13	3,96
30	13,01	4,12
35	14,28	4,67

Tab. B.15: Die Diffusionskoeffizienten der DCMIX-4 Probe gehen als Anpassungsparameter aus OBD-Messungen hervor. Für die Messung werden Laser der Wellenlänge 532,0 nm sowie 632,8 nm verwendet. Als Fehler sind 4% des Fehlers heranzuziehen.

θ in °C	Run Nr.	D_1 in $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	D_2
20	4	10,85	2,71
20	8	10,46	2,13
25	1	11,48	3,00
25	5	11,48	3,15
30	2	13,22	3,23
30	6	12,36	3,26
35	3	14,39	3,29
35	7	13,96	3,55

Tab. B.16: Diffusionskoeffizienten THN/Toluol/C60 der SODI-Messung. Die verwendeten Wellenlängen sind 670 nm und 935 nm. Als Fehler sind 4% des Fehlers heranzuziehen.

B.4 Soret-Koeffizienten

Wasser/Ethanol/Triethylenglycol

$c(\text{TEG})$ in g g^{-1}	S_T in 10^{-3}K^{-1}		
	10 °C	15 °C	20 °C
0,05	$9,0 \pm 0,5$	$8,1 \pm 0,4$	$7,6 \pm 0,4$
0,3	$2,0 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
0,5	$-1,34 \pm 0,08$	$-1,16 \pm 0,07$	$-1,00 \pm 0,05$
0,7		$-5,0 \pm 0,3$	$-4,5 \pm 0,3$
0,9		$-7,8 \pm 0,5$	$-7,4 \pm 0,4$

$c(\text{TEG})$ in g g^{-1}	S_T in 10^{-3}K^{-1}		
	25 °C	30 °C	35 °C
0,05	$7,3 \pm 0,3$	$7,5 \pm 0,3$	$7,0 \pm 0,3$
0,3	$2,5 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,2$
0,5	$-0,85 \pm 0,05$	$-0,74 \pm 0,04$	$-0,65 \pm 0,04$
0,7	$-4,3 \pm 0,2$	$-4,1 \pm 0,2$	$-3,9 \pm 0,2$
0,9	$-7,0 \pm 0,4$	$-6,7 \pm 0,4$	$-6,4 \pm 0,4$

Tab. B.17: Soret-Koeffizienten von TEG/Wasser.

$c(\text{TEG})$ in g g^{-1}	S_T in 10^{-3}K^{-1}	
	10 °C	15 °C
0,1		$0,47 \pm 0,02$
0,2		$0,36 \pm 0,01$
0,3	$0,34 \pm 0,2$	$0,164 \pm 0,009$
0,5	$0,089 \pm 0,005$	$-0,20 \pm 0,01$
0,7	$-0,52 \pm 0,03$	$-0,60 \pm 0,07$
0,9		$-0,88 \pm 0,04$

$c(\text{TEG})$ in g g^{-1}	S_T in 10^{-3}K^{-1}		
	20 °C	25 °C	30 °C
0,1			
0,2	0	$-0,27 \pm 0,01$	$-0,56 \pm 0,02$
0,3	$-0,12 \pm 0,007$	$-0,39 \pm 0,02$	$-0,59 \pm 0,03$
0,5	$-0,39 \pm 0,02$	$-0,57 \pm 0,03$	$-0,74 \pm 0,04$
0,7	$-0,7 \pm 0,1$	$-0,8 \pm 0,2$	$-0,8 \pm 0,2$
0,9	$-0,87 \pm 0,04$	$-0,79 \pm 0,03$	$-0,87 \pm 0,04$

Tab. B.18: Soret-Koeffizienten von TEG/Ethanol. Die Konzentrationen $0,3 \text{g g}^{-1}$, $0,5 \text{g g}^{-1}$ und $0,7 \text{g g}^{-1}$ wurden von Pascal Möckel gemessen, die Rohdaten sind jedoch im Rahmen dieser Arbeit neu ausgewertet worden.

Tetralin/Toluol/Fulleren

θ in °C	S_T (C60) in 10^{-3} K^{-1}	
	C60/THN	C60/Toluol
20	$29,9 \pm 0,7$	$41,6 \pm 0,9$
25	$27,3 \pm 0,7$	42 ± 1
30	$25,5 \pm 0,7$	41 ± 1
35	$23,6 \pm 0,7$	44 ± 1

Tab. B.19: Soret-Koeffizienten der korrespondierenden Mischungen Fulleren/Tetralin (0,9988/0,0012) und Fulleren/Toluol (0,9982/0,0018).

S_T in 10^{-3} K^{-1}			
θ in $^\circ\text{C}$	Fulleren	Tetralin	Toluol
20	27 ± 1	$4,7 \pm 0,2$	-32 ± 1
25	33 ± 1	$4,5 \pm 0,2$	-37 ± 1
30	30 ± 1	$4,5 \pm 0,2$	-34 ± 1
35	29 ± 1	$4,4 \pm 0,2$	-33 ± 1

S_T in 10^{-3} K^{-1}				
θ in $^\circ\text{C}$	Run Nr.	Fulleren	Tetralin	Toluol
20	4	53 ± 4	$4,4 \pm 0,4$	-57 ± 4
20	8	47 ± 3	$4,7 \pm 0,4$	-52 ± 3
25	1	49 ± 3	$4,5 \pm 0,4$	-53 ± 3
25	5	59 ± 4	$4,1 \pm 0,3$	-63 ± 4
30	2	53 ± 3	$4,3 \pm 0,4$	-57 ± 3
30	6	41 ± 3	$4,4 \pm 0,4$	-46 ± 3
35	3	49 ± 3	$4,3 \pm 0,4$	-53 ± 3
35	7	49 ± 3	$4,3 \pm 0,3$	-52 ± 3

Tab. B.20: Die Soret Koeffizienten entsprechen dem Mittelwert der beiden Wellenlängen 532,0 nm und 632,8 nm (OBD) bzw. 670 nm und 935 nm (SODI) einer Mischung bestehend aus $0,6 \text{ g g}^{-1}$ Tetralin, $0,3993 \text{ g g}^{-1}$ Toluol und $0,0007 \text{ g g}^{-1}$ Fulleren unter Verwendung der Zeitskalen-separierten Auswertemethode.

B.5 Thermodiffusionskoeffizienten

Wasser/Ethanol/Triethylenglycol

$c(\text{TEG})$ in g g^{-1}	D_T in $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$		
	10 °C	15 °C	20 °C
0,05	41 ± 3	48 ± 3	45 ± 3
0,3	$6,6 \pm 0,5$	$8,9 \pm 0,7$	$11,3 \pm 0,8$
0,5	$-3,0 \pm 0,2$	$-3,2 \pm 0,2$	$-3,2 \pm 0,2$
0,7		$-6,9 \pm 0,5$	$-8,64 \pm 0,6$
0,9		$-7,3 \pm 0,5$	$-9,16 \pm 0,6$

$c(\text{TEG})$ in g g^{-1}	D_T in $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$		
	25 °C	30 °C	35 °C
0,05	52 ± 3	58 ± 4	62 ± 4
0,3	13 ± 1	16 ± 1	18 ± 1
0,5	$-3,3 \pm 0,2$	$-3,4 \pm 0,2$	$-3,4 \pm 0,2$
0,7	$-10,0 \pm 0,7$	$-11,6 \pm 0,8$	$-13,1 \pm 0,9$
0,9	$-11,0 \pm \pm 0,8$	$-13,1 \pm 0,9$	-15 ± 1

Tab. B.21: Thermodiffusionskoeffizienten von TEG/Wasser. Sie werden aus den Soret- und Diffusionskoeffizienten berechnet.

D_T in $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$			
c (TEG) in g g^{-1}	10 °C	15 °C	
0,1		$2,0 \pm 0,1$	
0,2		$1,6 \pm 0,1$	
0,3	$0,88 \pm 0,07$	$0,52 \pm 0,04$	
0,5	$0,15 \pm 0,01$	$-0,40 \pm 0,03$	
0,7	$-0,68 \pm 0,05$	$-0,9 \pm 0,1$	
0,9		$-0,71 \pm 0,04$	

D_T in $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$			
c (TEG) in g g^{-1}	20 °C	25 °C	30 °C
0,1			
0,2	0	$-1,31 \pm 0,07$	$-3,0 \pm 0,2$
0,3	$-0,44 \pm 0,03$	$-1,6 \pm 0,1$	$-2,7 \pm 0,2$
0,5	$-0,99 \pm 0,07$	$-1,8 \pm 0,1$	$-2,5 \pm 0,2$
0,7	$-1,3 \pm 0,2$	$-1,5 \pm 0,4$	$-2,0 \pm 0,2$
0,9	$-0,86 \pm 0,05$	$-0,98 \pm 0,06$	$-1,16 \pm 0,07$

Tab. B.22: Thermodiffusionskoeffizienten von TEG/Ethanol. Sie werden aus den Soret- und Diffusionskoeffizienten berechnet. Die Konzentrationen $0,3 \text{ g g}^{-1}$, $0,5 \text{ g g}^{-1}$ und $0,7 \text{ g g}^{-1}$ wurden von Pascal Möckel gemessen, die Rohdaten sind jedoch im Rahmen dieser Arbeit neu ausgewertet worden.

Tetralin/Toluol/Fulleren

θ in °C	D_T (C60) in $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$	
	C60/THN	C60/Toluol
20	$7,1 \pm 0,3$	41 ± 1
25	$7,7 \pm 0,2$	41 ± 1
30	$8,1 \pm 0,3$	46 ± 1
35	$8,5 \pm 0,3$	52 ± 1

Tab. B.23: Thermodiffusionskoeffizienten der korrespondierenden Mischungen Fulleren/Tetralin (0,9988/0,0012) und Fulleren/Toluol (0,9982/0,0018).

D_T in $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$			
θ in $^\circ\text{C}$	Fulleren	Tetralin	Toluol
20	$10,9 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,3$	$-16,0 \pm 0,6$
25	$15,1 \pm 0,7$	$5,5 \pm 0,3$	$-20,7 \pm 0,8$
30	$14,7 \pm 0,7$	$5,9 \pm 0,3$	$-20,6 \pm 0,8$
35	$16,0 \pm 0,8$	$6,3 \pm 0,3$	$-22,3 \pm 0,8$

D_T in $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$				
θ in $^\circ\text{C}$	Run Nr.	Fulleren	Tetralin	Toluol
20	4	16 ± 1	$4,8 \pm 0,3$	-21 ± 1
20	8	12 ± 1	$4,9 \pm 0,4$	-17 ± 1
25	1	17 ± 1	$5,2 \pm 0,3$	-22 ± 1
25	5	21 ± 1	$4,8 \pm 0,4$	-25 ± 1
30	2	20 ± 1	$5,7 \pm 0,4$	-25 ± 1
30	6	16 ± 1	$5,5 \pm 0,4$	-21 ± 1
35	3	19 ± 1	$6,2 \pm 0,5$	-25 ± 1
35	7	20 ± 1	$6,0 \pm 0,4$	-26 ± 1

Tab. B.24: Die Thermodiffusionskoeffizienten entsprechen dem Mittelwert der beiden Wellenlängen 532,0 nm und 632,8 nm (OBD) bzw. 670 nm und 935 nm (SODI) einer Mischung bestehend aus $0,6 \text{ g g}^{-1}$ Tetralin, $0,3993 \text{ g g}^{-1}$ Toluol und $0,0007 \text{ g g}^{-1}$ Fulleren unter Verwendung der Zeitskalen-separierten Auswertemethode.

C Fehlerrechnung

C.1 Thermischer Kontrastfaktor

Der thermische Kontrastfaktor wird in mehreren Zyklen vermessen, d.h. die Temperatur des Interferometers wird in jedem Zyklus von der niedrigsten zur höchsten Temperatur durchlaufen und im Anschluss in die entgegengesetzte Richtung. Für jede der beiden Rampen wird jeweils ein Polynom dritter Ordnung an die Daten angepasst und diese zum Schluss über alle Zyklen gemittelt. Aus diesem Grund wird der Fehler des Mittelwerts des Anpassungsparameter a_i

$$s_{a_i} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

für den Fehler des Parameter verwendet. Dabei ist σ die Standardabweichung und N die Zahl der Messungen. Für einen Zyklus gilt dementsprechend $N = 2$. Aus der Fehlerfortpflanzung ergibt sich

$$s_{\partial T n} = \sqrt{s_{a_0}^2 + (\theta s_{a_1})^2 + (\theta^2 s_{a_2})^2}$$

für den Fehler des thermischen Kontrastfaktors. Generell besitzt der thermische Kontrastfaktor nur innerhalb des zur Messung verwendeten Temperaturbereichs Gültigkeit.

C.2 Solutaler Kontrastfaktor

Der solutale Kontrastfaktor wird aus Brechungsindexmessungen bestimmt. Diese werden mit dem kommerziellen Refraktometer Abbemat WR und Abbemat MW von Anton Paar durchgeführt. Die spezifizierte Genauigkeit des Brechungsindex beträgt laut Hersteller $4 \cdot 10^{-5}$ RIU (Refractive Index Units). Abhängig vom betrachteten Konzentrationsbereich und vom zu untersuchenden System werden an die Brechungsindizes Polynome unterschiedlicher Ordnung angepasst. Für die Analyse des Einflusses der Messgenauigkeit auf den Kontrastfaktor werden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Hierzu werden die Brechungsindizes mit normalverteilten Zufallszahlen verwechselt, deren Verteilung eine Breite aufweist, die der Genauigkeit der Brechungsindexmessung entspricht. Anschließend wird das Polynom angepasst und die Kontrastfaktoren daraus berechnet. Dieses Verfahren wird in der Regel

50000-mal durchgeführt. Aus den Kontrastfaktoren wird ein Histogramm berechnet und die Breite bestimmt. Diese wird als Fehler des Kontrastfaktors herangezogen.

C.3 Einträge der Amplitudenmatrix

Um den Fehler der Matrixeinträge abschätzen zu können werden verschiedene OBD-Messungen betrachtet und diese mehrfach analysiert. Dabei werden sowohl die Startparameter als auch die Reihenfolge, welche Parameter zunächst fixiert und welche angepasst werden, variiert. Dieses Verfahren wird nicht für jede Messkurve durchgeführt sondern nur für eine repräsentative Anzahl. Daraus ergibt sich, dass die Matrixeinträge um bis zu $s_M \approx 4\%$ variieren.

C.4 Binäre Auswertung einer OBD-Messung

Im Fall einer binären Mischung wird der Referenzsystem-abhängige Soret-Koeffizient über

$$S'_T = - \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T}^{-1} a$$

berechnet, wobei $a = M_{11}$ und c die unabhängige Konzentration ist. Aus der Fehlerfortpflanzung folgt

$$s_{S'_T} = \sqrt{(s_M \cdot S'_T)^2 + \left(\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^{-1} \cdot a \cdot s_{\partial T n} \right)^2 + \left(S'_T \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^{-1} \cdot s_{\partial c n} \right)^2}.$$

Über

$$S_T = \frac{S'_T}{c(1-c)}$$

erhält man den Referenzsystem-unabhängigen Soret-Koeffizienten. Die unabhängige Konzentration c wird dabei aus den Massen m_i berechnet, welche für die Probenpräparation verwendet wurden:

$$c_i = \frac{m_i}{\sum_k m_k}.$$

Die Standardabweichung der verwendeten Waage (Sartorius BP 211 D) ist dabei mit $\sigma_b = 0,05$ mg angegeben, sofern die Gesamtmasse unter 80 g liegt. Daraus lässt sich der Fehler der Konzentration

$$s_c = \sigma_b \frac{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}}{(m_1 + m_2)^2}$$

bestimmen, so dass für den Referenzsystem-unabhängigen Soret-Koeffizienten

$$s_{S_T} = \sqrt{\left(\frac{1}{c(1-c)} s_{S'_T}\right)^2 + \left(\frac{2c-1}{c^2(1-c)^2} \cdot S'_T \cdot s_c\right)^2}$$

gilt.

C.5 Ternäre Auswertung einer OBD/SODI-Messung

Im Fall der ternären Auswertung wird keine explizite Fehlerrechnung durchgeführt. Auf Grund der Inversion der solutalen Kontrastfaktormatrix spielt deren Konditionszahl eine wichtige Rolle. Diese ist ein Maß für die Fehlerverstärkung. Aus diesem Grund wird anstatt der Fehlerrechnung eine Monte-Carlo-Simulation durchgeführt, in welcher die Einträge der Matrix verrauscht werden.

C.6 Zeitskalen-separierte Auswertung

Das Herz der pseudo-binären bzw. Zeitskalen-separierte Auswertung ist die Amplitude

$$\delta C_{\infty, j} = \frac{M_{ij} \delta T}{\frac{\partial_{c_1 n_i}}{\partial_T n_i} V_{1j} + \frac{\partial_{c_2 n_i}}{\partial_T n_i} V_{2j}}$$

wobei

$$\underline{V} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1+x}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \\ 1 & \frac{-1}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \end{pmatrix}$$

die Transformationsmatrix ist und i die Wellenlänge kennzeichnet. Der Ausdruck $x = c_3/c_2$ beschreibt das Verhältnis der beiden Lösungsmittel. Dieses wird als theoretischer Wert nicht in der Fehlerberechnung berücksichtigt.

Der Temperaturunterschied δT wird über zwei Thermistoren bestimmt, welche durch ein Präzisionsthermometer kalibriert wurden. Dieses besitzt eine Genauigkeit von $\pm 0,03$ K. Damit folgt für Fehler des Temperaturunterschied

$$s_{\delta T} = 0,04 \text{ K} .$$

Aus der Fehlerfortpflanzung ergibt sich in bereits vereinfachter Form

$$s_{\delta C_{\infty, j}} = |\delta C_{\infty, j}| \sqrt{\left(\frac{s_M}{M_{ij}}\right)^2 + \left(\frac{s_{\delta T}}{\delta T}\right)^2 + \frac{(V_{1j} s_{\partial_{c_1 n_i}})^2 + (V_{2j} s_{\partial_{c_2 n_i}})^2}{(V_{1j} s_{\partial_{c_1 n_i}} + V_{2j} s_{\partial_{c_2 n_i}})^2} + \left(\frac{\partial n_i}{\partial T} s_{\partial_T n_i}\right)^2}$$

für den Fehler der Amplituden im diagonalen Diffusionsraum $\delta C_{\infty,j}$. Die Fehler der Kontrastfaktoren wurden bereits weiter oben diskutiert.

Wie in Abschnitt 5.6 beschrieben ist, wird diese Amplitude mit Hilfe der Matrix V_{ij} in den nicht-diagonalen Raum transformiert. Anschließend werden die Konzentrationsamplituden

$$\begin{aligned}\delta c_{\text{C60}} &= \delta C_{\infty,2} \frac{1+x}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \\ \delta c_{\text{THN}} &= \delta C_{\infty,1} - \delta C_{\infty,2} \frac{1}{\sqrt{(1+x)^2+1}} \\ \delta c_{\text{Tol}} &= -\delta C_{\infty,1} - \delta C_{\infty,2} \frac{x}{\sqrt{(1+x)^2+1}},\end{aligned}$$

welche jeweils aus einem Beitrag der schnellen und langsamen Mode besteht, für die drei Komponenten berechnet. Aus diesen lassen sich die Referenzsystem-abhängigen Soret-Koeffizienten

$$S'_{\text{T},i} = -\frac{\delta c_i}{\delta T}$$

bestimmen, deren Fehler

$$\begin{aligned}s_{S'_{\text{T}}}^{\text{C60}} &= \sqrt{\left(\frac{s_{\delta T}}{\delta T^2} \frac{\delta C_{\infty,2} (1+x)}{\sqrt{(1+x)^2+1}}\right)^2 + \left(\frac{s_{\delta C_{\infty,2}}}{\delta T} \frac{1+x}{\sqrt{(1+x)^2+1}}\right)^2} \\ s_{S'_{\text{T}}}^{\text{THN}} &= \sqrt{\left(\frac{s_{\delta T}}{\delta T^2} \left(\delta C_{\infty,1} - \frac{\delta C_{\infty,2}}{\sqrt{(1+x)^2+1}}\right)\right)^2 + \left(\frac{s_{\delta C_{\infty,1}}}{\delta T}\right)^2 + \left(\frac{s_{\delta C_{\infty,2}}}{\delta T} \frac{1}{\sqrt{(1+x)^2+1}}\right)^2} \\ s_{S'_{\text{T}}}^{\text{Toluol}} &= \sqrt{\left(s_{S'_{\text{T}}}^{\text{C60}}\right)^2 + \left(s_{S'_{\text{T}}}^{\text{THN}}\right)^2}\end{aligned}$$

aus der Fehlerfortpflanzung berechnet wird. Um den Fehler der Referenzsystem-unabhängigen Soret-Koeffizienten S_{T} zu erhalten, werden die Fehler analog zum Wert mit Hilfe der de Zárate-Matrix transformiert.

D Verzeichnisstruktur

- Der Quellcode dieser Dissertation ist in `/home/btpw35/Dokumente/Dissertation/`, alle in der Arbeit verwendeten Bilder sind im Unterordner `/home/btpw35/Dokumente/Dissertation/pics` zu finden
- Im Quellcode der Arbeit ist zu jeder Abbildung oder Tabelle mit der Kennzeichnung „`%Path:`“ der Pfad zu den Daten/Programm zu finden, die zur Erstellung dienten
- Die Quelldateien der Comsol-Simulation des Differentialrefraktometers ist in `/home/btpw35/FEM/Refraktometer/CFD/`
- Der gesamte Quellcode aller Programme ist im Ordner `/home/btpw35/Programme/`
- Sämtliche Messungen sind nach Experiment geordnet im Verzeichnis `/home/btpw35/Messungen/`. Anhand der Datei `ProbenUebersichtSN.ods` in diesem Verzeichnis lässt sich nachvollziehen, wann welche Probe hergestellt und vernichtet wurde und welche Messungen durchgeführt wurden. Dort sind auch die Konzentrationen eingetragen. Anhand der eindeutigen Proben-Nummer lassen sich in den Experimentierordnern, z.B. `/home/btpw35/Messungen/OBD`, die zugehörigen Messungen finden.

Da das Etikettiergerät erst am 09.09.2019 angeschafft wurde, sind Proben erst ab diesem Datum in der Tabelle verzeichnet. Vorherige Proben wurden in dieser Arbeit nicht verwendet.

Literaturverzeichnis

- [1] C Ludwig. *Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösung*. Aus der KK Hof- und Staatsdruckerei, in Commission bei W. Braumüller . . . , 1856 (siehe S. 1).
- [2] A. Fick. „Ueber diffusion“. In: *Annalen der Physik* 170.1 (1855), S. 59–86 (siehe S. 1).
- [3] C. Soret. *Sur l'état d'équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes: Deuxième note*. 1880 (siehe S. 1).
- [4] J. Platten und P. Costesèque. „Charles Soret. A short biography a“. In: *The European Physical Journal E* 15.3 (2004), S. 235–239 (siehe S. 1).
- [5] B. C. Reed. „Liquid thermal diffusion during the manhattan project“. In: *Physics in Perspective* 13.2 (2011), S. 161–188 (siehe S. 1).
- [6] G. Zubay. *Origins of life: on earth and in the cosmos*. Elsevier, 2000 (siehe S. 1).
- [7] K. Dose. „Peptides and amino acids in the primordial hydrosphere“. In: *The Origin of Life and Evolutionary Biochemistry*. Springer, 1974, S. 69–77 (siehe S. 1).
- [8] S. J. Mojzsis, T. M. Harrison und R. T. Pidgeon. „Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago“. In: *Nature* 409.6817 (2001), S. 178–181 (siehe S. 1).
- [9] C. De Duve und R. De Neufville. *Blueprint for a cell: the nature and origin of life*. Carolina Biological Supply Company, 1991 (siehe S. 1).
- [10] P. Baaske et al. „Extreme accumulation of nucleotides in simulated hydrothermal pore systems“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104.22 (2007), S. 9346–9351 (siehe S. 2).
- [11] I. Budin, R. J. Bruckner und J. W. Szostak. „Formation of protocell-like vesicles in a thermal diffusion column“. In: *Journal of the American Chemical Society* 131.28 (2009), S. 9628–9629 (siehe S. 2).
- [12] G. Galliero et al. „Impact of thermodiffusion on the initial vertical distribution of species in hydrocarbon reservoirs“. In: *Microgravity Science and Technology* 28.2 (2016), S. 79–86 (siehe S. 2).

- [13] G. Galliero et al. „SCCO: Thermodiffusion for the Oil and Gas Industry“. In: *Physical Science Under Microgravity: Experiments on Board the SJ-10 Recoverable Satellite*. Springer, 2019, S. 171–190 (siehe S. 2).
- [14] M. Braibanti et al. „European Space Agency experiments on thermodiffusion of fluid mixtures in space“. In: *European Physical Journal E* 42.7 (2019). DOI: 10.1140/epje/i2019-11849-0 (siehe S. 2, 27, 35, 183).
- [15] M. Schraml et al. „The DCMIX project: Measurement of thermodiffusion processes in ternary mixtures on ground and in space“. In: *Acta Astronautica* 160 (2019), S. 251–257 (siehe S. 2, 183).
- [16] S. R. d. Groot und P. Mazur. *Non-equilibrium thermodynamics*. Dover ed. New York: Dover Publications, 1984. 510 S. (siehe S. 5–11, 100).
- [17] B. Pur. „Soret-Effekt asymmetrischer Mischungen: Pseudo-Isotopeneffekt, Thermophobizitäten und universeller Grenzwert“. Diss. Universität Bayreuth, 2020. DOI: 10.15495/EPub_UBT_00005198 (siehe S. 5).
- [18] L. Onsager. „Reciprocal relations in irreversible processes. I.“ In: *Physical Review* 37.4 (1931), S. 405 (siehe S. 9).
- [19] L. Onsager. „Reciprocal relations in irreversible processes. II.“ In: *Physical Review* 38.12 (1931), S. 2265 (siehe S. 9).
- [20] B. E. Poling, J. M. Prausnitz und J. P. O’connell. *Properties of gases and liquids*. McGraw-Hill Education, 2001 (siehe S. 10).
- [21] A. Vailati und M. Giglio. „Nonequilibrium fluctuations in time-dependent diffusion processes“. In: *Phys. Rev. E* 58 (4 1998), S. 4361–4371. DOI: 10.1103/PhysRevE.58.4361 (siehe S. 11).
- [22] R. Taylor und R. Krishna. *Multicomponent mass transfer*. Bd. 2. John Wiley & Sons, 1993 (siehe S. 12, 14).
- [23] H. Toor. „Diffusion in three-component gas mixtures“. In: *AIChE Journal* 3.2 (1957), S. 198–207 (siehe S. 13).
- [24] J. M. O. de Zárate. „Definition of frame-invariant thermodiffusion and Soret coefficients for ternary mixtures“. In: *The European Physical Journal E* 42.4 (2019), S. 43 (siehe S. 14).
- [25] W. Köhler. „Thermodiffusion in polymer solutions as observed by forced Rayleigh scattering“. In: *The Journal of chemical physics* 98.1 (1993), S. 660–668 (siehe S. 15).
- [26] W. Köhler, C Rosenauer und P Rossmannith. „Holographic grating study of mass and thermal diffusion of polystyrene/toluene solutions“. In: *International journal of thermophysics* 16.1 (1995), S. 11–21 (siehe S. 15).

- [27] W. Köhler und R Schäfer. „Polymer analysis by thermal-diffusion forced Rayleigh scattering“. In: *New Developments in Polymer Analytics II* (2000), S. 1–59 (siehe S. 15).
- [28] S. Wiegand und W. Köhler. „Measurement of transport coefficients by an optical grating technique“. In: *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*. Springer, 2002, S. 189–210 (siehe S. 15).
- [29] A. Mialdun und V. Shevtsova. „Development of optical digital interferometry technique for measurement of thermodiffusion coefficients“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51.11-12 (2008), S. 3164–3178 (siehe S. 15).
- [30] A. Mialdun und V. Shevtsova. „Digital interferometry as a powerful tool to study the thermodiffusion effect“. In: *Comptes Rendus Mecanique* 339.5 (2011), S. 362–368 (siehe S. 15).
- [31] A. Mialdun und V. Shevtsova. „Measurement of the Soret and diffusion coefficients for benchmark binary mixtures by means of digital interferometry“. In: *The Journal of chemical physics* 134.4 (2011), S. 044524 (siehe S. 15).
- [32] M. Bou-Ali et al. „Thermogravitational measurement of the Soret coefficient of liquid mixtures“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 10.15 (1998), S. 3321 (siehe S. 15).
- [33] K. B. Haugen und A. Firoozabadi. „On the unsteady-state species separation of a binary liquid mixture in a rectangular thermogravitational column“. In: *The Journal of chemical physics* 124.5 (2006), S. 054502 (siehe S. 15).
- [34] K. B. Haugen und A. Firoozabadi. „Transient separation of multicomponent liquid mixtures in thermogravitational columns“. In: *The Journal of chemical physics* 127.15 (2007), S. 154507 (siehe S. 15).
- [35] I. I. Ryzhkov und V. M. Shevtsova. „On thermal diffusion and convection in multicomponent mixtures with application to the thermogravitational column“. In: *Physics of fluids* 19.2 (2007), S. 027101 (siehe S. 15).
- [36] M. Gebhardt. „Thermodiffusion in ternären organischen Flüssigkeiten“. Dissertation. Bayreuth: Universität Bayreuth, 2015 (siehe S. 18, 124).
- [37] M. Gebhardt und W. Köhler. „Soret, thermodiffusion, and mean diffusion coefficients of the ternary mixture n-dodecane+isobutylbenzene+1,2,3,4-tetrahydronaphthalene“. In: *Journal of Chemical Physics* 143.16 (2015), S. 164511. DOI: 10.1063/1.4934718 (siehe S. 18).
- [38] M Gebhardt und W Köhler. „What can be learned from optical two-color diffusion and thermodiffusion experiments on ternary fluid mixtures?“ In: *The Journal of chemical physics* 142.8 (2015), S. 084506 (siehe S. 19, 21–23).

- [39] K. B. Haugen und A. Firoozabadi. „On measurement of molecular and thermal diffusion coefficients in multicomponent mixtures“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110.35 (2006), S. 17678–17682 (siehe S. 22).
- [40] K. Zhang et al. „Optical measurement of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures“. In: *The Journal of chemical physics* 104.17 (1996), S. 6881–6892 (siehe S. 22).
- [41] P. Kolodner, H. Williams und C. Moe. „Optical measurement of the Soret coefficient of ethanol/water solutions“. In: *The Journal of chemical physics* 88.10 (1988), S. 6512–6524 (siehe S. 22, 29).
- [42] G. Wittko. „Über den Einfluss molekularer Parameter auf die Transporteigenschaften organischer Lösungsmittel“. Diss. Universität Bayreuth, 2007 (siehe S. 23).
- [43] G. Bärwolff. *Numerik für Ingenieure, Physiker und Informatiker*. Unter Mitarb. von Springer-Verlag GmbH. 2. Auflage. Lehrbuch. OCLC: 927721865. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2016. 364 S. (siehe S. 24).
- [44] H. Kerner und W. Wahl. *Mathematik für Physiker*. Springer, 2013 (siehe S. 24).
- [45] P. Deuffhard und A. Hohmann. *Eine algorithmisch orientierte Einführung*. Walter de Gruyter, 2008 (siehe S. 24).
- [46] G. H. Golub und C. F. Van Loan. *Matrix computations*. Johns Hopkins University Press, 1996 (siehe S. 24, 41).
- [47] R. A. Horn und C. R. Johnson. *Matrix analysis*. Cambridge university press, 2012 (siehe S. 24, 41).
- [48] *Instruction Manual Abbemat HP/WR/HT/MW Automatic Refractometer*. Anton Paar. Apr. 2012 (siehe S. 27, 30).
- [49] T. Triller. „Mehrfarbeninterferometrie zur Messung der Brechungsindizes von Flüssigkeitsmischungen“. Diplomarbeit. Universität Bayreuth, 30. Dez. 2012 (siehe S. 27).
- [50] M. Schraml. „Weiterentwicklung eines Mehrfarbeninterferometers zur Untersuchung ternärer Flüssigkeiten: Messung optischer Kontrastfaktoren und deren Dispersion“. Masterarbeit. Universität Bayreuth, 1. Juni 2017 (siehe S. 27).
- [51] V. A. Thomas, N. S. Prasad und C. A. M. Reddy. „Microgravity research platforms – A study“. In: *Current Science* 79.3 (2000), S. 336–340 (siehe S. 27).
- [52] A. La Porta und C. M. Surko. „Convective instability in a fluid mixture heated from above“. In: *Physical Review Letters* 80.17 (1998), S. 3759–3762. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.3759 (siehe S. 28).

- [53] J. K. Platten. „The Soret Effect: A Review of Recent Experimental Results“. In: *Journal of Applied Mechanics* 73.1 (Apr. 2005), S. 5–15. DOI: 10.1115/1.1992517 (siehe S. 28).
- [54] R. Cerbino et al. „Scaling behavior for the onset of convection in a colloidal suspension“. In: *Physical Review Letters* 94.6 (2005), S. 1–4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.064501 (siehe S. 28).
- [55] V. M. Shevtsova, D. E. Melnikov und J. C. Legros. „Onset of convection in Soret-driven instability“. In: *Phys. Rev. E* 73 (4 2006), S. 047302. DOI: 10.1103/PhysRevE.73.047302. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.73.047302> (siehe S. 28).
- [56] J. Kunes. *Dimensionless physical quantities in science and engineering*. Elsevier, 2012 (siehe S. 29).
- [57] M. Schraml et al. „Measurement of non-isothermal transport coefficients in a near-eutectic succinonitrile/(d) camphor mixture“. In: *The Journal of chemical physics* 150.20 (2019), S. 204508 (siehe S. 29, 183).
- [58] W. B. Li et al. „Determination of the temperature and concentration dependence of the refractive index of a liquid mixture“. In: *The Journal of Chemical Physics* 101.6 (1994), S. 5058–5069. DOI: 10.1063/1.467428 (siehe S. 31).
- [59] A. Becker, W. Köhler und B. Müller. „A Scanning Michelson Interferometer for the Measurement of the Concentration and Temperature Derivative of the Refractive Index of Liquids“. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 99.4 (1995), S. 600–608. DOI: 10.1002/bbpc.19950990403 (siehe S. 31).
- [60] *Instruction Manual and Safety Information DSA 5000 M Density and Sound Velocity Meter*. Anton Paar. Juni 2019 (siehe S. 32).
- [61] V. Singh, K. Tiwari und V. Singh. „Theoretical predictions of viscosity of binary and ternary liquid mixtures at 298.15 K“. In: *Asian Journal of Chemistry* 20.6 (2008), S. 4173 (siehe S. 32).
- [62] E. C. Bingham. „The viscosity of binary mixtures“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 18.2 (1914), S. 157–165 (siehe S. 33).
- [63] T. Triller. „Diffusive properties of the system water/ethanol/triethylene glycol in microgravity and ground conditions“. Diss. Universität Bayreuth, 2018 (siehe S. 34, 35, 44, 46, 48, 62).
- [64] D. M. Sommermann. „Bestimmung des Phasengradienten in Diffusionsexperimenten mit Hilfe von digitaler Interferometrie Masterarbeit“. Universität Bayreuth, 2018 (siehe S. 34).

- [65] D. Sommermann, T. Triller und W. Köhler. „A robust data evaluation method for the DCMIX microgravity experiments“. In: *Microgravity Science and Technology* 31.5 (2019), S. 465–474 (siehe S. 34, 46).
- [66] J. K. Platten et al. „Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures“. In: *Philosophical Magazine* 83.17-18 (2003), S. 1965–1971 (siehe S. 35).
- [67] V. Shevtsova et al. „Diffusion and soret in ternary mixtures. Preparation of the DCMIX 2 experiment on the ISS“. In: *Microgravity Science and Technology* 25.5 (2014), S. 275–283 (siehe S. 35).
- [68] T. Triller et al. „Thermodiffusion in ternary mixtures of water/ethanol/triethylene glycol: first report on the DCMIX3-experiments performed on the International Space Station“. In: *Microgravity Science and Technology* 30.3 (2018), S. 295–308 (siehe S. 35, 36).
- [69] T. Triller et al. „The Soret effect in ternary mixtures of water+ ethanol+ triethylene glycol of equal mass fractions: Ground and microgravity experiments“. In: *The European Physical Journal E* 42.3 (2019), S. 27 (siehe S. 35, 59, 79, 183).
- [70] A. Mialdun et al. „Data quality assessment of Diffusion Coefficient Measurements in ternary mIXtures 4 (DCMIX4) experiment“. In: *Acta Astronautica* 176 (2020), S. 204–215 (siehe S. 35, 183).
- [71] NASA Independent Review Team. *Orb-3 Accident Investigation Report. Executive Summary*. Techn. Ber. National Aeronautics und Space Administration, 2015 (siehe S. 36).
- [72] A. Errarte und M. Bou-Ali. „University of Mondragon contribution on pending tasks of DCMIX3 project at 30°C“. Unveröffentlichter Bericht. Nov. 2019 (siehe S. 41).
- [73] W. von Sellmeier. „Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen“. In: *Analen der Physik und Chemie*. Bd. 143. Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1871, S. 272–282. DOI: 10.1002/andp.18712190612 (siehe S. 45).
- [74] R. Jurado et al. „On the impact of the ISS reboosting maneuvers during thermodiffusion experiments of ternary liquid systems: Pure diffusion“. In: *International Journal of Thermal Sciences* 132 (2018). DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2018.05.040 (siehe S. 46).
- [75] A. Königer, B. Meier und W. Köhler. „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: *Philosophical Magazine* 89.10 (2009), S. 907–923. DOI: 10.1080/14786430902814029 (siehe S. 51–53).

- [76] A. J. Königer. „Optische Untersuchung diffusiver Transportvorgänge in mehrkomponentigen Fluiden“. Diss. Universität Bayreuth, 2012, S. 165 (siehe S. 51).
- [77] P. Möckel. „Untersuchung der diffusiven Transport- koeffizienten in den binären Systemen Triethylenglykol/Ethanol und Neopentylglykol/d-Campher“. Masterarbeit. Universität Bayreuth, 2020 (siehe S. 51).
- [78] K. Maeda et al. „Ludwig-Soret effect of aqueous solutions of ethylene glycol oligomers, crown ethers, and glycerol: Temperature, molecular weight, and hydrogen bond effect“. In: *The journal of chemical physics* 143.12 (2015), S. 124504 (siehe S. 53).
- [79] S. K. Begum et al. „Volumetric, viscosimetric and surface properties of aqueous solutions of triethylene glycol, tetraethylene glycol, and tetraethylene glycol dimethyl ether“. In: *Journal of Molecular Liquids* 177 (2013), S. 11–18. DOI: 10.1016/j.molliq.2012.09.015 (siehe S. 57).
- [80] S. Hartmann et al. „Thermophobicity of liquids: Heats of transport in mixtures as pure component properties—The case of arbitrary concentration“. In: *The Journal of chemical physics* 141.13 (2014), S. 134503 (siehe S. 58).
- [81] M. Story und J. Turner. „Flow-cell studies of thermal diffusion in liquids. Part 4. CCl₄+ benzene and cyclohexane + benzene systems“. In: *Transactions of the Faraday Society* 65 (1969), S. 349–354 (siehe S. 58).
- [82] K. I. Morozov. „Soret effect in molecular mixtures“. In: *Physical Review E* 79.3 (2009), S. 031204 (siehe S. 58, 133).
- [83] M. Schraml et al. „The Soret coefficients of the ternary system water/ethanol/triethylene glycol and its corresponding binary mixtures“. In: *The European Physical Journal E* 44.128 (Okt. 2021). DOI: 10.1140/epje/s10189-021-00134-6 (siehe S. 58, 59, 61, 183).
- [84] E. Osawa. „Superaromaticity“. In: *Kagaku* 25 (1970), 854–863 (siehe S. 65).
- [85] E. O. Z. Yoshida. „Aromaticity“. In: *Chemical Monograph Series* 22 (1971), S. 174–178 (siehe S. 65).
- [86] E. A. Rohlfing, D. M. Cox und A. Kaldor. „Production and characterization of supersonic carbon cluster beams“. In: *The Journal of chemical physics* 81.7 (1984), S. 3322–3330 (siehe S. 65).
- [87] H. W. Kroto et al. „C₆₀: Buckminsterfullerene“. In: *Nature* 318 (1985), S. 162–163 (siehe S. 65).
- [88] J. R. Heath et al. „The formation of long carbon chain molecules during laser vaporization of graphite“. In: *Journal of the American Chemical Society* 109.2 (1987), S. 359–363. DOI: 10.1021/ja00236a012 (siehe S. 65).

- [89] R. F. Curl. „Dawn of Fullerenes: Conjecture and Experiment (Nobel Lecture)“. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 36.15 (1997), S. 1566–1576. DOI: 10.1002/anie.199715661 (siehe S. 65).
- [90] H. Kroto. „Symmetry, Space, Stars, and C60 (Nobel Lecture)“. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 36.15 (1997), S. 1578–1593. DOI: 10.1002/anie.199715781 (siehe S. 65).
- [91] R. E. Smalley. „Discovering the Fullerenes (Nobel Lecture)“. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 36.15 (1997), S. 1594–1601. DOI: 10.1002/anie.199715941 (siehe S. 65).
- [92] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2009 (siehe S. 66).
- [93] H. Beyer. *Lehrbuch der Organischen Chemie*. Hirzel, Stuttgart, 1998 (siehe S. 66).
- [94] M. Zander. *Polycyclische Aromaten: Kohlenwasserstoffe und Fullerene*. Springer-Verlag, 2013 (siehe S. 66, 67).
- [95] H. W. Kroto. „The stability of fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70“. In: *Nature* 329.8 (1987), S. 529–531 (siehe S. 66).
- [96] S. Liu et al. „The structure of the C60 molecule: X-ray crystal structure determination of a twin at 110 K“. In: *Science* 254.5030 (1991), S. 408–410 (siehe S. 66).
- [97] C. S. Yannoni et al. „NMR determination of the bond lengths in C60“. In: *Journal of the American Chemical Society* 113.8 (1991), S. 3190–3192 (siehe S. 66).
- [98] J. B. Howard et al. „Fullerenes C60 and C70 in flames“. In: *Nature* 352.6331 (1991), S. 139 (siehe S. 66, 67).
- [99] J. B. Howard et al. „Fullerenes synthesis in combustion“. In: *Carbon* 30.8 (1992), S. 1183–1201 (siehe S. 66, 67).
- [100] M. Cordiner et al. „Confirming Interstellar C60+ Using the Hubble Space Telescope“. In: *The Astrophysical Journal Letters* 875.2 (2019), S. L28 (siehe S. 66).
- [101] R. Gutierrez et al. „Theory of an all-carbon molecular switch“. In: *Phys. Rev. B* 65 (11 2002), S. 113410. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.113410 (siehe S. 66).
- [102] A. Distler. „Die Rolle von Fullerenen bei der Photo- degradation organischer Solarzellen“. Diss. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2015, S. 1–118 (siehe S. 66).
- [103] F. Langa De La Puente und J.-F. Nierengarten, Hrsg. *Fullerenes: Principles and Applications*. Nanoscience & Nanotechnology Series. The Royal Society of Chemistry, 2007. DOI: 10.1039/9781847557711 (siehe S. 66, 67).

- [104] P. W. Stephens et al. „Structure of single-phase superconducting K_3C_{60} “. In: *Nature* 351.6328 (1991), S. 632–634. DOI: 10.1038/351632a0 (siehe S. 66).
- [105] B.-X. Chen et al. „Antigenicity of fullerenes: Antibodies specific for fullerenes and their characteristics“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 95.18 (1998), S. 10809–10813 (siehe S. 66).
- [106] D. Schuster et al. „Evaluation of the anti-HIV potency of a water-soluble dendrimeric fullerene“. In: *Electrochemical Society Proceedings Volume 2000-11*. 2000, S. 267–270 (siehe S. 66).
- [107] G. L. Marcorin et al. „Design and Synthesis of Novel [60]Fullerene Derivatives as Potential HIV Aspartic Protease Inhibitors“. In: *Organic Letters* 2.25 (2000), S. 3955–3958. DOI: 10.1021/o1000217y (siehe S. 66).
- [108] Z. Zhu, D. I. Schuster und M. E. Tuckerman. „Molecular Dynamics Study of the Connection between Flap Closing and Binding of Fullerene-Based Inhibitors of the HIV-1 Protease“. In: *Biochemistry* 42.5 (2003), S. 1326–1333. DOI: 10.1021/bi020496s (siehe S. 66).
- [109] T. Mashino et al. „Human immunodeficiency virus-reverse transcriptase inhibition and hepatitis C virus RNA-dependent RNA polymerase inhibition activities of fullerene derivatives“. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 15.4 (2005), S. 1107–1109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.12.030> (siehe S. 66).
- [110] Y. Yamakoshi et al. „Active Oxygen Species Generated from Photoexcited Fullerene (C_{60}) as Potential Medicines: O_2^- versus 1O_2 “. In: *Journal of the American Chemical Society* 125.42 (2003), S. 12803–12809. DOI: 10.1021/ja0355574 (siehe S. 66).
- [111] L. F. de Freitas und M. R. Hamblin. „Fullerenes“. In: *Antimicrobial Photodynamic Inactivation and Antitumor Photodynamic Therapy with Fullerenes*. IOP Publishing, 2016. DOI: 10.1088/978-1-6817-4247-2ch2 (siehe S. 66).
- [112] P. J. Krusic et al. „Radical Reactions of C_{60} “. In: *Science* 254.5035 (1991), S. 1183–1185. DOI: 10.1126/science.254.5035.1183. eprint: <https://science.sciencemag.org/content/254/5035/1183.full.pdf>. URL: <https://science.sciencemag.org/content/254/5035/1183> (siehe S. 66).
- [113] L. L. Dugan et al. „Carboxyfullerenes as neuroprotective agents“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 94.17 (1997), S. 9434–9439. DOI: 10.1073/pnas.94.17.9434 (siehe S. 66).
- [114] N. Gharbi et al. „[60]Fullerene is a Powerful Antioxidant in Vivo with No Acute or Subacute Toxicity“. In: *Nano Letters* 5.12 (2005), S. 2578–2585. DOI: 10.1021/nl051866b (siehe S. 66).

- [115] H. Isobe et al. „Synthesis and Transfection Capability of Multi-Functionalized Fullerene Polyamine“. In: *Chemistry Letters* 30.12 (2001), S. 1214–1215. DOI: 10.1246/c1.2001.1214 (siehe S. 66).
- [116] H. Isobe et al. „Nonviral Gene Delivery by Tetraamino Fullerene“. In: *Molecular Pharmaceutics* 3.2 (2005), S. 124–134. DOI: 10.1021/mp050068r (siehe S. 66).
- [117] Z. P. Xu et al. „Inorganic nanoparticles as carriers for efficient cellular delivery“. In: *Chemical Engineering Science* 61.3 (2006). Biomolecular Engineering, S. 1027–1040. DOI: 10.1016/j.ces.2005.06.019 (siehe S. 66).
- [118] W. Krätschmer et al. „Solid C60: a new form of carbon“. In: *Nature* 347.6291 (1990), S. 354 (siehe S. 67).
- [119] J. P. Hare, H. W. Kroto und R. Taylor. „Reprint of: Preparation and UV/visible spectra of fullerenes C60 and C70“. In: *Chemical Physics Letters* 589.43 (2013), S. 57–60. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.08.068 (siehe S. 67).
- [120] J. B. Howard et al. „Production of C60 and C70 fullerenes in benzene-oxygen flames“. In: *Journal of Physical Chemistry* 96.16 (1992), S. 6657–6662. DOI: 10.1021/j100195a026 (siehe S. 67).
- [121] R. Taylor et al. „Formation of C60 by pyrolysis of naphthalene“. In: *Nature* 366.December (1993), S. 728–731 (siehe S. 67).
- [122] C. Crowley et al. „Formation of [60]fullerene by pyrolysis of corannulene, 7,10-bis(2,2'-dibromovinyl)fluoranthene, and 11,12-benzofluoranthene“. In: *Tetrahedron Letters* 36.50 (1995), S. 9215–9218. DOI: 10.1016/0040-4039(95)01944-D (siehe S. 67).
- [123] J. Osterodt, A. Zett und F. Vögtle. „Fullerenes by pyrolysis of hydrocarbons and synthesis of isomeric methanofullerenes“. In: *Tetrahedron* 52.14 (1996), S. 4949–4962. DOI: 10.1016/0040-4020(96)00103-2 (siehe S. 67).
- [124] R. Ruoff et al. „Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 97.13 (1993), S. 3379–3383 (siehe S. 70, 72).
- [125] V. N. Bezmel'nitsyn, A. V. Elets'kii et al. „Fullerenes in solutions“. In: *Physics-Usp'ekhi* 41.11 (1998), S. 1091 (siehe S. 70).
- [126] Q. Ying, J. Marecek und B. Chu. „Solution behavior of buckminsterfullerene (C60) in benzene“. In: *The Journal of chemical physics* 101.4 (1994), S. 2665–2672 (siehe S. 71).
- [127] R. Dattani et al. „Fullerene oxidation and clustering in solution induced by light“. In: *Journal of colloid and interface science* 446 (2015), S. 24–30 (siehe S. 71).
- [128] F. Cataldo. „On C60 fullerene photopolymerization“. In: *Polymer International* 48.2 (1999), S. 143–149 (siehe S. 71).

-
- [129] L. Juha et al. „Fast degradation of fullerenes by ultraviolet laser radiation“. In: *Applied Physics B Photophysics and Laser Chemistry* 57.1 (1993), S. 83–84 (siehe S. 71).
- [130] R. Taylor et al. „Degradation of C₆₀ by light“. In: *Nature* 351 (1991), S. 277 (siehe S. 71).
- [131] J. Rumble, D. R. Lide und T. J. Bruno. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 99. Aufl. OCLC: 1086451763. CRC Press, 2018 (siehe S. 73).
- [132] A. Errarte und M. Bou-Ali. „DCMIX-4. Report on cell 4, ground conditions: C₆₀/THN/Tol“. Unveröffentlichter Bericht. März 2021 (siehe S. 75, 77).
- [133] A. Errarte et al. „Thermodiffusion coefficients of nanofluid binary mixtures“. In: *Microgravity Science and Technology* 31.6 (2019), S. 877–882 (siehe S. 76).
- [134] A. Einstein. „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“. In: *Annalen der physik* 4 (1905) (siehe S. 91).
- [135] P. Rossmanith und W. Köhler. „Polymer polydispersity analysis by thermal diffusion forced Rayleigh scattering“. In: *Macromolecules* 29.9 (1996), S. 3203–3211 (siehe S. 107).
- [136] W. Köhler und R. Schäfer. „Polymer analysis by thermal-diffusion forced Rayleigh scattering“. In: *New Developments in Polymer Analytics II*. Springer, 2000, S. 1–59 (siehe S. 107).
- [137] G. Wittko und W. Köhler. „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: *Philosophical Magazine* 83.17-18 (2003), S. 1973–1987 (siehe S. 107).
- [138] M. Hartung und W. Köhler. „Optical cell with periodic resistive heating for the measurement of heat, mass, and thermal diffusions in liquid mixtures“. In: *Review of Scientific Instruments* 78.8 (2007), S. 084901 (siehe S. 107).
- [139] A. Mialdun und V. Shevtsova. „Development of optical digital interferometry technique for measurement of thermodiffusion coefficients“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51.11-12 (2008), S. 3164–3178 (siehe S. 107).
- [140] H. Fouckhardt. *Photonik: Eine Einführung in die integrierte Optoelektronik und technische Optik*. Stuttgart: B. G. Teubner, 1994. DOI: 10.1007/978-3-322-94734-5 (siehe S. 110).
- [141] D. Möller. *Luft: Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht*. OCLC: 979689112. 2011. URL: <https://doi.org/10.1515/9783110200225> (siehe S. 122, 123).

- [142] P. E. Ciddor. „Refractive index of air: new equations for the visible and near infrared“. In: *Applied Optics* 35.9 (20. März 1996). DOI: 10.1364/AO.35.001566 (siehe S. 123).
- [143] P. Giacomo. „Equation for the determination of the density of moist air (1981)“. In: *Metrologia* 18.1 (1982), S. 33 (siehe S. 123).
- [144] P. Steinke. *Finite-Elemente-Methode: rechnergestützte Einführung*. de. 5., bearbeitete und ergänzte Auflage. Lehrbuch. OCLC: 905356697. Berlin Heidelberg: Springer Vieweg, 2015 (siehe S. 124).
- [145] J. v. Rotta. „Experimenteller Beitrag zur Entstehung turbulenter Strömung im Rohr“. In: *Ingenieur-Archiv* 24.4 (1956), S. 258–281 (siehe S. 125).
- [146] O. Reynolds. „An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels“. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 174 (1883), S. 935–982. DOI: 10.1098/rstl.1883.0029 (siehe S. 125).
- [147] P. M. Knupp. „Algebraic mesh quality metrics“. In: *SIAM journal on scientific computing* 23.1 (2001), S. 193–218 (siehe S. 126).
- [148] *COMSOL Multiphysics Reference Manual*. English. Version 5.4. Comsol Multiphysics. 2018 (siehe S. 126).

Liste der Publikationen und Finanzierung

Folgende chronologisch geordnete Liste zeigt alle Publikationen, welche als Autor oder Co-Autor im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind. Die Nummern beziehen sich auf die Referenzen im Literaturverzeichnis:

[69] T. Triller et al. “The Soret effect in ternary mixtures of water+ethanol+triethylene glycol of equal mass fractions: Ground and microgravity experiments”. In: *The European Physical Journal E* (2019). DOI: 10.1140/epje/i2019-11789-7

[15] M. Schraml et al. “The DCMIX project: Measurement of thermodiffusion processes in ternary mixtures on ground and in space”. In: *Acta Astronautica* (2019). DOI: 10.1016/j.actaastro.2019.04.027

[14] M. Braibanti et al. “European Space Agency experiments on thermodiffusion of fluid mixtures in space”. In: *The European Physical Journal E* (2019). DOI: 10.1140/epje/i2019-11849-0

[57] M. Schraml et al. “Measurement of non-isothermal transport coefficients in a near-eutectic succinonitrile/(d)camphor mixture”. In: *The Journal of Chemical Physics* (2019). DOI: 10.1016/j.actaastro.2020.06.020

[70] A. Mialdun et al. “Data quality assessment of Diffusion Coefficient Measurements in ternary mIXtures 4 (DCMIX4) experiment”. In: *Acta Astronautica* (2020). DOI: 10.1063/1.5098879

[83] M. Schraml et al. “The Soret coefficients of the ternary system water/ethanol/triethylene glycol and its corresponding binary mixtures”. In: *The European Physical Journal E* (2021). DOI: 10.1140/epje/s10189-021-00134-6

Diese Arbeit entstand im Rahmen des kooperativen Projekts DCMIX (AO-2009-0858/1056) der europäischen Raumfahrtagentur ESA und der russischen Raumfahrtagentur Roskosmos. Die Experimente in Bayreuth wurden durch das *Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt* (DLR 50WM1544) sowie durch das *Bundesministerium für Wirtschaft und Energie* finanziell unterstützt.

Abkürzungsverzeichnis

CAD	Computer Aided Design
CCD	Charged-Coupled Device
CFD	Computational Fluid Dynamics
DCMIX	Diffusion and thermodiffusion Coefficients in ternary mIXtures
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DRM	Differentialrefraktometer
ESA	European Space Agency
E-USOC	Spanish User Support and Operations Centre
FEM	Finite-Elemente-Methode
GPIO	General Purpose Input/Output
GRADFLEX	GRADient-Driven FLuctuation EXperiment
I ² C	Inter-Integrated Circuit
ISS	International Space Station
IVIDIL	Influence of VIBrations on DIffusion in LIquids
MC	Monte Carlo
MSG	Microgravity Science Glovebox
NASA	National Aeronautics and Space Administration (amerik. Raumfahrtagentur)
NEUF-DIX	Non-EqUilibrium Fluctuations during DIffusion in com-pleX liquids
OBD	Optical Beam Deflection
ODI	Optical Digital Interferometry

Roskosmos	russ. Raumfahrtagentur
SODI	Selectable Optical Diagnostics Instrument
TDFRS	Thermodiffusion Forced Rayleigh Scattering
TEG	Triethylenglycol
TGC	Thermogravitational Column
THN	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin

Abbildungsverzeichnis

2.1	Diffusion in mehrkomponentigen Systemen	12
3.1	Skizze des OBD-Aufbaus	16
3.2	Skizze der Soret-Zelle	17
3.3	Ablenkung innerhalb der Soret-Zelle	19
3.4	Beispiele von OBD-Kurven	20
3.5	Ellipsen nach Transformation	25
3.6	Histogramm nach Transformation	26
3.7	Einfluss der Gravitation auf OBD-Messungen	28
3.8	Skizze des dn/dT -Aufbaus	31
3.9	Skizze von SODI	34
4.1	Explosion der Antares Rakete	36
4.2	Gibbs-Diagramm zu DCMIX-3	36
4.3	OBD Signal DCMIX-3 Zelle 2	38
4.4	Brechungsindexparametrisierung DCMIX-3 Zelle 2	39
4.5	Soret-Koeffizient von DCMIX-3 Zelle 2 (OBD und TGC)	43
4.6	Soret-Koeffizient von DCMIX-3 Zelle 3 (OBD und TGC)	44
4.7	Kamerabild mit Blase in der Zelle	47
4.8	Vergleich der DCMIX-3 Runs	50
4.9	Soret-Koeffizient von Ethanol/Wasser	52
4.10	Isoliniendiagramm des Soret-Koeffizient von Ethanol/Wasser	52
4.11	Soret-Koeffizient von TEG/Wasser	54
4.12	Isoliniendiagramm des Soret-Koeffizient von TEG/Wasser	54
4.13	Soret-Koeffizient von TEG/Ethanol	55
4.14	Isoliniendiagramm des Soret-Koeffizient von TEG/Ethanol	55
4.15	Exzessvolumina von Wasser, Ethanol und TEG	57
4.16	Gibbs-Diagramm für DCMIX-3 bei 25 °C	59
4.17	Verteilung der Messpunkte	60
4.18	Konstruktion der Null-Signal-Linie	61
4.19	OBD-Signale einer DCMIX-3 Probe	63
4.20	OBD-Signal einer DCMIX-3 Probe mit zwei Moden	63
4.21	Eingrenzung der Fehlerellipse	64
5.1	Sturkturformel Buckminserfulleren	66
5.2	Ausbewahrung der ternären Fulleren-Stammlösung	68

5.3	Spektren der Fulleren Langzeitmessung	70
5.4	Dunkel und hell gelagerte Spektrometer-Küvetten	71
5.5	Verteilung der Messpunkte DCMIX-4 Kontrastfaktoren	80
5.6	Soret-Koeffizienten der OBD und SODI-Messungen zu DCMIX-4 . .	84
5.7	Eigenvektoren der beiden Moden	86
5.8	Aufspaltung der beiden Moden	91
5.9	Vergleich der Diffusionseigenwerte mit den Diffusionskoeffizienten .	94
5.10	Vergleich der Zeitskalen-Separation mit der ternären Auswertung .	99
5.11	Aufspaltung der beiden Moden mit charak. Zeiten	100
5.12	Vergleich schnelle Mode mit THN/Toluol	103
5.13	Vergleich langsame Mode mit korresp. Mischungen	104
6.1	Skizze des Prismenrefraktometers	108
6.2	Selbst entwickelter Lasershutter	109
6.3	Raumfilter des Refraktometers	110
6.4	CAD Modell der Prismenhalterung	110
6.5	Seitenansicht und Schnitt durch die Prismenküvette	111
6.6	Eingebaute Refraktometerküvette	112
6.7	Schienensystem zur Anbringung der Zeilenkamera.	114
6.8	Kamerasignal mit und ohne Schutz vor Umgebungslicht.	116
6.9	Skizze der Prismenküvette	118
6.10	Brechungsindexunterschied in Abhängigkeit der Ablenkung	119
6.11	Flussdiagramm zur Refraktometer-Auswertung	120
6.12	Intensitätsverteilung an zwei verschiedenen Positionen	121
6.13	Korrelationsfunktion der Intensitäten	122
6.14	Detailaufnahmen verschiedener Netze	127
6.15	Unterschied zwischen einfachem und extrudierten Netz	128
6.16	Berechnete Ethanolkonzentration für verschiedene Netze	129
6.17	Elementqualität des extrudierten Netzes	130
6.18	Berechnete Ethanolkonzentration für verschiedene Auflösungen . . .	131

Tabellenverzeichnis

3.1	Messsysteme des Viskosimeters.	33
4.1	Verwendete Chemikalien DCMIX-3	37
4.2	Solutale Kontrastfaktoren der OBD-Laser, DCMIX-3b Zelle 2	40
4.3	Solutale Kontrastfaktoren der OBD-Laser, DCMIX-3b Zelle 3	40
4.4	Thermische Kontrastfaktoren DCMIX3 Zelle 2,3	42
4.5	DCMIX-3 Soret-Koeffizienten aus TGC-Messungen	42
4.6	DCMIX-3 Soret-Koeffizienten aus OBD-Messungen	43
4.7	Solutale Kontrastfaktoren der SODI-Laser, DCMIX-3b Zelle 2	45
4.8	Solutale Kontrastfaktoren der SODI-Laser, DCMIX-3b Zelle 3	46
4.9	Amplitudenmatrizeinträge der DCMIX-3 SODI-Messungen	48
4.10	Thermische Kontrastfaktoren DCMIX3 Zelle 2,3	48
4.11	Thermische Kontrastfaktoren DCMIX-3, SODI	49
4.12	DCMIX-3 Soret-Koeffizienten S'_T aus SODI-Messungen	49
4.13	DCMIX-3 Soret-Koeffizienten S_T aus SODI-Messungen	50
5.1	Verwendete Chemikalien DCMIX-4	68
5.2	Thermische Kontrastfaktoren der korrespondierenden Mischungen . .	73
5.3	Diffusionskoeffizienten der korrespondierenden Mischungen	74
5.4	OBD-Amplituden der korrespondierenden Mischungen	74
5.5	Solutale Kontrastfaktoren der korrespondierenden Mischungen	75
5.6	Solutale Kontrastfaktoren aus Mondragon	75
5.7	Soret-Koeffizienten der korrespondierenden Mischungen	76
5.8	Thermodiffusionskoeffizienten der korrespondierenden Mischungen .	76
5.9	Thermodiffusionskoeffizienten aus Mondragon	76
5.10	Thermische Kontrastfaktoren DCMIX-4	78
5.11	Matrizelemente OBD-Messung DCMIX-4	78
5.12	Matrizelemente SODI-Messung DCMIX-4	79
5.13	Solutale Kontrastfaktoren der DCMIX-4 Mischung C60/THN/Toluol	81
5.14	Soret-Koeffizienten S'_T der DCMIX-4 Mischung C60/THN/Toluol .	82
5.15	Soret-Koeffizienten S_T der DCMIX-4 Mischung C60/THN/Toluol .	83
5.16	Diffusionseigenwerte C60/THN/Toluol	91
5.17	Diffusionskoeffizienten korrespondierende THN/Toluol-Mischung . .	92
5.18	Viskositäten THN/Toluol	93
5.19	Hydrodynamischer Radius von Fulleren	93

5.20	Diffusionskoeffizienten Fulleren via Stokes-Einstein	93
5.21	OBD-Konzentrationsamplituden im diagonalen Diffusionsraum . . .	95
5.22	SODI-Amplituden im diagonalen Diffusionsraum	96
5.23	Soret-Koeffizienten der Zeitskalen-separierten Auswertung	98
5.24	DCMIX-4 Werte zu S'_T	101
5.25	DCMIX-4 Werte zu S_T	102
5.26	Thermische Kontrastfaktoren von THN und Toluol	102
5.27	Solutaler Kontrastfaktor von THN/Toluol	102
5.28	OBDA-Amplituden von THN/Toluol	105
5.29	Soret-Koeffizienten der THN/Toluol-Mischung	105
5.30	DCMIX-4 Werte zu S_T	105
6.1	Steinhart-Hart-Koeffizienten DRM	113
6.2	Zusammensetzung der natürlichen Luft	122
6.3	Standardwerte der CFD-Simulation.	125
6.4	Elementqualität und Rechenzeit der Netze.	128
6.5	Vordefinierte Elementgrößen in Comsol.	131
B.1	Dichte, Schallgeschwindigkeit, Viskosität von 50 % TEG, 50 % ETH	141
B.2	Dichte, Schallgeschwindigkeit, Viskosität von 40 % TEG, 60 % ETH	142
B.3	Dichte, Schallgeschwindigkeit, Viskosität von 30 % TEG, 70 % ETH	142
B.4	Brechungsindexwerte um Wasser/Ethanol/TEG 0,33/0,33/0,33 . .	143
B.5	Brechungsindexwerte um Wasser/Ethanol/TEG 0,25/0,60/0,15 . .	144
B.6	Brechungsindexwerte von TEG/Wasser	146
B.7	Brechungsindexwerte von TEG/Ethanol	148
B.8	Brechungsindexwerte der korrespondierenden Mischung Toluol/C60	150
B.9	Brechungsindexwerte der korrespondierenden Mischung THN/C60 .	151
B.10	Brechungsindexwerte der korrespondierenden Mischung THN/Toluol	152
B.11	Brechungsindexparametrisierung DCMIX-4	153
B.12	Diffusionskoeffizienten TEG/Wasser	154
B.13	Diffusionskoeffizienten TEG/Ethanol	154
B.14	Diffusionskoeffizienten der korrespondierenden Mischungen	155
B.15	Diffusionskoeffizienten der DCMIX-4 Probe aus OBD-Messungen . .	155
B.16	Diffusionskoeffizienten THN/Toluol/C60	155
B.17	Soret-Koeffizienten TEG/Wasser	156
B.18	Soret-Koeffizienten TEG/Ethanol	157
B.19	Soret-Koeffizienten der korrespondierenden Mischungen	158
B.20	Soret-Koeffizienten der Zeitskalen-separierten Auswertung	159
B.21	Thermodiffusionskoeffizienten TEG/Wasser	160
B.22	Thermodiffusionskoeffizienten TEG/Ethanol	161
B.23	Thermodiffusionskoeffizienten der korrespondierenden Mischungen .	162
B.24	Thermodiffusionskoeffizienten der Zeitskalen-separierten Auswertung	163

Danksagung

Nach langer Zeit endet nun mit dieser Arbeit meine Zeit an der Universität. Während der fast vier Jahre als Doktorand kämpfte ich mich nie allein durch die hin und wieder schwierige Zeit. Aus diesem Grund möchte ich die letzten Zeilen meiner Dissertation nutzen, um einigen wichtigen Menschen Danke zu sagen.

Als erstes danke ich meinem Doktorvater Werner Köhler, da er mir die Möglichkeit zum Durchführen der Promotion gab. Egal, ob es ein Problem gab oder die Messergebnisse sehenswert waren, er fand stets die Zeit mit mir darüber zu diskutieren. Dank ihm konnte ich teil des DCMIX-Programms werden, was mir internationale Kontakte in die Wissenschaft und Tagungen an einigen der schönsten Orte bescherte. Aber auch während des Mittagessens oder den Kaffeepausen lernte man allerhand von ihm: So konnten wir auch lang und oft über Fotografie oder die neusten Bastelprojekte mit einem RaspberryPi sprechen. Unterm Strich kann ich also sagen, dass ich mir keine bessere Betreuung hätte vorstellen können.

Lothar Kador möchte ich dafür danken, dass er sich bereit erklärt hat, die Position des Zweitgutachters meiner Arbeit zu übernehmen.

Während meiner ganzen Doktorandenzeit durfte ich im Rahmen der DCMIX-Projekte viel mit diversen internationalen Arbeitsgruppen zusammenarbeiten. Besonders hervorheben möchte ich dabei die Arbeitsgruppe um Mounir Bou-Ali an der Universität Mondragon. Zusammen mit seiner Doktorandin Ane Errarte herrschte stets ein reger wissenschaftlicher Austausch. So konnten wir uns beidseitig immer wieder neue Denkanstöße geben und gemeinsam einige Beiträge zum DCMIX-Programm liefern. Aber nicht nur auf fachlicher Ebene war der Zusammenhalt herausragend: Immer wieder gerne denke ich an die gemeinsamen Mittag- und Abendessen auf diversen Tagungen zurück, die stets unterhaltsam waren und so dem schönen Aufenthalt in Juan-les-Pins, Madrid oder Granada noch das gewisse etwas verlieh. Man kann durchaus sagen, dass man sich durch dieses freundschaftliche Verhältnis jedes mal wieder gefreut hat, wenn man sich auf einer Tagung getroffen hat.

Für technische Fragen jeglicher Art konnte ich jederzeit an Stefan Schlicht und Werner Reichstein herantreten - vorausgesetzt man hat sie in den vielen Räumlichkeiten auffinden können. Egal, ob es um elektrische Schaltungen und Lötkenntnisse oder um Druckluft- oder Vakuumsysteme ging, bei euch fand man immer die passenden Antworten.

Als ich damals in die Arbeitsgruppe kam, lernte ich auch ziemlich schnell Thomas Triller und Bastian Pur kennen. Ihr habt mich zwar immer gewarnt nicht zu promovieren und zeitweise hatte ich bereut nicht auf euch gehört zu haben, aber

dennoch habt ihr mir geholfen wo ihr nur konntet. Der wichtigste Teil waren mit Abstand die Kaffeepausen, die zwar meistens zum Lästern verwendet wurden, aber ab und an waren auch mal nützliche Gespräche dabei. Wenig später ist dann auch Daniel Sommermann zu unserer Gruppe gestoßen und ich glaube ich kann für uns alle sprechen, dass man sich bessere Arbeitskollegen wohl kaum vorstellen kann. Ohne euch wären die Tagungen nur halb so lustig und auch der Alltag wäre viel zu ernst gewesen, wenn man nicht mal Kollegen hat, die mit einem gemeinsam einen ganzen Versuchsaufbau beerdigen. Neben vielem unnützen Wissen habe ich Bastian auch viele hilfreiche Tipps zu verdanken, zum Beispiel, dass man bei einem Leistungsmessgerät vielleicht besser auf den Sensor zielt anstatt auf das Gehäuse. Dann muss man sich auch nicht wundern, wieso das Messgerät nichts anzeigt.

Zwei weitere Kollegen, denen ich danken möchte sind Patrick Beer und Andrea Albert. Durch „höhere Mächte“ wurde der Lehrstuhl zwar gespalten, jedoch kennen wir uns schon viel zu lang, als das uns das gestört hätte. Außerdem habe ich ja den Diplomatenstatus bei euch in der Arbeitsgruppe. Wir haben mit Abstand am meisten durchgemacht, wir kennen uns seit Beginn des Studiums. Zwar war ich da noch der unfreundlich wirkende Typ mit den weiten Hosen, das hat euch aber dennoch nicht davon abgehalten, euch mit mir anzufreunden. Ziemlich schnell war dann auch der Morgenkaffee fester Bestandteil unseres Uni-Alltags. Während der Masterarbeit und Promotion sind wir noch etwas enger geworden. Dabei möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass unsere Gespräche während der durchaus langen Kaffee- und Mittagspausen immer eindeutig zweideutig waren. Dabei haben wir auch so manche fragwürdige Geschichte vom gegenüber erfahren. Auf die Anekdoten zu Jogginghosen, Salami und Anatomie möchte ich hier jedoch aus Platzgründen verzichten. Patrick und Andrea, die Zeit mit euch während der Promotion werde ich nie vergessen und immer mit einem lauten Lachen daran zurück denken. Es heißt ja auch immer so schön, dass sich während des Studiums Freundschaften fürs Leben ergeben.

Als letztes möchte ich meiner ganzen Familie danken. Insbesondere meinen Eltern, Karin und Michael, verdanke ich all das, was ich bisher erreicht habe. Sie haben mir nicht nur das Studium finanziert sondern haben von Anfang an meine Talente gefördert und mir stets geholfen meine Träume zu verwirklichen. Ohne eure Unterstützung wäre ich mit Sicherheit nicht Physiker geworden und hätte auch nicht diese Arbeit verfasst, um meinen Dokortitel zu erhalten. Leider können noch so viele Worte meine Dankbarkeit euch gegenüber nicht ausdrücken, deshalb muss ein einziges genügen: Danke.

Marcel P. Schraml

Eidesstattliche Versicherung

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

Weiterhin erkläre ich, dass ich die Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe, noch künftig in Anspruch nehmen werde.

Zusätzlich erkläre ich hiermit, dass ich keinerlei frühere Promotionsversuche unternommen habe.

Bayreuth, 22.12.2021

.....
Marcel P. Schraml