

Kapitel 1

Einleitung

1856 und 1879 entdeckten LUDWIG [137] und SORET [190] unabhängig voneinander, daß ein Temperaturgradient in mehrkomponentigen Systemen einen Massenstrom auslöst. Die Kopplung zwischen Temperatur und Konzentration bezeichnet man deshalb als Ludwig-Soret-Effekt. Sie wird durch den Thermodiffusionskoeffizienten D_T charakterisiert. Im folgenden werden nur binäre Mischungen betrachtet. In einem einfachen Experiment zur Messung des Thermodiffusionskoeffizienten bringt man die binäre Flüssigkeit zwischen zwei temperierte Metallplatten unterschiedlicher Temperatur mit bekanntem Abstand und mißt den zeitlichen Verlauf der sich einstellenden Konzentrationsverteilung. Eine der beiden Substanzen reichert sich aufgrund des Ludwig-Soret-Effekts in den wärmeren, die andere in den kälteren Bereichen an. Der zeitliche Verlauf des Experiments ist durch den Interdiffusionskoeffizienten D gekennzeichnet. Das Maß für die erreichbare Konzentrationsänderung durch den Ludwig-Soret-Effekt ist der Soretkoeffizient $S_T = D_T/D$, der als Quotient aus Thermodiffusions- und Diffusionskoeffizient definiert ist.

Der Ludwig-Soret-Effekt bietet also in zweikomponentigen Flüssigkeiten die Möglichkeit, eine teilweise Separation von Flüssigkeiten zu erreichen. Diese Eigenschaft ist besonders in der Nähe des Phasenübergangs binärer Mischungen interessant, bei dem die Mischung von sich aus in zwei getrennte flüssige Phasen separiert. Binäre Mischungen sind im allgemeinen nicht für jede Temperatur und für jede Konzentration miteinander mischbar. Als Funktion der Temperatur kann eine obere oder eine untere Mischungslücke, oder beides, auftreten. Bei der sogenannten kritischen Konzentration und Temperatur geschieht diese Entmischung kontinuierlich, und der Vorgang ist durch einen Phasenübergang zweiter Ordnung gekennzeichnet. Bei Annäherung an den kritischen Punkt aus dem Einphasengebiet beobachtet man ein Anwachsen der Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen. Die besondere Faszination bei Experimenten am kritischen Punkt liegt in der Universalität begründet. Die Korrelationslänge übersteigt hier mikroskopische Längenskalen. Das kritische Verhalten der Transportkoeffizienten ist deshalb unabhängig von der untersuchten Mischung und zeigt ein universelles Skalenverhalten als Funktion des Temperaturabstandes zum kritischen Punkt. Viele Transportkoeffizienten divergieren oder verschwinden aufgrund dieser langreichweitigen Konzentrationsfluktuationen am kritischen Punkt. Im Vergleich dazu haben die Transportkoeffizienten für große Temperaturabstände vom Phasenübergang

eine nur sehr schwache Temperaturabhängigkeit. Die genaue Kenntnis des kritischen Verhaltens der Transportkoeffizienten ist aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit und der anormalen Werte von großer technischer und wissenschaftlicher Bedeutung [139, 184].

1954 ging VAN HOVE [94] noch davon aus, daß die Eigenschaften der Transportkoeffizienten, die nicht thermodynamischer Natur sind, durch Stöße auf molekularer Ebene bestimmt werden und durch die langreichweitigen Fluktuationen nicht gestört werden. Somit wurde das kritische Verhalten der Transportkoeffizienten mit der Änderung ihres thermodynamischen Anteils erklärt. Ende der 50er und in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts stellte man jedoch in mehreren Experimenten fest, daß diese Annahmen falsch sind und den Experimenten widersprechen [181]. Die Experimente konnten Anfang und Mitte der 70er Jahre durch die Modenkopplungsrechnung und dynamische Renormierungsgruppenrechnungen erklärt werden [92, 186].

Erste theoretische Überlegungen zum Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten am Phasenübergang können bei KAWASAKI [103] in der Veröffentlichung von 1966 gefunden werden, der einen konstanten Thermodiffusionskoeffizienten bei Annäherung an den Phasenübergang vorhersagte.

1968 berechnete SWIFT [196] mit Argumenten der Modenkopplung den Thermodiffusionskoeffizienten zu $D_T \propto (T - T_c)^{(\gamma + \eta - 2\nu)/2}$, was zum damaligen Kenntnisstand eine schwache Divergenz des Thermodiffusionskoeffizienten bedeutete. Bei dem Term $(\gamma + \eta - 2\nu)/2$ handelt es sich um eine Skalenrelation für kritische Exponenten, die nach heutigen Erkenntnissen exakt erfüllt wird, $(\gamma + \eta - 2\nu)/2 = 0$.

Diese Ergebnisse standen im starken Widerspruch zu den Schlußfolgerungen von PAPOULAR [159], der eine sehr starke Divergenz des Soretkoeffizienten mit dem Skalenverhalten $S_T \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ ($\gamma \approx 4/3$) erwartete. Dies führte PAPOULAR einerseits auf eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten $D \propto (T - T_c)^{\gamma/2}$ und andererseits auf eine Divergenz des Thermodiffusionskoeffizienten $D_T \propto (T - T_c)^{-\gamma/2}$ zurück.

Einen anderen Weg beschritten ANISIMOV et al. [6, 8] mit der Isomorphismustheorie des Phasenübergangs, die wiederum ein konstantes Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten am Phasenübergang prognostiziert. MISTURA erhielt mit ähnlichen Argumenten die gleichen Ergebnisse [147, 148].

Die genauesten Ergebnisse aus dem Bereich der Theorie resultieren aus dynamischen Renormierungsgruppenrechnungen. Die erste Rechnung wurde 1976 von SIGGIA et al. durchgeführt [186]. Die neueste Rechnung stammt aus dem Jahre 1998 von FOLK und MOSER [67]. In beiden Veröffentlichungen ist für den Thermodiffusionskoeffizienten kein kritisches Verhalten zu erwarten; er bleibt konstant.

Während die theoretischen Vorhersagen zum kritischen Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten bis auf eine einzige Ausnahme eindeutig sind, sind die experimentellen Ergebnisse für den Thermodiffusionskoeffizienten in der Literatur sehr umstritten.

1956 experimentierte THOMAS mit einer Mischung aus Nitrobenzol und n-Hexan nahe des flüssig-flüssig Phasenübergangs und stellte eine Divergenz des Soretkoeffizienten fest [199]. THOMAS folgerte aus theoretischen Überlegungen und seinen gemessenen Werten für den Soretkoeffizienten, daß nur der thermodynamische Anteil im Diffusionskoeffizienten Ursache für das kritische Verhalten des Soretkoeffizienten sein kann, und der Thermo-

diffusionskoeffizient kein kritisches Verhalten zeigt. 1957 haben CLAEISSON und SUNDELOF den Diffusionskoeffizienten für diese Mischung bestimmt [40], so daß erst dann aus Kenntnis von Soretkoeffizient und Diffusionskoeffizient die Berechnung des Thermodiffusionskoeffizienten möglich war. Dabei kamen sie zu dem Ergebnis, daß der Soretkoeffizient am Phasenübergang divergiert, weil einerseits der Thermodiffusionskoeffizient divergiert und andererseits der Diffusionskoeffizient gegen Null strebt. 1966 bestätigten HAASE und BIERNERT mit Messungen an einer Mischung aus Wasser und Triäthylamin diese Aussage [85]. Experimentelle Schwierigkeiten verhinderten allerdings Messungen in unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs. TICHACEK und DRICKAMER [200] studierten 1957 eine Mischung aus Isooktan und Perfluoroheptan. Die konzentrationsabhängigen Messungen wurden bei drei verschiedenen Temperaturen um die kritische Konzentration herum durchgeführt. Die Experimentatoren beobachteten für dieses System ebenfalls einen Anstieg des Soretkoeffizienten, aber eine Aussage über das quantitative Temperaturverhalten war nicht möglich.

GIGLIO und VENDRAMINI [76] waren 1975 die Ersten, die mit einer optischen Diffusionszelle am System Anilin und Cyclohexan das Skalenverhalten des Soretkoeffizienten zu $S_T \propto (T - T_c)^{-0.73}$ bestimmten. T_c ist die kritische Entmischungstemperatur. Der Thermodiffusionskoeffizient blieb bei Annäherung an den Phasenübergang konstant. Diese experimentelle Studie lieferte bis zum heutigen Zeitpunkt das einzige quantitative Ergebnis in niedermolekularen flüssigen Mischungen. WIEGAND [118] war in der Lage mit Hilfe der Meßmethode *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering* (TDFRS) die gemessenen Soretkoeffizienten von GIGLIO und VENDRAMINI zu verifizieren. Der Thermodiffusionskoeffizient war aber in den Messungen von WIEGAND nicht konstant, sondern nahm in dem untersuchten Temperaturbereich $T - T_c \approx 20$ K bis 1 K oberhalb des kritischen Punktes um 30 % ab.

Die Messung von Transportkoeffizienten ist generell in der Nähe des kritischen Punktes in binären Systemen eine sehr schwierige Aufgabe, was auch die dargestellten Literaturergebnisse zeigen. Zur Messung von Transportkoeffizienten muß das System durch äußere Störungen aus dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand gebracht werden, was beim Ludwig-Soret-Effekt durch Anlegen eines Temperaturgradienten geschieht. Die Änderung der Transportkoeffizienten ist in der Nähe des Phasenübergangs eng mit dem Temperaturabstand zum kritischen Punkt verknüpft. Im Experiment mittelt man die Meßgrößen durch den angelegten Temperaturgradienten über einen bestimmten Temperaturbereich. Diese Mittelung kann für die verschiedenen Meßgrößen unterschiedlich ausfallen, je nach dem wie stark die Änderung der Meßgröße bei Annäherung an den Phasenübergang ist und auf welche Art und Weise die Meßgröße bestimmt wird. Die wichtigste Forderung an das Experiment zur Messung von Transportkoeffizienten in der Nähe des kritischen Punktes ist deshalb ein kleiner Temperaturgradient, der jedoch die treibende Kraft für den Ludwig-Soret-Effekt darstellt. Die Verwendung kleiner Temperaturgradienten führt damit zu kleineren Meßsignalen. Die quantitative Erfassung des Thermodiffusions- und des Soretkoeffizienten in der Nähe des Phasenübergangs stellt aufgrund des vorgetragenen Sachverhaltes eine besondere Herausforderung an den Experimentator und seine experimentelle Meßmethode dar. Unter diesem Gesichtspunkt müssen auch die Literaturergebnisse bewertet werden. Der Einsatz moderner Laseroptik zur Detektion der resultie-

renden Konzentrationsgradienten ermöglichte es, die eingesetzten Temperaturgradienten um 2–3 Größenordnungen zu reduzieren. Im Falle der Experimente von THOMAES (Seite 194 in [203]) und HAASE et al. [85] betrugen die eingesetzten Temperaturgradienten 10^3 – 10^4 K/m. GIGLIO und VENDRAMINI [76] bzw. WIEGAND konnten im Gegensatz dazu den Temperaturgradienten auf 10^0 – 10^2 K/m verringern. Man kann festhalten, daß alle betrachteten Experimente eine Divergenz des Soretkoeffizient bei Annäherung an den Phasenübergang zeigen [76, 85, 118, 199]. Messungen mit kleinerem Temperaturgradienten beobachteten einen konstanten bzw. abnehmenden Thermoeffusionskoeffizienten [76, 118], wohingegen bei größerem Temperaturgradienten eine Divergenz des Thermoeffusionskoeffizienten festgestellt wurde [40, 85, 199].

Der Einsatz moderner Laseroptik bietet sich nicht nur zur Detektion an, sondern auch zum lokalen Heizen der Probe und damit zur Erzeugung der Temperaturgradienten. In der Literatur sind bereits verschiedene Methoden beschrieben, um Mischungen in der Nähe des Phasenübergangs mit Hilfe von Laserstrahlen, aufgrund kritischer Anomalien physikalischer Größen, effektiv zu manipulieren. POHL [165] war 1980 der Erste, der mit einer holographischen Gittermethode eine kritische Mischung untersuchte. Diese Mischung aus 2,6-Lutidin und Wasser hat eine obere Mischungslücke, so daß sie mit Hilfe eines Laserstrahls in das Zweiphasengebiet erhitzt werden konnte. Im Einphasengebiet beobachtete er, daß induzierte Konzentrationsänderungen wieder exponentiell relaxierten. Erhitzte er die Probe mit dem holographischen Gitter in das Zweiphasengebiet, so beobachtete er ein Anwachsen der induzierten Konzentrationsänderung, die nach dem Abkühlen der Probe zurück in das Einphasengebiet wieder exponentiell relaxierten. WIEGAND verwendete wie oben beschrieben TDFRS, um die Thermoeffusion an der Mischung Cyclohexan und Anilin zu bestimmen. 1997 zeigten BUNKIN et al. [27] mit Hilfe von Lasern, daß lichtinduzierte Barodiffusion als effektiver Mechanismus dienen kann, um eine geschichtete Lösung in den metastabilen Bereich zu kühlen. Barodiffusion ist Kopplung des Massentransports an einen Druckgradienten. 1998 und 1999 untersuchten BUIL et al. [26] und DELVILLE et al. [46] Phasenübergänge erster Ordnung in flüssigen Mischungen mit holographischen Gittern und leicht fokussierten Laserstrahlen.

Problemstellung

Die Meßmethode TDFRS verwendet Laserstrahlen sowohl zum Heizen der Probe als auch zur Detektion der sich einstellenden Konzentrationsverteilung. Diese Meßmethode ermöglicht deshalb die präzise Bestimmung des Thermoeffusionskoeffizienten, bei der äußerst kleine Temperaturgitter mit Amplituden von $10\ \mu\text{K}$ und einer definierten Längenskala im Mikrometerbereich aufgeprägt werden können. Als Folge des Temperaturgitters entsteht ein Konzentrationsgitter, das durch einen Leselaser abgetastet wird. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird dieses Experiment mehrmals in identischer Form zur Mittelung der Meßdaten wiederholt. Die Anwendung von TDFRS auf Polymermischungen stellt im Vergleich zu den niedermolekularen Mischungen aufgrund der typischerweise 2–3 Größenordnungen kleineren Diffusionskoeffizienten eine sehr anspruchsvolle und zeitaufwendige Aufgabe für den Experimentator dar. Es müssen sehr lange Equilibrierungszeiten

eingehalten werden, da zusätzlich der Diffusionskoeffizient am Phasenübergang verschwindet und damit eine Verlangsamung der Systemdynamik eintritt. Dies erfordert die Verwendung kleiner Streifenabstände, um die Messungen in endlicher Zeit durchführen zu können. Mit der Verkleinerung des Streifenabstandes sinkt der erzielbare Temperaturgradient, so daß ein Kompromiß zwischen diesen beiden Beschränkungen gefunden werden muß.

Aufgrund der dargestellten experimentellen Problematik existieren nur für die niedermolekulare Mischung aus Anilin und Cyclohexan quantitative Messungen zum Thermodiffusionskoeffizienten in der Nähe des Phasenübergangs. Die experimentellen Herausforderungen steigen in der Materialklasse der Polymermischungen weiter an, so daß für diese Systeme verständlicherweise keine Meßdaten in der Literatur zu finden sind. Dabei ist gerade bei Polymermischungen zu erwarten, daß die Konzentrationsänderung größer als in niedermolekularen Systemen ist [124]. Dies kann man aus thermischen Feldflußfraktionierungsmessungen an Polymerlösungen ableiten, die einen molekulargewichtsunabhängigen Thermodiffusionskoeffizienten beobachtet haben [74, 113, 124]. Da der Diffusionskoeffizient in Polymermischungen für mittlere Konzentrationsbereiche um 1–2 Größenordnungen kleiner ist, wächst der Soretkoeffizient um diesen Faktor an. Dieser Effekt verstärkt sich bei Annäherung an den Phasenübergang weiter, so daß der Ludwig-Soret-Effekt in Polymermischungen am Phasenübergang eine große Rolle spielt.

In der Literatur findet man einige Veröffentlichungen, die sich in Computersimulationen [9, 98, 132, 133] oder in Experimenten [164, 202] mit der Dynamik des Entmischungsprozesses von Polymermischungen und niedermolekularen Flüssigkeiten bei angelegtem Temperaturgradienten befassen. Bei allen Arbeiten wird der Massentransport aufgrund des Ludwig-Soret-Effekts vernachlässigt, der jedoch in der Umgebung des kritischen Punktes einen signifikanten Einfluß haben kann. Der Ludwig-Soret-Effekt bietet darüber hinaus die Möglichkeit, durch Anwendung fokussierter Laserstrahlen den Entmischungsprozeß auf kleinen Längenskalen kontrolliert und örtlich flexibel zu stören. Damit ist eine gezielte Manipulation der Konzentrationsverteilung möglich. In der Literatur wurden dazu bisher nur wenige Verfahren diskutiert [102, 131]. Im Rahmen des Projekts A8 im SFB481 werden die Messungen im Zweiphasengebiet durch Computersimulationen, die erstmals den Einfluß der Thermodiffusion bei der spinodalen Entmischung berücksichtigen, von KREKHOV und KRAMER begleitet.

Die Messungen des Thermodiffusionskoeffizienten im Einphasengebiet werfen die Frage auf, ob in unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs in Polymermischungen das gleiche Skalenverhalten wie in der niedermolekularen Mischung aus Cyclohexan und Anilin zu erwarten ist. Für den Diffusionskoeffizienten konnte bereits experimentell gezeigt werden [143, 194], daß unmittelbar am Phasenübergang Polymermischungen in die Klasse niedermolekularer binärer Mischungen hinsichtlich des kritischen Verhaltens eingeordnet werden können und die Natur der Polymere nicht zum Tragen kommt. Die polymeren Eigenschaften treten erst beim Übergangsverhalten des Diffusionskoeffizienten von Ising zu Mean-Field auf [143, 144]. Sollte der Thermodiffusionskoeffizient am Phasenübergang konstant sein, lassen sich diese Beobachtungen auf den Soretkoeffizienten übertragen. Zudem ist in Polymermischungen eine Änderung der Polymerisationsgrade der beiden Mischungspartner möglich, ohne allzu sehr die chemischen Eigenschaften der Mischung zu verändern.