

Flüssige Grenzphasensysteme: Struktur, optische und Grenzflächeneigenschaften

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat)



Vorgelegt der

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

von Herrn Tino Wadewitz
geb. am 22. April 1970 in Leisnig

Gutachterin/Gutachter:

1. Prof. Dr. habil. J. Winkelmann,
Martin-Luther-Universität Halle/ Wittenberg
2. Prof. Dr. habil. G. H. Findenegg,
Technische Universität Berlin
3. Prof. Dr. habil. H. Krienke,
Universität Regensburg

Halle (Saale), den 17.12.1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Beschreibung flüssiger Grenzflächen	10
2.1	Thermodynamik flüssiger Grenzflächen	10
2.1.1	Definition der Oberflächenspannung.....	10
2.1.2	Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung.....	12
2.1.3	Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung – die Gibbs'sche Adsorptionsisotherme.....	13
2.2	Struktur flüssiger Grenzflächen – Dichtefunktionaltheorie (DFT).....	17
2.2.1	Statistische Thermodynamik inhomogener Systeme.....	17
2.2.2	Die Freie Energie der molekularen Systeme	21
2.2.3	Das Lennard-Jones Paarpotential.....	23
2.2.4	Das Hartkugelreferenzsystem	26
2.2.5	Dichtefunktionalapproximationen	28
2.2.5.1	Local Density – Mean Field Approximation (LDA-MF)	29
2.2.5.2	Smoothed Density- Mean Field Approximation (SDA-MF).....	31
2.2.5.3	LDA-PT Approximation.....	33
2.2.6	Eine analytische Berechnungsmöglichkeit der Radialverteilungs- funktion eines Hartkugelfluids.....	35
2.3	Das Kapillarwellenmodell	41
2.4	Vorausberechnung optischer Eigenschaften einer Flüssigkeitsoberfläche	44
2.4.1	Elliptizität	44
2.4.1.1	Definition der ellipsometrischen Parameter	44
2.4.1.2	Reflektion von einer Oberfläche mit kontinuierlichem Dichteprofil.....	46
2.4.2	Spekulare Röntgenreflektivität	48
3	Experimentelle Untersuchung flüssiger Grenzflächen	52
3.1	Die Methode des hängenden Tropfens	52
3.1.1	Aufbau einer Apparatur für Präzisionsmessungen nach der Methode des hängenden Tropfens	53
3.1.1.1	Die Meßzelle.....	55
3.1.1.2	Die Dosiereinheit	57
3.1.1.3	Das Temperiersystem	57
3.1.2	Experimentelle Prozeduren.....	57
3.1.2.1	Verwendete Substanzen.....	57
3.1.2.2	Herstellung der Proben	58
3.1.2.3	Kalibrierung	58
3.1.2.4	Meßablauf	59
3.1.3	Berechnung der Grenzflächenspannung aus einem Tropfenprofil	60
3.2	Dichtemessung in reinen Flüssigkeiten und koexistierenden flüssigen Phasen.....	64
3.2.1	Dichtemessung im Einphasengebiet	64

3.2.2	Aufbau einer Apparatur zur Messung von Dichtedifferenzen zwischen koexistierenden flüssigen Phasen	64
3.2.2.1	Aufbau und Auswertung.....	65
3.2.2.2	Meßablauf.....	66
3.3	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen.....	67
3.3.1	Oberflächenspannungsmessungen.....	67
3.3.1.1	Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten	67
3.3.1.2	Oberflächenspannung in binären Systemen.....	71
3.3.1.3	Oberflächenspannung und Dichte des ternären Systems Toluen/DMF/n-Heptan	78
3.3.2	Ideale und reale relative Gibbs-Excesskonzentration.....	82
3.3.3	Grenzflächenspannungsmessungen in binären Systemen.....	86
3.3.3.1	Koexistenzdichten.....	86
3.3.3.2	Grenzflächenspannung.....	88
3.3.4	Grenzflächenspannung und Dichte im Entmischungsgebiet des ternären Systems n-Heptan/Toluol/DMF.....	91
4	Modellierung und Vorhersage von Grenzflächeneigenschaften	96
4.1	Reine Simple Fluide	96
4.1.1	Grenzflächeneigenschaften simpler Fluide – Einfluß der attraktiven Wechselwirkungen.....	96
4.1.2	Vorausberechnung spekularer Röntgenreflektivitäten einer Flüssigkeitsoberfläche simpler Fluide – Einfluß der Kapillarwellen ..	106
4.2	Binäre Mischungen.....	111
4.2.1	Vorausberechnung ellipsometrischer Parameter simpler Fluid und ihrer Mischungen – Einfluß der Feinstruktur der Grenzfläche.....	111
4.2.1.1	Struktur der Flüssig-Dampf Grenzfläche binärer Mischungen simpler Fluide	112
4.2.1.2	Vorausberechnung der ellipsometrischen Parameter in binären Mischungen simpler Fluide	116
4.3	Ternäre Mischungen	120
5	Schlußfolgerung und Ausblick	125
6	Anhang	130
7	Literaturverzeichnis	148

1 Einleitung

Ober- und Grenzflächenphänomene spielen eine bedeutende Rolle in der Natur und ziehen sich durch alle Bereiche des täglichen Lebens. So wird die Nährstoffaufnahme bei Pflanzen durch die Kapillarität des Röhrensystems beeinflusst. Im menschlichen Organismus gebildete grenzflächenaktive Substanzen ermöglichen eine optimale Verdauung der Nahrung. Ein körpereigenes Surfactant, das in der menschlichen Lunge produziert wird, dient dem Abtransport von aufgenommenen Schadstoffen.

Die Kenntnis und Optimierung von Grenzflächeneigenschaften bildet in vielen Industriezweigen die Grundlage zur Verbesserung von Produktionsprozessen und Produkteigenschaften, die neben ökonomischen in zunehmendem Maße ökologischen Ansprüchen hinsichtlich der Nutzung alternativer Energiequellen sowie der Vermeidung umweltschädlicher Neben- und Endprodukte genügen müssen.

Färbeprozesse in der Textilindustrie werden vom Benetzungsverhalten der Fasern beeinflusst. Zur Entwicklung neuer Lacke auf Wasserbasis oder von Beschichtungssystemen mit hohem Feststoff- und niedrigem Lösungsmittelanteil sind umfassende Untersuchungen von Grenzflächeneffekten notwendig. Große Bedeutung besitzen Grenzflächen in vielen chemischen und biologischen Prozessen, bei denen chemische Reaktionen an Grenzflächen ablaufen¹.

Eine besondere Rolle spielen Grenzflächeneigenschaften beim Stofftransport durch eine Grenzfläche in Extraktionsprozessen, wie zum Beispiel der Entphenolung von Abwässern durch Flüssigmembranextraktion mittels Doppelmembrantechnik. Dabei wird der Stoffaustausch durch eine flüssige Grenzschicht insbesondere von ihrer inneren Struktur beeinflusst. Diese manifestiert sich im Verlauf der Dichte beim Übergang von einer Phase in die andere, der damit verbundenen Grenzschichtdicke sowie im Fall von Flüssigkeitsmischungen einer möglichen Anreicherung von einzelnen Komponenten in der Grenzschicht. Die räumliche Vorstellung über die Form der Konzentrationsprofile sowie Aussagen zur An- und Abreicherung einer Komponente in der Phasengrenzschicht bilden wichtige Grundlagen für eine Modellierung der Flüssig-Flüssig Extraktion.

Erste Versuche, die Grenzflächenphänomene auf molekularer Ebene zu verstehen, begannen am Anfang des 19. Jahrhunderts auf der Basis einer mechanischen Betrachtungsweise der Materie. Daß sich die Flüssigdichte beim Übergang in die Gasphase nicht sprunghaft ändert, wurde zuerst 1831 von Poisson² erkannt. Er war überzeugt, daß die Dichte kontinuierlich über einen Bereich, der vergleichbar mit der Reichweite der zwischenmolekularen Wechselwirkungen ist, abfallen muß. 1873 veröffentlichte van der Waals, basierend auf der These der „Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes“ von J. Thomson, eine erste quantitative Theorie zur Beschreibung des gesamten Zustandsgebietes eines realen Gases². Bis zum heutigen Zeitpunkt wurden auf der Basis molekularer Vorstellungen mit Hilfe der statistischen Thermodynamik eine Vielzahl von Modellen zur Beschreibung der Bulkigenschaften einer Flüssigkeit entwickelt³. Die Schwierigkeit bei der

Beschreibung des flüssigen Zustandes besteht in der Stellung einer Flüssigkeit zwischen Festkörper und Gas. Im Gegensatz zum festen und gasförmigen Zustand gibt es kein idealisiertes Modell, wie zum Beispiel das eines idealen Gases, welches exakt behandelt werden kann. Gittertheorien auf der einen Seite betrachten die Flüssigkeit wie einen Kristall mit Fehlstellen und größerer Beweglichkeit der Teilchen, überbewerten jedoch den Feststoffcharakter der Flüssigkeit und sind somit auf die Umgebung des Tripelpunktes beschränkt. Auf der anderen Seite können die Eigenschaften einer Flüssigkeit bei nicht zu großen Dichten auch durch systematische Korrekturen zum Idealgaszustand wiedergegeben werden.

Die statistische Thermodynamik leitet die phänomenologischen thermodynamischen Eigenschaften eines Systems aus den Eigenschaften seiner Moleküle ab. Die Gesamtenergie des molekularen Systems setzt sich aus der kinetischen Energie der Moleküle und der potentiellen Energie auf Grund von Wechselwirkungen zwischen ihnen zusammen und ist eine kontinuierliche Funktion der Orts- und Impulskoordinaten der Teilchen. Den durch die Gesamtheit der Koordinaten aller Moleküle aufgespannten Raum bezeichnet man als Phasenraum. Zur Reduktion des Phasenraumes schreibt man die statistischen Gleichungen als Integrale über Verteilungsfunktionen. Näherungsweise kann man die intermolekulare Energiefunktion in der Flüssigkeit als Summe von Paarwechselwirkungen darstellen. Aus der Kenntnis der Verteilungsfunktion lassen sich thermodynamische Größen für ein bestimmtes Wechselwirkungspotential berechnen. Zur theoretischen Berechnung der Paarverteilungsfunktionen wurden Integralgleichungen entwickelt. So erhält man aus der Ornstein-Zernicke (OZ)-Gleichung durch Approximationen für die direkte Korrelationsfunktion die Percus-Yevick (PY)-Integralgleichung und die Hypernetted chain (HNC)-Gleichung. Diese sind jedoch nur für einfache Potentialmodelle, wie Harte Kugeln analytisch lösbar.

Als Alternative zu den Integralgleichungstheorien lassen sich thermodynamische Eigenschaften einer homogenen Flüssigkeit mittels Störungstheorien berechnen. Grundlage ist die Aufspaltung des Wechselwirkungspotentials in einen Referenzteil, dessen Eigenschaften exakt beschreibbar sind, und einen Störterm. Eine betrachtete Zustandsgröße des Systems, wie zum Beispiel die Freie Energie, führt man dann durch eine Reihenentwicklung auf das Referenzsystem zurück. Als Referenzsystem wird dabei oft ein Hartkugelsystem verwendet. Die Idee, eine Flüssigkeit in erster Näherung durch ein System Harter Kugeln, welche sich in einem homogen Hintergrundpotential bewegen, zu beschreiben, geht bereits auf van der Waals zurück.

Obwohl mit Hilfe von Integralgleichungs- und Störungstheorien in den letzten Jahren beachtliche Erfolge bei der Beschreibung des Phasenverhaltens reiner Flüssigkeiten und ihrer Mischungen erzielt wurden, ist eine äquivalente Modellierung inhomogener Systeme noch nicht erreicht. In inhomogenen Systemen, wie zum Beispiel einer Flüssig-Dampf-Grenzschicht, ändert sich die Dichte beim Übergang zwischen den homogenen Phasen kontinuierlich und wird somit zu einer

ortsabhängigen Größe. Die thermodynamischen Funktionen werden dann Funktionale der Dichte. Zu solchen Systeme gehören neben freien Flüssigkeitsoberflächen, flüssig-flüssig Grenzflächen sowie Flüssigkeits-Festkörper Grenzflächen, wie sie in Poren auftreten. Die Grenzflächen betrachtet man dabei vereinfachend meist als planar, d.h. die Dichte ist dann nur eine Funktion des senkrechten Abstandes zur ebenen Grenzfläche (z-Achse) und wird als Dichteprofil bezeichnet. Ausgangspunkte zur Berechnung des Dichteprofiles sind zum Einen die Dichtefunktionaltheorie (DFT)^{3,4,5,6,7,8,9,10} sowie Integralgleichungen^{11,12,13,14,15}, wie die Born-Green-Yvon (BGY)-Gleichung³ oder die Lovett-Mou-Buff-Wertheim (LMBW)-Gleichung¹⁶.

Die Dichtefunktionaltheorie kann als Analogon zu den Störungstheorien homogener Systeme betrachtet werden. Ihr Vorteil liegt im direkten Zugang zum chemischen Potential. Der Ursprung der Dichtefunktionaltheorie geht zurück auf Arbeiten von Ebner et al.⁸⁵, Mermin⁸⁶ und Evans⁴. Ausgangspunkt der Betrachtungen ist das Großkanonische Potential für inhomogene Systeme. Das intermolekulare Wechselwirkungspotential wird in einen repulsiven und einen attraktiven Term aufgespalten. Dies führt zu einer Aufspaltung der Freien Energie des inhomogenen Systems. Die Funktionalableitung des Großkanonischen Potentials im Sinne einer Variationsrechnung ergibt mit geeigneten Approximationen für die Freie Energie Ausdrücke für die chemischen Potentiale der einzelnen Spezies. Aus ihnen können iterativ die Dichteprofile der Komponenten berechnet werden. Sie enthalten sowohl Informationen über die Anreicherung einer Spezies an der Grenzfläche, bilden aber auch die Grundlage für die Berechnung der Grenzflächenspannung.

Die Modellierung von Struktur und Grenzflächeneigenschaften hat gerade in den letzten Jahren eine schnelle Entwicklung genommen. War das Hauptaugenmerk anfangs auf die Beschreibung von Adsorptionsvorgängen und Benetzung an festen Wänden gerichtet^{5,6}, so zeigt sich nun eine beachtliche Verbreiterung der Anwendungsgebiete. Sie reichen von Problemen der Konzentrations- und Ladungsverteilung an der Grenzfläche Elektrolytlösung/Elektrode¹⁷, vom Verhalten von zweidimensionalen Oberflächenfilmen¹⁸ oder von flüssigkristallinen Systemen mit ihren geordneten Phasen¹⁹ bis zur Beschreibung polymerer Systeme²⁰. Die Modellierung der Adsorption, vor allem in porösen Systemen, ist nach wie vor ein wichtiges Arbeitsgebiet. Daneben treten aber Untersuchungen von Schmelzvorgängen und von Prozessen an freien Grenzflächen zunehmend in den Mittelpunkt des Interesses^{21,22}. Parallel zur Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie folgten Arbeiten zur Beschreibung der Grenzphasen in einem Flüssig-Dampf-Gleichgewicht binärer Mischungen und die Berechnung von Grenzflächeneigenschaften^{23,24,25}. Sie ergänzen eine Reihe früherer Arbeiten von M. M. Telo da Gama^{26,27,28,29,30,31}, die gemeinsam mit R. Evans und K. E. Gubbins maßgeblich an der Entwicklung der Dichtefunktionalansätze zur Beschreibung fluider Grenzphasen beteiligt war. In diesen frühen Beiträgen beschränkte man sich meist auf die Betrachtung der klassischen Grenzflächeneigenschaften, wie Oberflächenspannung und Gibbs-Adsorption. bzw. auf die Orientierung flüssig-

kristalliner Komponenten³¹. Diese Arbeiten sind Parameterstudien im Sinne von feasibility studies und zeigen den prinzipiellen Verlauf von Dichteprofilen und Grenzflächeneigenschaften. Eine Verknüpfung der Modelle mit den Eigenschaften realer Stoffsysteme ist nicht vorgenommen worden. Erst in^{24,25} wird die Dichtefunktionaltheorie zur Modellierung von Flüssig-Dampf-Grenzphasen einfacher Mischungen eingesetzt. Dabei ergeben sich, trotz der Verwendung binärer Parameter in den Mischungsregeln, zum Teil erhebliche Abweichungen in den berechneten Eigenschaften sowohl der reinen Stoffe wie auch der Mischungsgrößen. Approximationen in den Modellen führen dazu, daß entweder die thermodynamischen oder die Grenzflächeneigenschaften betont und zum Teil beträchtliche Fehler in den jeweils anderen Größen in Kauf genommen werden. In vielen Dichtefunktionalmodellen wird der repulsive Teil der Freien Energie in der Local Density Approximation (LDA) behandelt, wobei kurzreichweitige Korrelationen in der Grenzfläche vernachlässigt werden. Dies ist eine eher grobe Näherung für stark strukturierte Systeme, wie Flüssigkeiten in Kontakt mit Wänden oder Adsorption in Poren^{5,6,32,33}, gilt aber für freie Flüssigkeitsoberflächen als ausreichend. Zur Berücksichtigung der kurzreichweitigen Korrelationen in der Grenzfläche wurde eine Reihe von Freie-Energie-Funktionalen entwickelt, wie die Smoothed Density Approximation (SDA) von Tarazona^{8,34}, die Weighed Density Approximation (WDA) von Curtin und Ashcroft³⁵ oder eine Version der Dichtefunktionaltheorie von Meister und Kroll^{36,37,38,39}. Eine Erweiterung der SDA Approximation auf Mischungen entwickelten Tan et al.⁴⁰. Eine Mehrkomponentenversion der Meister-Kroll-Theorie stellten Groot et al.⁴¹ vor. Ein weiteres Freie-Energie-Funktional wurde von Rosenfeld^{42,43,44} ausgearbeitet und von Kierlik und Rosinberg^{45,46,47,48,49} weiterentwickelt. Diese Modelle erlauben eine realistischere Behandlung flüssiger Grenzflächen, die daraus berechnete Grenzflächeneigenschaften beeinflusst.

Die Behandlung des attraktiven Teils der Freien Energie erfolgt in den Dichtefunktionaltheorien wegen der damit verbundenen numerischen Schwierigkeiten, meist in der leichter zu handhabenden Mean-Field (MF)-Approximation. Dies führt zu einer unzureichenden Beschreibung des Einflusses der attraktiven Kräfte auf die Eigenschaften der homogenen Flüssigphase und der Grenzfläche. Erstaunlicherweise gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit einer Verbesserung der Beschreibung der attraktiven Wechselwirkungen beschäftigen, obwohl diese z.B. die Berechnung der Oberflächenspannung stark beeinflussen sollten. Zu nennen sind dabei die Arbeiten von Z. Tang, Scriven und Davis³⁶, sowie von Sokolowski und Fischer⁵⁰.

Beim Vergleich der theoretisch berechneten Grenzflächeneigenschaften mit experimentellen Werten stößt man auf das Problem, daß makroskopisch meßbare Grenzflächeneigenschaften im Gegensatz zu den Bulkeigenschaften auch von Effekten auf großen Längenskalen beeinflusst werden, die dem Modell nicht direkt zugänglich sind. So haben thermische Fluktuationen in der Flüssigkeitsoberfläche, die sogenannten Kapillarwellen, auch einen Einfluß auf die Oberflächenspannung. Aus Dichtefunktional- und Integralgleichungstheorien einer planaren Grenzfläche

berechnet man die Oberflächenspannung eines inneren Dichteprofiles. Kapillarwellenbeiträge werden vernachlässigt. Die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Oberflächenspannungen sind dann zum Einen den Approximationen im zugrundeliegenden Modell geschuldet, zum Anderen resultieren sie aus der Vernachlässigung der Kapillarwelleneffekte.

Zur Überprüfung, der aus den Modellansätzen berechneten Strukturen und Grenzflächeneigenschaften stehen nur sehr wenig experimentelle Techniken zur Verfügung. Eine Brücke zwischen Theorie und Experiment stellen Computersimulationen dar. Davon beschäftigt sich eine große Anzahl mit der Untersuchung der Flüssig-Dampf-Grenzfläche^{51,52,53,54,55,56,57,58,141,144}. Sie ermöglichen einen Vergleich, der aus Dichtefunktional- und Integralgleichungstheorien berechneten Oberflächenspannung. Zu beachten ist, daß bei Computersimulationen Kapillarwellen bis zu einer Wellenlänge entsprechend der Größe der Simulationsbox berücksichtigt werden. Es zeigt sich, daß die berechnete Oberflächenspannung mit Verkleinerung der simulierten Oberfläche zunimmt⁵⁶.

Die experimentellen Messungen zugängliche Oberflächenspannung einer makroskopische Flüssigkeitsoberfläche wird vom gesamten Kapillarwellenspektrum, mit Wellenlängen größer als die in einer Simulationsbox, beeinflußt. Sie sind bei theoretischen Berechnungen zu berücksichtigen.

Ein experimentellen Zugang zur Grenzflächenstruktur und Kapillarwelleneffekten eröffnen optische Methoden, wie Ellipsometrie^{59,75,76,109,110,111} und Röntgenstreuung^{59,60,61,62,63}, die sich in den letzten Jahren rasant entwickelten. Die Messung von Spekulare Röntgenreflektivitäten wurde verwendet, um die Adsorption von Molekülen an einer Oberfläche als auch die Rauheit der Oberfläche, hervorgerufen durch Kapillarwellen, zu untersuchen^{64, 65,66,67,68,69,70}. Aus den Reflektivitätsmessungen gibt es jedoch nur beschränkte Möglichkeiten, das zugrundeliegende Dichteprofil der Flüssigkeitsoberfläche zu bestimmen^{71,72,73,74,75,76}. Es erscheint sinnvoll, die theoretisch mittels Dichtefunktionaltheorie berechneten Dichteprofile zur Berechnung des Reflektionsverhaltens heranzuziehen, und die erhaltenen Werte mit verfügbaren experimentellen Daten zu vergleichen. Ebenso sollte der Vergleich von theoretisch berechneten Elliptizitäten mit experimentellen Befunden bei der Bewertung der theoretischen Modelle helfen und auf der anderen Seite auch dem Experimentator wertvolle Anregungen bei der Interpretation der Experimente geben.

Für die vorliegende Arbeit ergeben sich aus den oben getroffenen Aussagen folgende zu untersuchende Problemstellungen:

Die theoretischen Konzepte der Dichtefunktionaltheorie sind auf binäre und ternäre Mischungen anzuwenden.

Die Motivation ergibt sich aus der Notwendigkeit eines tieferen Verständnisses der mikroskopischen Vorgänge beim Stofftransport durch eine Grenzfläche als Grundlage zur Modellierung von Flüssig-Flüssig-Extraktionen. Technisch relevante

Systeme sind Mehrkomponentenmischungen. Der Stoffaustausch durch die Phasengrenzschicht wird von ihrer inneren Struktur beeinflusst. Präferentiell an der Grenzfläche angereicherte Komponenten können „Barrieren“ für den Stofftransport darstellen. Die Berechnung der Konzentrationsprofile der einzelnen Spezies einer Mischung durch die Grenzschicht mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie ermöglicht Aussagen über die An- oder Abreicherung der Komponenten an der Grenzfläche. Sie ergeben die für den Stofftransport wichtigen Gradienten in räumlicher Auflösung. Die Modellrechnungen werden zuerst in der Local Density Approximation mit einem Mean-Field Ansatz durchgeführt. Die Untersuchung wird dann auf Feinstrukturmodelle, wie den SDA-Ansatz von Kierlik und Rosinberg^{45,48}, erweitert, um zu klären, inwieweit dies Einfluß auf die Struktur und Grenzflächeneigenschaften in flüssigen Mischungen ausüben.

Eine komplexe Modellierung flüssiger Grenzflächen erfordert die gleichzeitige Beschreibung von Bulk- und Grenzflächeneigenschaften mit demselben Wechselwirkungsmodell. In bisherigen Arbeiten war dies aufgrund der Mean-Field Näherung nicht möglich. Neben den Arbeiten an binären Mischungen ist es deshalb erforderlich, die theoretischen Konzepte durch eine Implementierung von Störungsansätzen zu erweitern, die eine theoretisch exakte Beschreibung des attraktiven Anteils der Freien Energie gestatten. Dies bedeutet, die Paarkorrelationsfunktion im attraktiven Freie-Energie-Term zu berücksichtigen. Die theoretischen Grundlagen dafür wurden von Sokolowski et al.⁵⁰ gelegt. Die Untersuchungen werden zunächst an reinen Flüssigkeiten durchgeführt. Es sind stabile Algorithmen für die numerisch aufwendigen Berechnungen zu finden, da eine direkte Übertragung der Formalismen homogener Fluide zu praktisch nicht mehr handhabbaren Rechenzeiten führt.

Die Umsetzung des theoretischen Konzepts bildet die Basis, welche einen direkten Vergleich der Dichtefunktionalrechnungen mit Molecular Dynamics Simulationen erlaubt, und somit eine Verifizierung der theoretischen Ansätze ermöglicht.

Ausgehend von den theoretisch berechneten Dichteprofilen sollen optische Eigenschaften der Grenzphasen, wie spekulare Röntgenreflektivitäten und ellipsometrische Parameter, vorhergesagt werden. Der Vergleich mit experimentellen Daten bietet die Möglichkeit, zusätzliche Informationen über die Qualität der Berechnungen zu erhalten, welche die Verifizierung der theoretischen Modelle unterstützen. Eine komplexe Modellierung der Grenzflächeneigenschaften hilft, Ansätze für die Modifikation der Theorie zur Einbeziehung von Kapillarwelleneffekten zu finden. Zudem können die Berechnungen dem Experimentator Impulse für die Interpretation experimenteller Befunde und zur Entwicklung neuer Experimente geben.

Einer Anregung von G. H. Findenegg folgend wird versucht, aus berechneten Dichteprofilen spekulare Röntgenreflektivitäten vorherzusagen. Dabei sind Mean-Field Ansätze in der LDA- und SDA-Approximation Ausgangspunkte der

Betrachtungen und dienen zur Untersuchung der Auswirkung der Feinstruktur auf die Reflektivität.

Der Einfluß, den die Feinstruktur der Grenzfläche auf die Berechnung der Grenzflächeneigenschaften bei binären Mischungen ausübt, ist insbesondere bei der Betrachtung der Anreicherung einer Spezies an der Flüssigkeitsoberfläche interessant. Bei der Interpretation der Ergebnisse kann dabei die Untersuchung von Elliptizitäten helfen und soll in dieser Arbeit auf binäre Mischungen ausgedehnt werden.

Zur Verifizierung der theoretischen Ergebnisse sind experimentelle Daten notwendig. Zentrale Größen sind dabei die Ober- und Grenzflächenspannung. Das Studium der Literatur zeigt ein Defizit an experimentellen Werten sowie eine große Streuung derselben. Dies liegt darin begründet, daß in der Literatur insbesondere bei älteren Daten keine genauen Informationen zu Versuchsbedingungen und verwendeten Apparaturen sowie der Reinheit der untersuchten Substanzen vorliegen. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Präzisionsmeßplatz zur Messung von Ober- und Grenzflächenspannung nach dem Pendant-drop-Verfahren implementiert, der genaue Messungen unter exakt definierten Bedingungen ermöglichen soll.

Dies ist zur Schaffung einer sicheren Datenbasis notwendig, die den Vergleich theoretischer Berechnungen mit experimentellen Daten gestattet und exakte Informationen für die Gewinnung von Modellparametern bereitstellt.

2 Theoretische Beschreibung flüssiger Grenzflächen

2.1 Thermodynamik flüssiger Grenzflächen

2.1.1 Definition der Oberflächenspannung

Als eine Phase bezeichnet man einen Bereich, in dem keine sprunghafte örtliche Änderung einer physikalischen Größe auftritt. Eine Phasengrenze ist dagegen durch eine mehr oder weniger sprunghafte Änderung physikalischer Größen, wie zum Beispiel der Dichte gekennzeichnet. Die Phasengrenzen Flüssig/Dampf und Fest/Dampf werden allgemein als Oberflächen bezeichnet, während man für die Phasengrenze Flüssig/Flüssig, Flüssig/Fest oder Fest/Fest den Begriff Grenzfläche verwendet. Ein Molekül, welches an der Phasengrenze lokalisiert ist, befindet sich in einem anderen energetischen Zustand als ein Molekül im Phaseninneren.

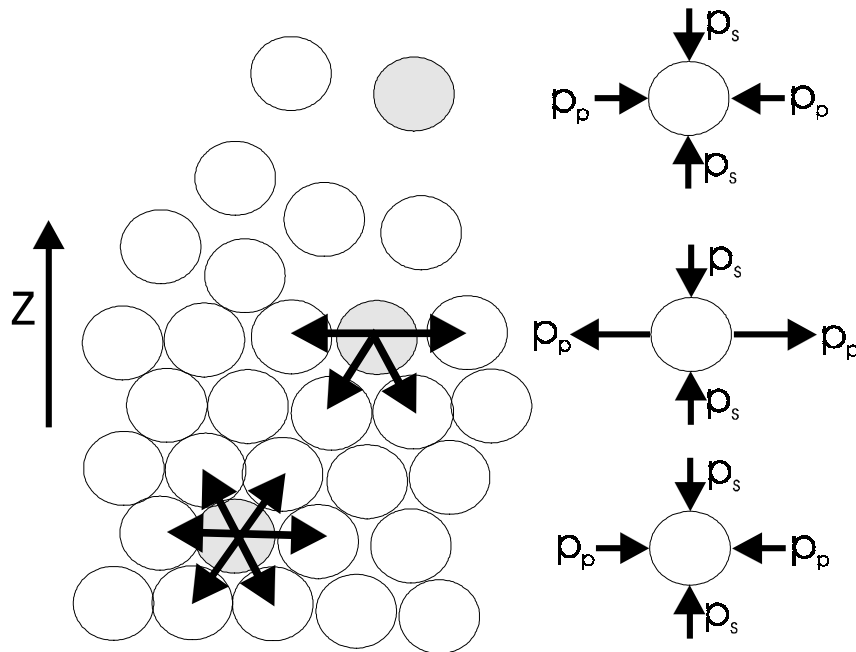


Abb. 1 Modell der Wechselwirkungen in der Flüssig/Dampf Phasengrenze einer reinen Flüssigkeit

Betrachtet man zum Beispiel eine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem Dampf, so stehen beide Phasen unter einem gleich großen richtungsunabhängigen Druck, der sich einerseits aus der Bewegungsenergie der Moleküle, andererseits aus den attraktiven zwischenmolekularen Wechselwirkungen ergibt (siehe Abb. 1). An der Phasengrenze ändert sich die Dichte senkrecht zur Grenzfläche von einem Phasenwert zum anderen. In dieser inhomogenen Grenzschicht ist der Druck richtungsabhängig. Während der Druck senkrecht zur Grenzfläche p_s gleich dem

Druck im Phaseninneren ist, besitzt der Druck parallel zur Grenzfläche $p_p(z)$ eine Abhängigkeit von der Koordinate z senkrecht zur Grenzfläche, als Folge der veränderten attraktiven Wechselwirkungen. In bestimmten Bereichen der Grenzschicht kann p_p negative Werte annehmen, was einer Zugspannung entspricht. Daraus leitet sich der Begriff der Oberflächenspannung ab. Die Oberflächenspannung (oder allgemein die Grenzflächenspannung) ergibt sich aus der Differenz beider Druckkomponenten integriert über die inhomogene Grenzschicht

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [p_s - p_p(z)] dz . \quad (1)$$

Um die makroskopische Oberfläche A zu vergrößern, muß Arbeit verrichtet werden. Diese kann man als thermodynamischen Einfluß der Oberfläche in den Fundamentalgleichungen berücksichtigen. Für die Änderung der Freien Enthalpie G des Systems ergibt sich damit

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_i} dA , \quad (2)$$

mit S als Entropie, T als Temperatur, dem Gesamtvolumen V und $\mu_i dn_i$ als Produkt von chemischen Potential der Komponente i und Stoffmengenänderung derselben. Der Differentialquotient $\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_i}$ besitzt die Einheit J/m^2 oder N/m und

wird als spezifische freie Oberflächenenthalpie bezeichnet und entspricht der thermodynamischen Definition der Oberflächenspannung.

In offenen Systemen erweist es sich als günstig, mit dem Großkanonischen Potential Ω zu arbeiten, gegeben durch

$$\Omega = F - \sum_i \mu_i n_i . \quad (3)$$

Für die Änderung des großen Potentials ergibt sich

$$d\Omega = -pdV - SdT - \sum_i n_i d\mu_i + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{V,T,\mu_i} dA . \quad (4)$$

Die Oberflächenspannung ist dann bei konstanter Temperatur T und konstantem Volumen V für fixierte chemische Potentiale der einzelnen Komponenten μ_i gegeben durch

$$\gamma = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{V, T, \mu_i} . \quad (5)$$

Aufgrund von Grenzflächen- und Oberflächenspannung versuchen Flüssigkeiten eine bei gegebenen Volumen minimale Oberfläche, d.h. Kugelgestalt auszubilden. Der thermodynamische Einfluß der Grenzfläche auf das System ist meist sehr gering. Er gewinnt an Bedeutung, wenn der Quotient von Oberfläche zu Volumen des Systems sehr groß wird. Dies zeigt sich sowohl im erhöhten Dampfdruck kleiner Tröpfchen als auch in der besseren Löslichkeit kleiner Partikel und spielt eine besondere Rolle bei der Erzeugung von Emulsionen und Suspensionen.

2.1.2 Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

Ausgehend von Gleichung (2) erhält man für einen reinen Stoff bei konstantem Druck, Stoffmenge und Grenzflächengröße folgende Beziehung

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} = -S . \quad (6)$$

Unter Anwendung des Schwarzschen Satzes für die gemischten 2. Ableitungen einer Zustandsfunktion ergibt sich eine Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{V, n, A} = - \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{V, T, n} = -S^\gamma \quad (7)$$

mit S^γ als Entropie der Oberflächenbildung. Die Oberflächenspannung nimmt in der Regel mit steigender Temperatur ab, so daß die Entropie der Oberflächenbildung positiv ist. Dies läßt sich mit einer größeren translatorischen Entropie der Teilchen in der Oberflächenschicht begründen.

Empirisch stellte Eötvös eine nach ihm benannte Regel für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung auf. Um Vergleichbarkeit von Oberflächenspannung unterschiedlicher Stoffe zu gewährleisten, verwendete er die

molare Oberflächenspannung $\gamma_{\text{mol}} = \gamma V_{\text{m}}^{2/3}$, wobei V_{m} das molare Volumen darstellt. Demnach nimmt die Oberflächenspannung linear mit steigender Temperatur ab

$$\gamma_{\text{mol}} = a_{\text{E}} [(T_{\text{c}} - 6) - T]. \quad (8)$$

Es zeigt sich, daß die Eötvös Konstante a_{E} für eine Vielzahl nichtassoziierender Flüssigkeiten den Wert $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ mJ}/(\text{mol}^{2/3}\text{K})$ hat. Kurz vor dem kritischen Punkt (kritische Temperatur T_{c}) weicht die Oberflächenspannung von der Eötvös'schen Regel ab und sinkt exponentiell bis auf den Wert null am kritischen Punkt. Die Abweichung von der Linearität berücksichtigte Van der Waals in der Beziehung

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_{\text{c}}}\right)^m. \quad (9)$$

Für die meisten organischen Flüssigkeiten ist $m = 11/9$. In einem engen Temperaturbereich nahe der kritischen Temperatur nimmt m einen universellen Wert von $m \approx 1.26$ an. Durch denselben Zusammenhang wird auch die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung zwischen den koexistierenden Phasen einer kritischen binären flüssigen Mischung mit einem oberen kritischen Entmischungspunkt beschrieben.

2.1.3 Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung – die Gibbs'sche Adsorptionsisotherme

Löst man steigende Mengen Kochsalz in Wasser, so beobachtet man eine Zunahme der Oberflächenspannung. Setzt man dagegen geringste Mengen Natriumdodecylsulfat zu, so sinkt die Oberflächenspannung sprunghaft. In einer binären Mischung aus aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen verändert sich die Oberflächenspannung bei Zugabe der zweiten Komponente nichtlinear zwischen den Randwerten der Reinstoffe. Diese Veränderungen der Oberflächenspannung mit der Konzentration haben ihre Ursache in der Anreicherung einer oder bei ternären Mischungen mehrerer Komponenten in der Oberfläche. Stoffe die die Oberflächenspannung senken, bezeichnet man als oberflächenaktiv (Surfactants, Tenside).

Die Differenz zwischen der Globalstoffmenge n_i einer Komponente und der im Gleichgewicht bestimmten Stoffmenge in den beiden Phasen α und β wird als Oberflächenexcess n^{γ} bezeichnet

$$n_i^\gamma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta. \quad (10)$$

Diese Stoffmenge muß sich in der Grenzschicht befinden, welche sich in der Zusammensetzung von der Bulkphase unterscheidet. Formal kann die Grenzfläche als eigenständige Phase behandelt werden. Für die Gibbs'sche Fundamentalgleichung folgt dann

$$dG^\gamma = -S^\gamma dT + V^\gamma dp + \sum_i \mu_i dn_i^\gamma + \gamma dA. \quad (11)$$

Bei Konstanz von Druck und Temperatur ergibt sich die Freie Grenzflächenenthalpie zu

$$G^\gamma = \sum_i \mu_i n_i + \gamma A. \quad (12)$$

Differenziert man Gleichung (12) nach den Regeln der Differentialrechnung, so folgt

$$dG^\gamma = \sum_i n_i^\gamma d\mu_i + A d\gamma + \sum_i n_i^\gamma d\mu_i + A d\gamma. \quad (13)$$

Der Vergleich von Gleichung (11) und Gleichung (13) führt zu

$$0 = \sum_i \Gamma_i d\mu_i + d\gamma \quad \text{mit} \quad \Gamma_i = \frac{n_i^\gamma}{A}. \quad (14)$$

Γ_i ist die Oberflächenexcesskonzentration der Komponente i. Der Term

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (15)$$

wird als Gibbs'sche Adsorptionsisotherme bezeichnet^{77,78,79}. Für ein binäres System ergibt Gleichung (15)

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2. \quad (16)$$

Die Excesskonzentrationen lassen sich nicht direkt bestimmen, da die Grenzschicht eine räumliche Ausdehnung über mehrere Moleküldurchmesser besitzt. Gibbs ersetzte

die Grenzschicht, indem er eine zweidimensionale Grenzfläche festlegt, in der Art, daß Γ_1 null wird. Die Konzentrationen der beiden Komponenten werden bis zur Gibbs'schen Grenzfläche als konstant angesehen. Diese willkürlich festgelegte Grenzfläche bezeichnet man allgemein als „Gibbs dividing surface“ (GDS).

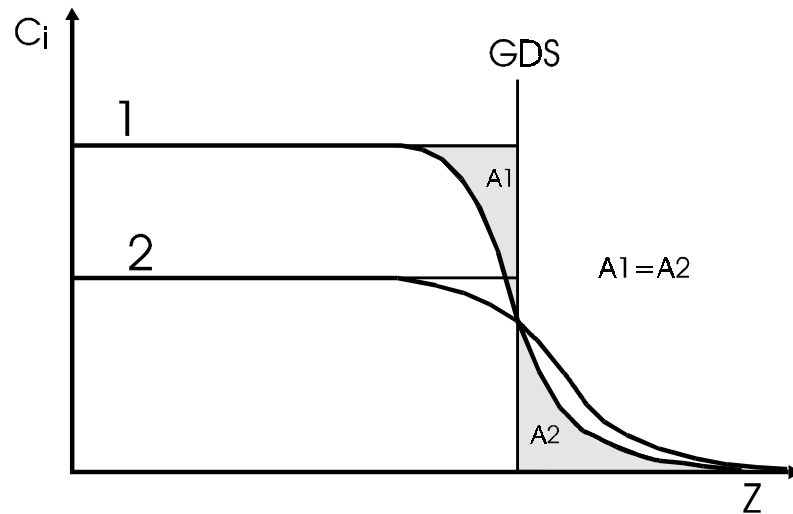


Abb. 2 Definition der Gibbs dividing surface in einer binären Mischung der Komponenten 1 und 2 mit den Konzentrationen C_i

Aus Gleichung (16) folgt

$$\Gamma_{21} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_{T,p} . \quad (17)$$

Γ_{21} ist die relative Gibbs-Excesskonzentration der Komponente 2. Sie gibt den Überschuss der Komponente 2 gegenüber Komponente 1 an, in Beziehung zu einem Flächenstück in der Bulkphase, welches genau dieselbe Molzahl der Komponente 1 enthält, wie das betrachtete Grenzflächenstück der GDS. Die GDS kann allerdings auch so definiert werden, daß $\Gamma_2 = -\Gamma_1$ ist. Γ_{21} wird dann als reduzierte Excesskonzentration bezeichnet⁷⁷. Das chemische Potential der Komponente 2 ist gegeben durch

$$\mu_2 = \mu^0 + RT \ln x_2 + RT \ln f_2 \quad (18)$$

wobei μ^0 das chemische Potential im gewählten Standardzustand und f_2 der Aktivitätskoeffizient der Komponente 2 bei gegebener Mischungszusammensetzung ist. Daraus folgt allgemein für die relative Adsorption Γ_{21} der Komponente 2

$$\Gamma_{21} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_2} \right)_{T,p} \frac{x_2}{RT} \left(1 + \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2} \right)_{T,p} \right)^{-1}. \quad (19)$$

Somit ist Γ_{21} aus experimentellen Werten der Oberflächenspannung und Aktivitätskoeffizienten f_i zugänglich. Für eine ideale Mischung mit allen $f_i = 1$ folgt

$$\Gamma_{21} = \Gamma_{21}^{\text{ideal}} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_2} \right)_{T,p} \frac{x_2}{RT}. \quad (20)$$

x_2 ist dabei der Molenbruch der Komponente 2. Der direkte experimentelle Zugang zu den Oberflächen-Excesskonzentrationen ist schwierig. Nur im Fall von grenzflächenaktiven Stoffen existieren einige experimentelle Techniken, wie zum Beispiel die Radiotracer-Methode^{80,81}. Eine gute Möglichkeit zur theoretischen Berechnung von Γ_{21} eröffnet sich aus der Dichtefunktionaltheorie. Die dort berechneten Dichteprofile der einzelnen Komponenten durch die Oberfläche enthalten eine direkte Information über die Anreicherung einer Komponente in der Oberfläche.

2.2 Struktur flüssiger Grenzflächen – Dichtefunktionaltheorie (DFT)

In den bisherigen Kapiteln wurde auf die makroskopisch thermodynamische Beschreibung der Eigenschaften fluider Grenzflächen eingegangen. Ein Zugang zur inneren Struktur einer mikroskopischen Grenzschicht ist damit nicht möglich.

Die Dichtefunktionaltheorie inhomogener Fluide bietet die Möglichkeit, ausgehend von einer molekularen Sichtweise, mit Hilfe der statistischen Thermodynamik qualitative und quantitative Aussagen zu Struktur und Eigenschaften einer flüssigen Grenzfläche zu machen ^{3,4,5,6}.

2.2.1 Statistische Thermodynamik inhomogener Systeme

Betrachtet man ein System aus N kugelförmigen, gleichartigen Teilchen, deren zwischenmolekulare Wechselwirkungen durch das Potential $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, bestimmt durch die Positionen der Teilchen $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, gegeben ist, so ergibt sich die Energie einer bestimmten Anordnung zu ^{4,82,83,84}

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) . \quad (21)$$

\mathbf{p}_i ist der Impuls des i -ten Teilchens und m die Masse eines Teilchens und bestimmen den kinetischen Anteil der Energie aufgrund der Translation der Teilchen. Betrachtet man ein Großkanonisches Ensemble mit bestimmter Temperatur T , Volumen V und chemischen Potential μ , so ist die Wahrscheinlichkeit, daß das System genau N Teilchen mit den Koordinaten $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ und den Impulsen $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ enthält, im Gleichgewicht gegeben durch die Wahrscheinlichkeitsdichte Φ_0

$$\Phi_0 = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{e^{-\frac{H_N - \mu N}{kT}}}{\Xi} . \quad (22)$$

Ξ ist dabei die Großkanonische Zustandssumme

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N e^{-\frac{H_N - \mu N}{kT}} . \quad (23)$$

Der Normierungsfaktor $1/(h^{3N}N!)$ berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit der Teilchen ($N!$) und die Unschärfe für $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ mit h als Planck'sches Wirkungsquantum. Der Ensemblemittelwert einer Variable $M(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ ist gegeben durch

$$\langle M \rangle \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N [M(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \Phi_0]. \quad (24)$$

Die Verbindung zwischen der statistischen Mechanik und der Thermodynamik wird über das Großkanonische Potential $\Omega(T, V, \mu)$ hergestellt

$$\Omega = -kT \ln \Xi = F - \mu N. \quad (25)$$

Damit lassen sich alle thermodynamischen Größen aus der Kenntnis des molekularen Systems berechnen.

Eine inhomogene Flüssigkeit ist durch eine starke Ortsabhängigkeit bestimmter physikalischer Größen, wie zum Beispiel der lokalen Dichte gekennzeichnet. An einer Flüssig-Gas-Grenzfläche ändert sich die Dichte kontinuierlich vom mittleren Wert der Flüssigdichte zum mittleren Wert der Gasdichte über einen Bereich von mehreren Teilchendurchmessern.

Abbildung *Abb. 3* zeigt einen typischen Dichteverlauf senkrecht durch die Grenzfläche (z -Richtung) für eine reine Flüssigkeit. Die Grenzschicht erstreckt sich über einen Bereich von ca. 7 Moleküldurchmessern.

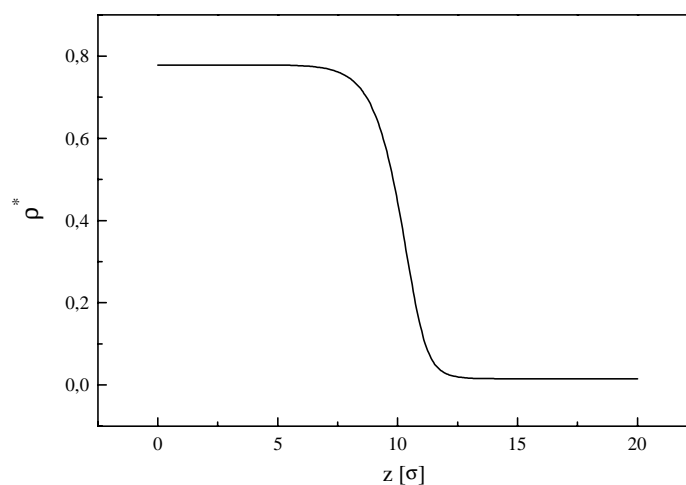


Abb. 3 Dichteprofil durch die Flüssig-Dampf-Grenzfläche einer reinen Flüssigkeit.

Diese Ortsabhängigkeit der Dichte führt dazu, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte Φ_0 und daraus folgend das Großkanonische Potential Ω sowie die Freie Energie F ein Funktional der Dichte werden.

Ein Funktional ist eine natürliche Erweiterung des mathematischen Konzepts der Funktionen ⁸². Eine Funktion ist eine Abbildung von Punkten in einem n -dimensionalen Raum auf eine reelle oder komplexe Zahl. Im Gegensatz dazu hängt ein Funktional von allen Werten einer Funktion $y(x)$ aus dem Bereich $a < x < b$ ab und kann als Abbildung eines ∞ -dimensionalen Raumes auf eine reelle oder komplexe Zahl betrachtet werden.

Die Behandlung von inhomogenen Flüssigkeiten geht auf Ebner et al. ⁸⁵, Mermin ⁸⁶ und Evans ⁴ zurück. Mit $\Omega[\Phi]$ als Funktional der Wahrscheinlichkeitsdichte Φ

$$\Omega[\Phi] = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N (H_N - \mu N + kT \ln(h^{3N} N!) + kT \ln \Phi) \Phi \quad (26)$$

folgt, daß

$$\Omega = \Omega[\Phi_0] \leq \Omega[\Phi]. \quad (27)$$

Betrachtet man ein System mit dem Hamiltonian H'_N

$$H'_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \int d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}). \quad (28)$$

mit $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ als externes Potential und $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ als lokale Teilchendichte, so kann man zeigen, daß für festes μ und u eine bestimmte Teilchendichte $\rho(\mathbf{r})$ eindeutig durch ein externes Potential bestimmt ist ⁴. Woraus folgt, daß auch Φ_0 ein eindeutiges Funktional der Dichte ist. Ein Funktional von Φ_0 kann dann auch als Funktional der Dichte angesehen werden.

Betrachtet man jetzt das Dichtefunktional $F[\tilde{\rho}]$ der mittleren Teilchendichte $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$

$$F[\tilde{\rho}] = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + kT \ln(h^{3N} N!) + kT \ln \Phi \right) \Phi, \quad (29)$$

erhält man im Gleichgewicht mit $\Phi = \Phi_0$

$$F[\rho] = -kT \ln \Xi + \mu \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) . \quad (30)$$

Dabei ist

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle . \quad (31)$$

Die Legendre-Transformation von $F[\tilde{\rho}]$ ist

$$\Omega[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] - \mu \int d\mathbf{r} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) . \quad (32)$$

Im Gleichgewicht hat $\Omega[\tilde{\rho}]$ ein Minimum mit $\Omega[\tilde{\rho}] = \Omega$. Dafür kann man auch schreiben

$$\left. \frac{\delta \Omega[\tilde{\rho}]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\tilde{\rho}=\rho} = 0 . \quad (33)$$

Mit Gleichung (33) folgt

$$\mu = \left. \frac{\delta F[\tilde{\rho}]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\tilde{\rho}=\rho} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) . \quad (34)$$

$F[\rho]$ ist die innere Freie Energie, welche man als Summe aus Idealgasanteil $F_{\text{id}}[\rho]$ und dem Anteil aus den zwischenmolekularen Wechselwirkungen $F_{\text{ex}}[\rho]$ schreiben kann

$$F[\rho] = F_{\text{id}}[\rho] + F_{\text{ex}}[\rho] . \quad (35)$$

Der ideale Anteil ergibt sich aus dem Beitrag der kinetischen Energie zu

$$F_{\text{id}}[\rho] = kT \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1] , \quad (36)$$

mit

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}} \quad (37)$$

als de Broglie thermische Wellenlänge. Der Idealanteil des chemischen Potentials ist dann

$$\mu_{\text{id}} = kT \ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) \quad . \quad (38)$$

Macht man jetzt explizite Approximationen für den Excessanteil der inneren Freien Energie $F_{\text{ex}}[\rho]$, so können das Dichteprofil $\rho(\mathbf{r})$ und alle thermodynamischen Eigenschaften des Systems mittels Gleichung (34) erhalten werden. Diese Vorgehensweise wird allgemein als Dichtefunktionaltheorie bezeichnet, in Analogie zu der Behandlung der Elektronendichte in der Quantenmechanik⁸⁶.

2.2.2 Die Freie Energie der molekularen Systeme

Betrachtet man die zwischenmolekularen Wechselwirkungen als paarweise additiv, so kann man für das Wechselwirkungspotential $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ schreiben

$$u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (39)$$

wobei Dreikörperwechselwirkungen und Wechselwirkungen höherer Ordnung vernachlässigt werden. Das führt zu^{4,5}

$$\frac{\delta F_{\text{ex}}[\rho]}{\delta u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = \frac{1}{2} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (40)$$

$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ist die 2-Teilchen-Verteilungsfunktion eines Systems mit dem Paarpotential $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Gleichung (40) kann funktional integriert werden über einen einparametrischen Integrationspfad

$$u(\lambda, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \lambda(u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - u^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)), \quad (41)$$

entsprechend

$$F_{\text{ex}}[\rho] = F_0[\rho] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho^{(2)}(\lambda, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - u^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)). \quad (42)$$

In Gleichung (42) ist $\rho^{(2)}(\lambda, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ die 2-Teilchen-Verteilungsfunktion eines Systems mit dem Paarpotential $u(\lambda, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ und $F_0[\rho]$ ist die innere Helmholtz Freie Energie eines Referenzsystems der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ und einem Paarpotential $u(\lambda, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ mit $\lambda = 0$. Gleichung (42) ist der Ausgangspunkt für Störungstheorien homogener und inhomogener Fluide. Für eine homogene Flüssigkeit reduziert sich Gleichung (42) auf die bekannte λ -Entwicklung für die Helmholtz Freie Energie eines Systems um ein Referenzsystem bei gleicher Dichte und Temperatur. In Analogie zur homogenen Flüssigkeit kann man jetzt das Paarpotential in einen kurzreichweitigen stark abstoßenden Teil $u^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ und einen langreichweitigen anziehendes Störpotential $u^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - u^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ aufspalten. Bei hohen Dichten wird die Struktur der Flüssigkeit vorwiegend durch das abstoßende kurzreichweitige Potential bestimmt, während der attraktive Teil nur eine untergeordnete Rolle spielt. Für $F_{\text{ex}}[\rho]$ ergibt die Entwicklung nach dem Störpotential

$$F_{\text{ex}}[\rho] = F_0[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho_0^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + O([u^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]^2). \quad (43)$$

$\rho_0^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ist die 2-Teilchen-Verteilungsfunktion des repulsiven Referenzsystems, für welche man auch schreiben kann

$$\rho_0^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2), \quad (44)$$

mit $g_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ als Paarkorrelationsfunktion des Referenzsystems. Für die Excess Helmholtz Freie Energie erhält man so

$$F_{\text{ex}}[\rho] = F_0[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 g_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) u^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + O([u^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]^2). \quad (45)$$

Die Verwendung eines speziellen Paarpotentials, daß in einen Referenz- und Störteil aufgespalten wird, ermöglicht eine explizite Berechnung von Gleichung (45). Den Referenzteil kann man auf ein System Harter Kugeln zurückführen, dessen Eigenschaften bekannt sind.

2.2.3 Das Lennard-Jones Paarpotential

Die in Abschnitt 2.2.2 eingeführten Gleichungen zur Beschreibung der inneren Freien Energie einer inhomogenen reinen Flüssigkeit sind auf der Beschreibung des Wechselwirkungspotentials $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ als Summe von Paarwechselwirkungen mit einem Paarpotential $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ begründet. Für einfache unpolare Moleküle können die Paarwechselwirkungen mit einem Lennard-Jones Potential beschrieben werden, das allgemein gegeben ist durch

$$u_{ij}^{\text{LJ}}(r_{12}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{12}} \right)^6 \right]. \quad (46)$$

Abb. 4 zeigt den prinzipiellen Verlauf des Lennard-Jones Potentials. ε_{ij} und σ_{ij} sind stoffspezifische Potentialparameter mit $i=j$ für Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Teilchen und $i \neq j$ für Wechselwirkungen zwischen verschiedenartigen Teilchen im Falle von Mischungen.

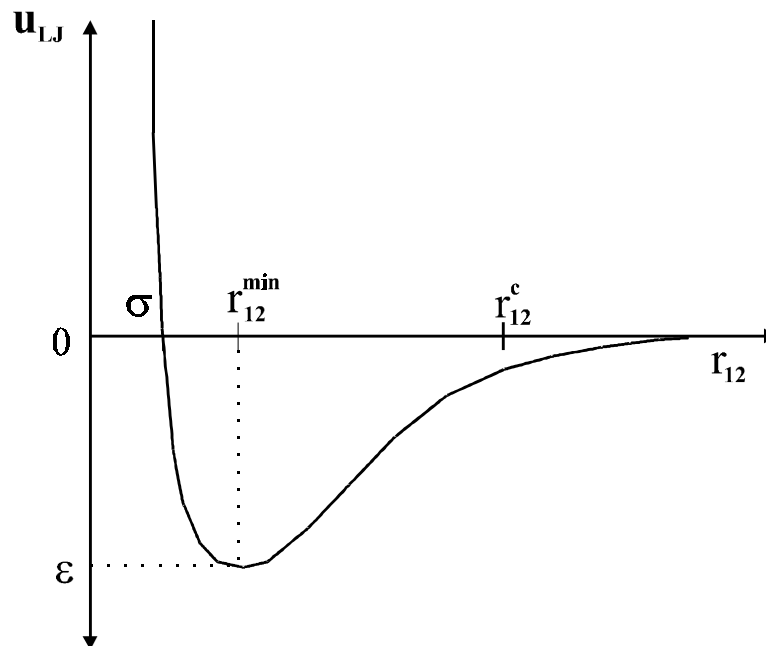


Abb. 4 Lennard-Jones Potential

Für Lennard-Jones Parameter zwischen verschiedenartigen Teilchen werden die Lorentz-Berthelot Regeln mit empirischen Korrekturfaktoren verwendet

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} &= (1 - k_{ij}) \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \\ \sigma_{ij} &= (1 - l_{ij}) (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (47)$$

Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, die Berechnungen an ein experimentelles Phasengleichgewicht anzupassen.

$r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ ist der Abstand der Schwerpunkte kugelförmiger Teilchen. Das LJ-Potential hat sich als effektives Paarpotential für einfache unpolare Flüssigkeiten bewährt. Die Dispersionswechselwirkungen werden durch den Term $(\sigma_{ij}/r_{12})^6$ erfaßt, während die abstoßenden Wechselwirkungen durch einen r^{-12} Term beschrieben werden. Für numerische Berechnungen wird das Potential bei einem Abstand r_{12}^c abgeschnitten.

Wie in Abschnitt 2.2.2 diskutiert, wird das Lennard-Jones Potential in einen repulsiven Term $u_{ij}^0(r_{12})$ und einen attraktiven Term $u_{ij}^a(r_{12})$ aufgespalten. Eine Möglichkeit ist die Aufspaltung nach Weeks, Chandler und Andersen (WCA) ⁸⁷ mit

$$u_{ij}^0(r_{12}) = \begin{cases} u_{ij}^{LJ}(r_{12}) + \epsilon_{ij} & r_{12} \leq r_{12}^{\min} \\ 0 & r_{12} > r_{12}^{\min} \end{cases} \quad (48)$$

$$u_{ij}^a(r_{12}) = u_{ij}^{LJ}(r_{12}) - u_{ij}^0(r_{12})$$

Das Potential kann für numerische Berechnungen noch so verschoben werden, daß der attraktive Teil $u_{ij}^a(r_{12})$ genau bei einem Teilchenabstand r_{12}^c Null wird^{9,32}. Der Verlauf des WCA-gesplitteten und angehobenen Lennard-Jones Potentials ist in *Abb. 5* skizziert.

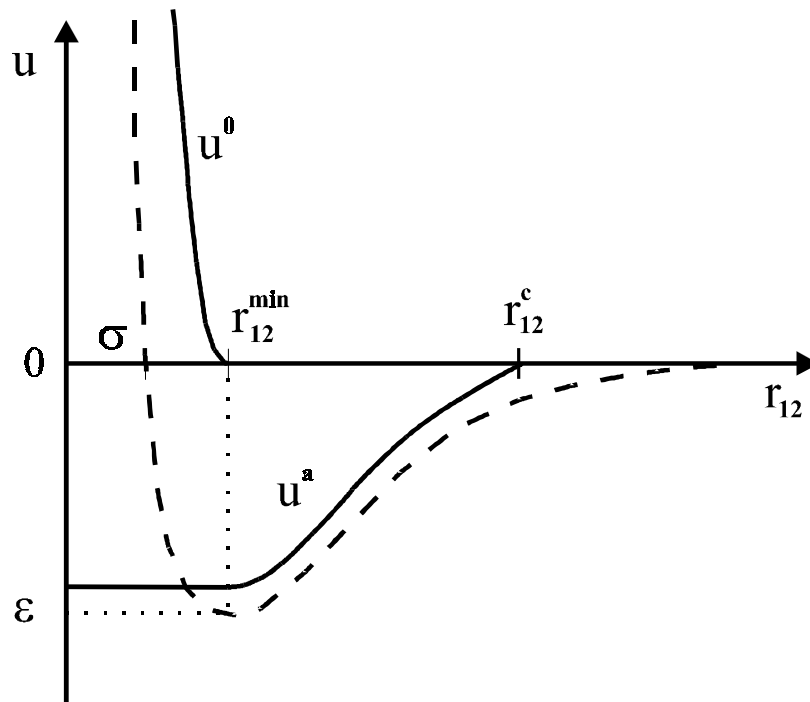


Abb. 5 WCA-gesplittetes LJ-Potential mit zusätzlicher Anhebung von u^a

Der repulsive Anteil des Potentials wird durch ein Hartkugelsystem ersetzt, dessen Hartkugeldurchmesser d so bestimmt wird, daß es den repulsiven Teil des Potentials wiedergibt. Für das Hartkugelpotential $u_{ij}^{\text{HS}}(r_{12})$ gilt

$$\begin{aligned} e^{-u_{ij}^{\text{HS}}(r_{12})/kT} &= 0 & r_{12} \leq d_{ij,\text{WCA}} \\ e^{-u_{ij}^{\text{HS}}(r_{12})/kT} &= 1 & r_{12} > d_{ij,\text{WCA}} \end{aligned} \quad (49)$$

Der Zusammenhang ist noch einmal in *Abb. 6* skizziert. Der resultierende Hartkugeldurchmesser $d_{ij,\text{WCA}}$ ist eine Funktion der Temperatur T und der Dichte ρ und ist etwas größer als der Lennard-Jones Durchmesser σ_{ij} .

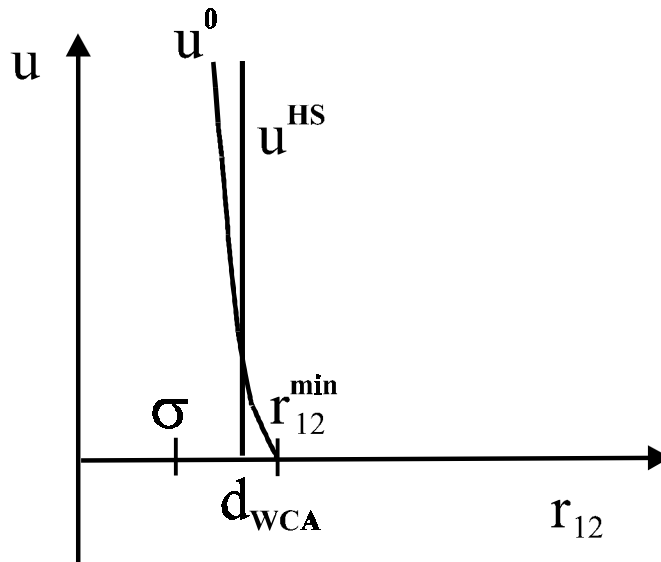


Abb. 6 WCA – Approximation des Hartkugeldurchmessers

Für numerische Berechnungen verwendet man wegen der einfacheren Implementierung den nur temperaturabhängigen Barker-Henderson Hartkugeldurchmesser $d_{ij,\text{BH}}$, der sich aus dem repulsiven Teil des Paarpotentials berechnen läßt, zu ⁸⁸

$$d_{ij,\text{BH}} = \sigma_{ij} \int_0^{r_{12}^{\text{min}}} dr_{12} (1 - \exp[-\beta u_{ij}^0(r_{12})]). \quad (50)$$

2.2.4 Das Hartkugelreferenzsystem

Wie in Abschnitt 2.2.2 und 2.2.3 diskutiert, kann das Referenzfluid durch ein Hartkugelfluid beschrieben werden. Für die Berechnung der Eigenschaften des Hartkugelfluids wird oft die empirisch entwickelte Carnahan-Starling Zustandsgleichung⁸² verwendet, welche eine gute Übereinstimmung mit Computersimulationen zeigt. Für den Realfaktor erhält man aus den Ergebnissen der Percus-Yevick Kompressibilitäts- und Virialgleichung die Beziehung

$$\frac{p_{CS}}{\rho kT} = \frac{1}{3} \frac{p_{PY,p}}{\rho kT} + \frac{2}{3} \frac{p_{PY,C}}{\rho kT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}, \quad (51)$$

mit der Packungsdichte η

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho d^3. \quad (52)$$

Die Helmholtz Freie Energie des Carnahan-Starling Hartkugelfluids leitet sich ab zu

$$\frac{F_{CS}}{NkT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (53)$$

und das chemische Potential zu

$$\frac{\mu_{CS}}{RT} = \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1 - \eta)^3}, \quad (54)$$

Eine Erweiterung auf Hartkugelmischungen wurde von Mansoori et al.⁸⁹ abgeleitet. Der Realfaktor der Carnahan-Starling-Mansoori Gleichung⁸³ ergibt sich zu

$$\frac{p_{MCS}}{\rho kT} = \frac{1}{3} \frac{p_{PY,p}}{\rho kT} + \frac{2}{3} \frac{p_{PY,C}}{\rho kT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - 3\eta(y_1 + y_2\eta) - \eta^3 y_3}{(1 - \eta)^3} \quad (55)$$

mit

$$\eta = \frac{1}{6} \pi \rho \sum_{i=1}^n x_i d_{ii}^3 = \sum \eta_{ii} y_i = \sum_{j>i=1}^n \Delta_{ij} (d_{ii} + d_{jj})(d_{ii} d_{jj})^{-\frac{1}{2}}, \quad (56)$$

$$y_2 = \sum_{j>i=1}^n \Delta_{ij} \sum_{k=1}^n \left(\frac{\eta_{kk}}{\eta} \right) \frac{(d_{ii} d_{jj})^{\frac{1}{2}}}{d_{kk}} y_3 = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\eta_{ii}}{\eta} \right)^{\frac{2}{3}} x_i^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (57)$$

und

$$\Delta_{ij} = \left[\frac{(\eta_{ii} \eta_{jj})^{\frac{1}{2}}}{\eta} \right] \left[\frac{(d_{ii} - d_{jj})^2}{d_{ii} d_{jj}} \right] \sqrt{x_i x_j}. \quad (58)$$

Für die Helmholtz Freie Energie erhält man

$$\frac{F_{MCS}}{NkT} = (y_3 - 1) \ln(1 - \eta) + \frac{3 - 3y_1 - 3y_2 - y_3}{2(1 - \eta)^2} + \frac{3y_2 + 2y_3}{(1 - \eta)} + \frac{3}{2}(y_1 - 1 - y_2 - y_3) \quad (59)$$

und für das chemische Potential der Komponente i

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i^{MCS}}{RT} &= [y_3(3s_i - 2v_i) - 1] \ln(1 - \eta) \\ &+ \frac{\eta[(1 - y_3)v_i + 3(1 - y_1)(r_i + s_i - v_i)]}{(1 - \eta)} \\ &+ \frac{\eta[3(1 - y_1)v_i + 3y_3(s_i - v_i)]}{(1 - \eta)^2} + \frac{2y_3 v_i \eta}{(1 - \eta)^3} \end{aligned} \quad (60)$$

mit

$$r_i = \frac{d_{ii}}{\sum x_i d_{ii}} \quad s_i = \frac{d_{ii}^2}{\sum x_i d_{ii}^2} \quad v_i = \frac{d_{ii}^3}{\sum x_i d_{ii}^3}. \quad (61)$$

Für einen Reinstoff gehen die Beziehungen (55), (59) und (60) in die Carnahan-Starling Gleichung über.

2.2.5 Dichtefunktionalapproximationen

Das Großkanonische Potential eines inhomogenen Systems in Abwesenheit äußere Felder erhält man entsprechend Absatz 2.2.1 und Gleichung (45) zu

$$\Omega[\rho] = F_{\text{id}}[\rho] + F_0[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 g_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) u^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \mu \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}). \quad (62)$$

Für eine bestimmte Temperatur T gewinnt man das chemische Potential im Gleichgewicht μ sowie die koexistierenden Dichten der Bulkphasen durch simultanes Lösen der Gleichungen des Phasengleichgewichts

$$\begin{aligned} p_L(T, \rho_L) &= p_V(T, \rho_V) \\ \mu_L(T, \rho_L) &= \mu_V(T, \rho_V) \end{aligned} \quad (63)$$

Die Minimierung von $\Omega[\rho]$ entsprechend Gleichung (33) führt zu einem Ausdruck für das chemische Potential des inhomogenen Systems

$$\mu = \mu_{\text{id}}(\rho(\mathbf{r}_1)) + \mu_o(\rho(\mathbf{r}_1)) + \mu_a(\rho(\mathbf{r}_1)). \quad (64)$$

Für numerische Berechnungen betrachtet man die Grenzfläche als planar, d.h. nur in z -Richtung inhomogen

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(z). \quad (65)$$

$\rho(z)$ wird gewöhnlich als Dichteprofil bezeichnet, dessen Gleichgewichtsform über einen iterativen Prozeß der Form

$$\mu^o(\rho^{k+1}(z)) + \mu^{\text{id}}(\rho^{k+1}(z)) = \mu - \mu^a(\rho^k(z)) \quad (66)$$

bestimmt wird. Den Ausgangspunkt bildet ein Stufenprofil $\rho^k(z)$. Die Inversion des berechneten Referenzanteils des chemischen Potentials liefert das neue Dichteprofil $\rho^{k+1}(z)$. Aus dem erhaltenen Gleichgewichtsdichteprofil kann dann die Oberflächenspannung γ berechnet werden aus

$$\Omega = -pV + \gamma A. \quad (67)$$

Um allerdings Gleichung (62) numerisch auswerten zu können, müssen weitere Approximation für die Helmholtz Freie Energie des Referenzsystems $F_0[\rho]$ sowie für den Beitrag der attraktiven Wechselwirkungen zur Helmholtz Freien Energie gemacht werden. Auf diese soll in den folgenden Kapiteln eingegangen werden.

2.2.5.1 Local Density – Mean Field Approximation (LDA-MF)

Da wenig über die Korrelationsfunktion $g_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ in inhomogenen Systemen bekannt ist, wird diese oftmals in Anlehnung an die Theorie homogener Flüssigkeiten durch die Radialverteilungsfunktion $g_0(r_{12}, \bar{\rho})$ des Referenzfluids, berechnet bei einer mittleren Dichte $\bar{\rho}$, ersetzt. In der sogenannten Mean-Field Näherung (MF) zum attraktiven Teil der Freien Energie wird die lokale Struktur um ein Teilchen komplett vernachlässigt mit

$$g(r_{12}, \bar{\rho}) = 1 \quad . \quad (68)$$

Dabei ist $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Dies führt zu einem einfachen Ausdruck für die innere Helmholtz Freie Energie

$$F_{\text{ex}}[\rho] = F_0[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) u^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) . \quad (69)$$

In Verbindung mit einem Hartkugelfluid als Referenzsystem wird der Dichtefunktionalansatz oft zur Berechnung von Grenzflächeneigenschaften einfacher Flüssigkeiten verwendet. Die Freie Energie des Referenzsystems wird dabei meist in der sogenannten Local Density Approximation (LDA) berechnet zu

$$F_0[\rho] = F_{\text{HS}}[\rho] \approx \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) f_{\text{HS}}(\rho(\mathbf{r})) . \quad (70)$$

$f_{\text{HS}}(\rho(\mathbf{r}))$ ist die Freie Energie pro Teilchen eines homogenen Hartkugelfluids der Dichte ρ . Die Freie Energie ist dann nur eine Funktion der lokalen Dichte. Kurzreichweitige Korrelationen, die die Feinstruktur einer Flüssigkeit bestimmen, werden vernachlässigt. Diese Näherung ist eher ungeeignet, die starke Strukturierung einer Flüssigkeit in Kontakt mit einer Wand zu beschreiben, erweist sich aber im Fall einer freien Flüssigkeitsoberfläche als ausreichend.

Die Minimierung des großen Potentials entsprechend Gleichung (33) führt dann zu

$$\mu = \mu_{\text{id}}(\rho(\mathbf{r}_1)) + \mu_{\text{HS}}(\rho(\mathbf{r}_1)) + \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) u^a(r_{12}) \quad (71)$$

als Gleichung zur Beschreibung des Gleichgewichtsdichteprofiles.

Um die Berechnungen und Strukturvorhersagen auf Modellsysteme auszudehnen, die für die Flüssig-Flüssig Extraktion relevant sind, müssen die Algorithmen und numerischen Prozeduren auf die Beschreibung binärer und ternärer Systeme erweitert werden. Formal theoretisch ist eine solche Erweiterung der Dichtefunktionaltheorie leicht möglich. Die Probleme treten allerdings bei der numerischen Realisierung und Konstruktion stabiler Berechnungsmethoden auf.

Für das Großkanonische Potential einer Flüssigkeitsmischung aus M Komponenten folgt analog zu Gleichung (32) bei Abwesenheit eines externen Potentials

$$\Omega[\{\rho_i\}] = F[\{\rho_i\}] - \sum_{i=1}^M \mu_i \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) \quad (72)$$

mit $F[\{\rho_i\}]$ als inneres Helmholtz Freie Energie Funktional der inhomogenen Mischung und μ_i als chemisches Potential der Komponente i . Die $\rho_i(\mathbf{r})$ sind die Partialdichten der Komponenten i , deren Summe in der Bulkphase die Gesamtdichte ergibt

$$\rho = \sum_{i=1}^M \rho_i. \quad (73)$$

In der Mean-Field Approximation erhält man für $F_{\text{ex}}[\{\rho_i\}]$ analog zu Gleichung (69)

$$F_{\text{ex}}[\{\rho_i\}] = F_0[\{\rho_i\}] + \sum_{i=1}^M \sum_{j \geq i}^M \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}'_j \rho_i(\mathbf{r}_i) \rho_j(\mathbf{r}'_j) u_{ij}^a(r_{ij}). \quad (74)$$

Die Funktionaldifferentiation entsprechend Gleichung (33) führt zu einem Gleichungssystem für die chemischen Potentiale

$$\mu_i = \mu^{\text{id}}(\{\rho_i\}) + \mu^0(\{\rho_i\}) + \sum_{j=1}^M \int d\mathbf{r}'_j \rho_{ij}(\mathbf{r}'_j) u_{ij}^a(r_{ij}). \quad (75)$$

Als attraktives Wechselwirkungspotential $u_{ij}^a(r_{ij})$ zwischen den Teilchen der Sorte i und j im Abstand r_{ij} kann man, wie in Abschnitt 2.2.3 behandelt, den attraktiven Teil eines WCA-gesplitteten Lennard-Jones Potentials verwenden. Für Lennard-Jones

Parameter zwischen verschiedenartigen Teilchen werden die Lorentz-Berthelot Regeln mit empirischen Korrekturfaktoren verwendet. Das Referenzsystem wird durch ein Hartkugelsystem entsprechend Abschnitt 2.2.3 und 2.2.4 approximiert, wobei sich die Helmholtz Freie Energie und das chemische Potential der Hartkugelmischung nach der Carnahan-Starling-Mansoori-Gleichung⁸⁹ berechnen lassen.

2.2.5.2 Smoothed Density- Mean Field Approximation (SDA-MF)

Die Local Density Approximation beinhaltet die Vernachlässigung der kurzreichweitigen Korrelationen der Teilchen in der Flüssigkeit. Die Smoothed Density Approximation von Tarazona^{3,5,6,7,8,34} führt bei reinen Flüssigkeiten zu einer realistischeren Beschreibung der Struktur in der Grenzfläche. Tarazona entwickelte ein Freie-Energie-Funktional für Harte Kugeln, welches die Thermodynamik und die direkte Korrelationsfunktion der homogenen Flüssigkeit gut wiedergibt. In einem bestimmten Bereich um \mathbf{r} werden lokale Dichtefluktuationen durch Definition einer mittleren Dichte $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ als nichtlokale Funktion von $\rho(\mathbf{r})$ erfaßt

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \bar{\rho}(\mathbf{r}_1)) . \quad (76)$$

Hier ist $w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \bar{\rho}(\mathbf{r}_1))$ eine dichteabhängige Wichtungsfunktion, welche so bestimmt wird, daß die direkte Korrelationsfunktion des Hartkugelsystems für einen weiten Dichtebereich gleich der direkten Percus-Yevick Korrelationsfunktion des homogenen Fluids ist. Der repulsive Teil der Freien Energie kann dann lokal als Funktion von $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ berechnet werden

$$F_0[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HS}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \Delta\Psi_{\text{HS}}(\bar{\rho}(\mathbf{r})) . \quad (77)$$

$\Delta\Psi_{\text{HS}}(\bar{\rho}(\mathbf{r}))$ ist der Konfigurationsanteil der Freien Energie pro Teilchen eines entsprechenden Hartkugelfluids. Die Minimierung des großen Potentials entsprechend Gleichung (33) führt dann zu

$$\mu = \mu_{\text{id}}(\rho(\mathbf{r}_1)) + \Delta\Psi_{\text{HS}}(\bar{\rho}(\mathbf{r}_1)) + \int d\mathbf{r}_2 \frac{\delta \bar{\rho}(\mathbf{r}_2)}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} \rho(\mathbf{r}_2) \Delta\Psi'_{\text{HS}}(\bar{\rho}(\mathbf{r}_2)) + \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) u^a(\mathbf{r}_{12}) . \quad (78)$$

Eine Erweiterung der Smoothed Density Approximation von Tarazona^{7,8,34} auf Mischungen wurde von Tan et al.⁴⁰ vorgestellt. Jedoch führt diese zu Schwierigkeiten bei der Definition der gewichteten lokalen Dichte, weswegen ein Korrekturterm für das Freie Energie Funktional eingeführt wurde¹⁵. Im Gegensatz

dazu kann die Meister-Kroll-Theorie^{37,38,39} formal direkt ohne großen Aufwand auf Flüssigkeitsmischungen ausgedehnt werden. Der theoretische Formalismus dazu wurde von Groot⁴¹ entwickelt. Ein weiteres Freie-Energie-Funktional zur Beschreibung von Mehrkomponentensystemen wurde von Rosenfeld^{42,43,44} ausgearbeitet und von Kierlik und Rosinberg^{45,46,47,48,49} weiterentwickelt. Sie konnten zeigen, daß sich das von Rosenfeld entwickelte Modell auf die Verwendung von skalare Wichtungsfunktionen reduzieren läßt. Diese Wichtungsfunktionen sind dichteunabhängig und charakteristisch für jeden Molekültyp. Dadurch wird der Aufwand zur numerischen Berechnung im Vergleich zur Meister-Kroll Theorie drastisch gesenkt. In dieser Arbeit wird deshalb zur Untersuchung des Einflusses der kurzreichweitigen Korrelationen in der Grenzfläche das Rosenfeld-Kierlik-Rosinberg-Modell verwendet. Für den Referenzteil des Excess-Freie-Energiefunktionals folgt dann

$$F_0[\{\rho_i\}] = \int dr \Phi(\{n_\alpha(r)\}). \quad (79)$$

Wobei Φ die Excess Freie Energiedichte einer homogenen Hartkugelflüssigkeit ist, welche von den gewichteten Dichten $n_\alpha(r)$ abhängt

$$n_\alpha(r) = \sum_{i=1}^N \int \rho_i(r') \omega_i^\alpha(|r-r'|) dr' \quad \alpha = 1,2,3,4. \quad (80)$$

Φ leitet sich dann von der Percus-Yevick Kompressibilitätsgleichung^{90,91,94} oder der äquivalenten Scaled-Particle-Theorie^{92,93} ab

$$\Phi = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2}{1 - n_3} + \frac{n_2^3}{24\pi(1 - n_3)^2}. \quad (81)$$

Die Wichtungsfunktionen $\omega_i^\alpha(r)$ sind in Termen der Heaviside Stufenfunktion $\Theta(r)$ gegeben

$$\begin{aligned} \omega_i^3(r) &= \Theta(R_i - r), \\ \omega_i^2(r) &= \delta(R_i - r), \\ \omega_i^1(r) &= \frac{1}{8\pi} \delta'(R_i - r), \\ \omega_i^0(r) &= -\frac{1}{8\pi} \delta''(R_i - r) + \frac{1}{2r\pi} \delta'(R_i - r) \end{aligned} \quad (82)$$

2.2.5.3 LDA-PT Approximation

Für die praktischen Berechnungen wird der attraktive Teil der inneren Freien Energie meist in der Mean-Field Approximation behandelt. Dies führt zu einer unzureichenden Beschreibung des Einflusses der attraktiven Kräfte auf die Eigenschaften der homogenen Flüssigphase. Zum Beispiel sind die daraus berechneten Flüssigdichten zu niedrig. Dieser Fehler in der Vorhersage des Phasengleichgewichtes beeinflusst damit aber die Vorhersage der gesamten Theorie, insbesondere der Grenzflächeneigenschaften. So können die berechneten Oberflächenspannungen einfacher Fluide nicht direkt mit den Ergebnissen von Computersimulationen verglichen werden.

Erstaunlicherweise gibt es nur einige wenige Arbeiten, die sich mit der Verbesserung der Beschreibung der attraktiven Wechselwirkungen in inhomogenen Systemen beschäftigen. Sokolowski und Fischer⁵⁰ modifizierten die Meister-Kroll-Theorie³⁷ und erhielten Flüssig- und Dampfdichten, welche eine bessere Übereinstimmung mit Computersimulationen zeigten. Sie verwendeten ihr verbessertes Dichtefunktionalmodell zur Untersuchung des Einflusses der attraktiven Wechselwirkungen auf die Struktur von flüssigen Argon, adsorbiert an einer Wand aus „festem Kohlendioxid“. Explizite Aussagen über den Verlauf der Oberflächenspannung wurden dabei nicht getroffen. Z.Tang, Scriven und Davis³⁶ entwickelten ein Dichtefunktionalmodell für ein inhomogenes Fluid, basierend auf einer Barker-Henderson Störungstheorie 2.Ordnung. Dabei wurde die Paarkorrelationsfunktion durch die Radialverteilungsfunktion, berechnet bei einer mittleren Dichte, des homogenen Fluids approximiert. Aber offensichtlich wurden dabei die Terme bei der Berechnung des chemischen Potentials und des Druckes vernachlässigt, die Dichteableitungen der Paarkorrelationsfunktion enthalten.

Der Ansatz in der vorliegenden Arbeit folgt deshalb der Vorgehensweise von Sokolowski und Fischer⁵⁰ unter der Annahme, daß ein Beschreibung des attraktiven Terms der Freien Energie $F_a[\rho]$ der Art

$$F_a[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) g_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \rho) u^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (83)$$

eine entscheidende Verbesserung gegenüber dem Mean-Field Ansatz darstellt.

$g_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \rho)$ ist dabei die Paarkorrelationsfunktion eines Systems repulsiver Teilchen. Gleichung (83) enthält die Korrelationsfunktion $g_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \rho)$ eines inhomogenen Systems, bei dem sich in der Grenzschicht die Dichte sehr stark über eine Entfernung von wenigen Teilchendurchmessern von der Flüssigdicke zur Gasdicke ändert. Da wenig über deren Verhalten in realistischen inhomogenen Systemen bekannt ist, wird die Paarkorrelationsfunktion entsprechend Sokolowski und Fischer⁵⁰ durch ihr Bulk-Analogon g_0 approximiert, welche, für eine mittlere Dichte $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ berechnet wird

$$g_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \rho) = g_0(r_{12}, \bar{\rho}) \quad . \quad (84)$$

Die mittlere Dichte hat folgende Bedingungen zu erfüllen:

- (i) die resultierende Paarkorrelationsfunktion soll symmetrisch gegenüber dem Austausch von Teilchen sein und
- (ii) soll den Wert der Bulkkorrelationsfunktion annehmen, wenn die mittlere Dichte den Bulkwert erreicht.

Deshalb wird eine gewichtete Dichte $\rho_v(\mathbf{r})$ eingeführt mit

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad , \quad (85)$$

wobei $w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ eine Wichtungsfunktion ist, analog zu der, welche in der Smoothed Density Approximation verwendet wird ^{7,8}. Die mittlere Dichte $\bar{\rho}$ wird dann berechnet als Mittelwert der gewichteten Dichten um \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2

$$\bar{\rho} = \frac{1}{2} \left[\int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'|) \right] \quad (86)$$

mit der dichteunabhängigen Wichtungsfunktion

$$w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \begin{cases} \frac{3}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}, & |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \leq r_v \\ 0, & |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > r_v \end{cases} \quad . \quad (87)$$

Die gewichtete Dichte entspricht dabei der am Punkt \mathbf{r} über eine Kugel vom Radius r_v um \mathbf{r} gemittelten lokalen Dichte. Die so berechnete mittlere Dichte reagiert sensibler auf die lokale Struktur an den Punkten \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 als die gewichtete Dichte, welche am Mittelpunkt zwischen beiden Punkten ermittelt wurde, vorgeschlagen von Tang et al. ³⁶.

Für die Modellberechnungen wird ein WCA-gesplittetes Lennard-Jones Potential verwendet (siehe Abschnitt 2.2.3). Der repulsive Teil des Potentials kann durch das eines homogenen Hartkugelfluids mit einem Hartkugeldurchmesser nach Barker-Henderson (siehe Abschnitt 2.2.3) approximiert werden.

Damit erhält man für das Freie-Energie-Funktional

$$F_{\text{ex}}[\rho] = F_{\text{HS}}[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) g_{\text{HS}}(r_{12}, \bar{\rho}) u^a(r_{12}). \quad (88)$$

Die Ableitung des Großen Potentials nach der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ (siehe Gleichungen (115) und (34)) führt dann zu

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{r}_1) = & \mu^0(\rho(\mathbf{r}_1)) + \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) g_{\text{HS}}(r_{12}, \bar{\rho}) u^a(r_{12}) \\ & + \frac{3}{8\pi r_v^3} \int_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \leq r_v} d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) \int d\mathbf{r}_3 \rho(\mathbf{r}_3) \frac{\partial g_{\text{HS}}(r_{23}, \bar{\rho})}{\partial \bar{\rho}} u^a(r_{23}). \end{aligned} \quad (89)$$

In Gleichung (89) ist $\mu^0 = \mu_{\text{id}} + \mu_{\text{HS}}$ das chemische Potential des repulsiven Referenzfluids. Der Vorteil von Gleichung (89) zur Berechnung des chemischen Potentials liegt darin, daß sowohl die Bulkeigenschaften als auch das Dichteprofil unter denselben Annahmen innerhalb des Energie-Gleichungsansatzes berechnet werden können. Gleichung (89) kann jedoch nur verwendet werden, wenn eine Prozedur vorhanden ist, welche mit geringem numerischen Aufwand die Berechnung der Radialverteilungsfunktion $g_{\text{HS}}(r_{12}, \bar{\rho})$ sowie ihrer Dichteableitung gestattet. Dies setzt eine analytische Repräsentation der Radialverteilungsfunktion voraus.

2.2.6 Eine analytische Berechnungsmöglichkeit der Radialverteilungsfunktion eines Hartkugelfluids

Prinzipiell kann die Radialverteilungsfunktion numerisch durch Lösung der Ornstein-Zernike (OZ) Gleichung mit einer entsprechenden Schließungsbedingung (PY, HNC) berechnet werden

$$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1 = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) h(r_{32}) d\mathbf{r}_3, \quad (90)$$

wobei hier $h(r_{12})$ die totale Korrelationsfunktion darstellt und $c(r_{12})$ die direkte Korrelationsfunktion beschreibt.

Explizite Ausdrücke für die Radialverteilungsfunktion wurden erstmals von Wertheim⁹⁴ und Thiele⁹⁵ aus der Percus-Yevick-Gleichung für den Bereich $d < r < 2d$ erhalten. Throop und Bearman¹⁰⁰ berechneten die Radialverteilungsfunktion durch numerische Inversion der Laplace Transformation der Radialverteilungsfunktion für einen Bereich von $d < r < 4d$. Smith und Henderson⁹⁶ konnten die Radialverteilungsfunktion mit komplexen Funktionen im Bereich $d < r < 5d$ darstellen. Keiner dieser Ausdrücke eignet sich jedoch als Ausgangspunkt für die Auswertung von Gleichung (89). Chang und S.I. Sandler⁹⁷ leiteten aus der OZ-Gleichung und der PY-Approximation eine Differentialgleichung

3. Ordnung für die direkte Korrelationsfunktion eines Hartkugelsystems mittels Baxter Faktorisierung ab. Als Lösung dieser Differentialgleichung bekamen sie einen reellen Ausdruck für die Radialverteilungsfunktion eines Systems Harter Kugeln bis zu 4d. Das Problem bei der Anwendung ihrer analytischen Ausdrücke besteht in der Berechnung der Dichteableitung von $g_{\text{HS}}(r_{12}, \bar{\rho})$ und der numerischen Umsetzung, da die komplexen Terme schon ab 2d nicht mehr zu handhaben sind.

Y. Tang und B.C.-Y. Lu⁹⁸ entwickelten analytische Ausdrücke für die Radialverteilungsfunktion verschiedener Potentiale auf der Basis der Hilberttransformation⁹⁹, welche besonders einfache analytische Ausdrücke für den ersten Term $g_1(r)$ einer Entwicklung von $g(r)$ nach der inversen Temperatur liefern und konnten zeigen, daß diese Radialverteilungsfunktion erster Ordnung die Hauptbeiträge zur vollständigen OZ-Lösung liefert. Sie zerlegten die OZ-Gleichung im Sinne einer Störungstheorie unter der Annahme, daß $h(r)$ und $c(r)$ folgendermaßen entwickelt werden können (Indizes für r wurden im Folgenden wegen besserer Übersichtlichkeit weggelassen)

$$\begin{aligned} h(r) &= h_0(r) + \lambda h_1(r) + \lambda^2 h_2(r) + \dots, \\ c(r) &= c_0(r) + \lambda c_1(r) + \lambda^2 c_2(r) + \dots, \end{aligned} \quad (91)$$

Der Index 0 kennzeichnet die Beiträge der Harten Kugeln. Die Indizes 1,2,...,i stehen für die Störterme erster und höherer Ordnung durch ein attraktives Potential $u(r)$. λ ist ein Entwicklungsparameter mit $0 \leq \lambda \leq 1$. Die Anwendung der Hilberttransformation führt zu einer allgemeinen Lösung für die eindimensionale Fouriertransformation der totalen Korrelationsfunktionen $\hat{h}_i(k)$. Für die Lösung erster Ordnung der OZ-Gleichung gilt

$$\hat{h}_1(k) = \frac{1}{Q_0^2(ikd)} \left(\frac{U_1(ik)}{2Q_0^2(-ikd)} - \frac{e^{-ikd}}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{U_1(iy)e^{iyd}}{(y-k)Q_0^2(-iyd)} dy \right) \quad (92)$$

mit

$$\begin{aligned}
Q_0(t) &= \frac{S(t) + 12\eta L(t)e^{-t}}{(1-\eta)^2 t^3}, \\
S(t) &= (1-\eta)^2 t^3 + 6\eta(1-\eta)t^2 + 18\eta^2 t - 12\eta(1+2\eta), \\
L(t) &= \left(1 + \frac{\eta}{2}\right)t + 1 + 2\eta, \\
\eta &= \frac{\pi}{6}\rho d^3, \\
U_1(t) &= \int_d^{\infty} r c_1(r) e^{-tr} dr.
\end{aligned} \tag{93}$$

Die direkte Korrelationsfunktion $c_1(r)$ ist in der Percus-Yevick Näherung gegeben durch

$$c_1(r) = g_0(r)(e^{u(r)/kT} - 1) \quad r > d. \tag{94}$$

Entsprechend der Form des attraktiven Potentials kann Gleichung (92) weiter vereinfacht werden. Eine detaillierte Darstellung ist in ⁹⁸ gegeben. Die erhaltenen Ausdrücke werden in die leichter zu handhabenden Laplace Transformierten $G_i(s)$ ($i = 0,1$) umgeformt, welche definiert sind durch

$$G(s) = \int_0^{\infty} r g(r) e^{-sr} dr. \tag{95}$$

Für den Fall Harter Kugeln in der Percus-Yevick Näherung gilt ⁹⁴

$$G_0(s) = \frac{L(s)e^{-s}}{(1-\eta)^2 Q_0(s)s^2}. \tag{96}$$

Um einen expliziten Ausdruck für die Radialverteilungsfunktion $g(r)$ zu erhalten, muß das Problem der Laplace-Inversion gelöst werden. Numerische Verfahren, wie eine Inversion mittels Fourierreihen, sind für praktische Berechnungen zu aufwendig. Tang und Lu ⁹⁸ entwickelten eine analytische Inversionsmethode, welche die Probleme bisheriger Methoden, wie die Beschränktheit auf eine bestimmte Anzahl von Korrelationsschichten oder rekursive Berechnungsvorschriften, beseitigt. Für Gleichung (96) kann man auch schreiben

$$G_0(s) = \frac{sL(s)e^{-s}}{S(s) + 12\eta L(S)e^{-s}} = \sum_{n=0}^{\infty} (-12\eta)^n \frac{sL^{n+1}(s)}{S^{n+1}(s)} e^{-(n+1)s} \dots \quad (97)$$

Das Problem der Inversion beschränkt sich dann auf die Behandlung des Terms

$$\frac{s^{n_1} L^{n_2}(s)}{S^{n_3}(s)} = \frac{s^{n_1} L^{n_2}(s)}{(1-\eta)^{2n_3} (s-t_0)^{n_3} (s-t_1)^{n_3} (s-t_2)^{n_3}}, \quad (98)$$

mit

$$t_i = \frac{-2\eta + (2\eta l)^{1/3} (y_+ c^i + y_- c^{-i})}{1-\eta} \quad c = e^{2\pi i/3},$$

$$l = 3 + 3\eta - \eta^2, \quad .$$

$$y_{\pm} = \left[l \pm \sqrt{1 + 2\eta^4 / l^2} \right]^{1/3}$$
(99)

Der faktorisierte Term in Gleichung (98) kann als Summe geschrieben werden

$$\frac{s^{n_1} L^{n_2}(s)}{(1-\eta)^{2n_3} (s-t_0)^{n_3} (s-t_1)^{n_3} (s-t_2)^{n_3}} = \begin{cases} \sum_{\alpha=0}^2 \sum_{i=1}^{n_3} \frac{B(n_1, n_2, n_3, i, \alpha)}{(s-t_{\alpha})^i}, & n_1 + n_2 < 3n_3, \\ \frac{(1+\eta/2)^{n_2}}{(1-\eta)^{2n_3}} + \sum_{\alpha=0}^2 \sum_{i=1}^{n_3} \frac{B(n_1, n_2, n_3, i, \alpha)}{(s-t_{\alpha})^i}, & n_1 + n_2 = 3n_3 \end{cases} \quad (100)$$

wobei $B(n_1, n_2, n_3, i, \alpha)$ eine Funktion der Variablen n_1, n_2, n_3, i und α ist, die sich ergibt zu

$$\begin{aligned}
& B(n_1, n_2, n_3, i, \alpha) \\
&= \frac{1}{(n_3 - i)!(1 - \eta)^{2n_3}} \frac{d^{(n_3 - i)}}{ds^{(n_3 - i)}} \left(\frac{s^{n_1} L^{n_2}(s)}{(s - t_\beta)^{n_3} (s - t_\gamma)^{n_3}} \right) \Big|_{s=t_\alpha} \\
&= \frac{1}{(1 - \eta)^{2n_3}} \sum_{k_1=0}^{n_3 - i} \sum_{k_2=0}^{n_3 - i - k_1} \cdot \\
&\times \frac{(-1)^{n_3 - i - k_1} (n_3 - 1 + k_2)! (2n_3 - 1 - i - k_1 - k_2)!}{k_1! k_2! (n_3 - 1 - k_1 - k_2)! ((n_3 - 1)!)^2} \\
&\times \frac{A(n_1, n_2, k_1, t_\alpha)}{(t_\alpha - t_\beta)^{n_3 + k_2} (t_\alpha - t_\gamma)^{2n_3 - i - k_1 - k_2}}
\end{aligned} \tag{101}$$

Die Funktion $A(n_1, n_2, k_1, \alpha)$ in Gleichung (101) ist definiert durch

$$\begin{aligned}
A(n_1, n_2, k_1, \alpha) &= \sum_{i=\max(k_1 - n_1, 0)}^{n_2} \frac{n_2! (i + n_1)!}{i! (n_2 - i)! (i + n_1 - k_1)!} \cdot \\
&\times (1 + \eta/2)^i (1 + 2\eta)^{n_2 - i} t_\alpha^{n_1 + i - k_1}.
\end{aligned} \tag{102}$$

Für die Inversion von Gleichung (98) erhält man dann

$$\begin{aligned}
& C(n_1, n_2, n_3, r) \\
&= \begin{cases} \sum_{\alpha=0}^2 \sum_{i=1}^{n_3} \frac{B(n_1, n_2, n_3, i, \alpha)}{(i-1)!} r^{i-1} e^{t_\alpha r} H(r) & n_1 + n_2 < 3n_3 \\ \frac{(1 + \eta/2)^{n_2}}{(1 - \eta)^{2n_3}} \delta(r) & \\ + \sum_{\alpha=0}^2 \sum_{i=1}^{n_3} \frac{B(n_1, n_2, n_3, i, \alpha)}{(i-1)!} r^{i-1} e^{t_\alpha r} H(r) & n_1 + n_2 = 3n_3 \end{cases}
\end{aligned} \tag{103}$$

mit $\delta(r)$ als Dirac Deltafunktion und $H(r)$ als Heaviside Funktion. Schließlich erhält man für die Radialverteilungsfunktion Harter Kugeln in der Percus-Yevick Näherung

$$rg_0(r) = \sum_{n=0}^{\infty} (-12\eta)^n C(1, n+1, n+1, r-n-1).. \tag{104}$$

In der vorliegenden Arbeit wird das Percus-Yevick Ergebnis von ⁹⁸, gegeben durch Gleichung (104) für $g_{HS}(r_{12}, \bar{\rho})$ und deren Dichteableitung, verwendet. Die daraus berechneten Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten von Throop und Bearman ¹⁰⁰. Auch die erhaltenen Dichteableitungen von $g_{HS}(r_{12}, \bar{\rho})$ stimmen gut mit den aus der Differentiation einer Spline-Approximation der Throop-

Bearman Werte überein. Damit läßt sich Gleichung (89) mit vertretbarem numerischen Aufwand für beliebige Abstände berechnen.

Während die numerische Berechnung des Flüssig/Dampf Phasengleichgewichtes einer reinen Flüssigkeit über die direkte Auswertung von Gleichung (104) möglich ist, steigt der Zeitbedarf bei der iterativen Lösung von Gleichung (89) für eine inhomogene Grenzschicht mit einem Dichteprofil enorm an. Die Grenzschicht wird durch diskrete Punkte gegeben. Im Normalfall besteht sie aus ca. 600 diskreten Punkten für die in jedem Iterationsschritt das chemische Potential entsprechend Gleichung (89) berechnet werden muß. Zur Berechnung des Phasengleichgewichts benötigt man dagegen nur 2 Punkte. Praktisch zu handhaben ist das Problem nur, wenn man die Radialverteilungsfunktion für diskrete Dichten und Abstände vorausberechnet und diese dann in einem Feld ablegt, auf das ein schneller Zugriff erfolgen kann. Es hat sich gezeigt, daß eine genügend hohe Genauigkeit bei der Berechnung der thermodynamischen Größen (chemisches Potential, Freie Energie) mit einer Dichteauflösung von 0.0001 g/cm^3 erreicht wird, bei einer Auflösung des Dichteprofiles von 0.03σ . Für Zwischenwerte der Dichten erfolgt eine lineare Interpolation zwischen den Randwerten der Radialverteilungsfunktion sowie auch zwischen denen ihrer Dichteableitung.

2.3 Das Kapillarwellenmodell

Dichtefluktuationen gibt es an allen Punkten einer homogenen Flüssigkeit. Jedoch sind sie in ihrer Amplitude und Korrelationslänge relativ klein. Im Gegensatz dazu gewinnen diese Dichtefluktuationen bei Annäherung an einen kritischen Punkt zunehmend an Bedeutung und bestimmen das Verhalten der Flüssigkeit. Auf einer Flüssigkeitsoberfläche führen diese Fluktuationen aus der homogenen Flüssigphase wegen der Berechnung der Translationsinvarianz zu Wellen längerer Wellenlänge, die sich parallel zur Oberfläche (xy) ausbreiten und allgemein als Kapillarwellen bezeichnet werden¹⁰¹. Betrachtet man eine Einheitsoberfläche mit einem inneren Dichteprofil $\rho(z)$ und einer entsprechenden Gibbs dividing surface (GDS) $\zeta(\mathbf{s}(x, y))$ bei $z = 0$, so führen diese Fluktuationen zu einer Oszillation dieser Oberfläche und einer resultierenden mittleren Höhe $\langle \zeta \rangle$. Bei den Oszillationen muß einmal Arbeit gegen die Schwerkraft (Erdbeschleunigung g), als auch zur Schaffung neuer Oberfläche gegen die Oberflächenspannung des inneren Dichteprofiles γ_i geleistet werden. Dies entspricht einer Freien Energie

$$F = \int d\mathbf{s} \left[\gamma_i \left(\sqrt{1 + |\nabla_s \zeta(\mathbf{s})|^2} - 1 \right) + \frac{g\Delta\rho}{2} \zeta(\mathbf{s})^2 \right]. \quad (105)$$

$\Delta\rho$ ist die Dichtedifferenz zwischen Flüssig- und Dampfphase. Sind die Oszillationen von kleiner Amplitude oder sehr langwellig, so kann man die Wurzel in Gleichung (105) in eine Reihe entwickeln und erhält

$$F = \frac{1}{2} \int d\mathbf{s} \left[\gamma_i |\nabla \zeta(\mathbf{s})|^2 + g\Delta\rho \zeta(\mathbf{s})^2 \right]. \quad (106)$$

Setzt man voraus, daß Kapillarwellen aller Wellenzahlen q zur Oszillation von $\zeta(\mathbf{s})$ beitragen, so kann man auch schreiben

$$\zeta(\mathbf{s}) = \sum_q \zeta_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{s}} \quad \text{mit} \quad \zeta_0 = 0. \quad (107)$$

Mit Gleichung (107) folgt dann für Gleichung (106)

$$F = \frac{1}{2} \sum_{q_1} \sum_{q_2} \zeta_{q_1} \zeta_{q_2} \int d\mathbf{s} \left[e^{i(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)\cdot\mathbf{s}} (-\gamma_i \mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{q}_2 + \Delta\rho g) \right]. \quad (108)$$

Betrachtet man die Amplituden der Oszillationen an den gegenüberliegenden Kanten einer quadratische Oberfläche der Kantenlänge L als gleich groß, so sind alle erlaubten Werte von q_1 und q_2 Vielfache von $2\pi/L$. Nach der Integration über s bleiben nur die Terme übrig mit $\mathbf{q}_1 = -\mathbf{q}_2$, und Gleichung (108) ergibt sich zu

$$F = \frac{\gamma_i}{2} \sum_q \zeta_q \zeta_{-q} \left[q^2 + \frac{\Delta\rho g}{\gamma_i} \right]. \quad (109)$$

Die mittlere quadratische Amplitude der Kapillarwellenfluktuationen für eine bestimmte Verteilung ergibt sich als Summe über alle Wellenlängen

$$\overline{\zeta^2} = \sum_q \zeta_q \zeta_{-q}. \quad (110)$$

Die statistische Mittelung über alle Amplituden führt zu ^{4,84}

$$\langle \zeta^2 \rangle = \frac{kT}{\gamma_i} \sum_q \frac{1}{q^2 + \frac{\Delta\rho g}{\gamma_i}}. \quad (111)$$

Geht man zu einer kontinuierlichen Verteilung der Wellenlängen über, so ergibt sich für Gleichung (111)

$$\langle \zeta^2 \rangle = \frac{kT}{2\pi} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{q dq}{\gamma_i q^2 + \Delta\rho g}. \quad (112)$$

q_{\min} ist die untere Integrationsgrenze entsprechend der Systemgröße und q_{\max} ein kurzwelliger cut-off oberhalb dessen es physikalisch sinnlos ist, Fluktuationen in Form kontinuierlicher Wellen zu diskutieren. Für eine freie Oberfläche mit $q_{\min} = 0$ erhält man mit $q_{\max} / q_{\min} \gg 1$

$$\langle \zeta^2 \rangle = \frac{kT}{2\pi\gamma_i} \ln \left(q_{\max} \sqrt{\frac{\gamma_i}{\Delta\rho g}} \right). \quad (113)$$

$\sqrt{\langle \zeta^2 \rangle}$ kann mit der mittleren Rauigkeit der Oberfläche als Folge von Kapillarwellen identifiziert werden. q_{\max} ist ein Parameter im Kapillarwellenmodell, der nicht durch die Theorie bestimmt ist. Ein physikalisch sinnvoller Wert ist

$$q_{\max} = \frac{\pi}{\tau}, \quad (114)$$

wobei τ die Dicke der Oberfläche darstellt. Fluktuationen, welche kleiner als die Oberflächendicke sind, gehören zum inneren Profil, während längerwellige Fluktuationen zu einer weiteren Verbreiterung der Oberfläche beitragen. Der Vorteil von Gleichung (114) liegt darin, daß die Schichtdicke τ direkt aus dem theoretisch berechneten Dichteprofil zugänglich ist. Für einen reinen Stoff läßt sie sich nach Chapela et al.¹⁰² berechnen zu

$$\tau = -(\rho_l - \rho_v) \left[\frac{\partial \rho(z)}{\partial z} \right]_{z=z_0}^{-1} \quad \text{mit} \quad \rho(z_0) = \frac{1}{2}(\rho_l + \rho_v). \quad (115)$$

Gleichung (115) gibt im Fall einer reinen Flüssigkeit mit einem „glatten“ Dichteprofil eine gute Abschätzung der Dicke der Oberfläche und ihrer Temperaturabhängigkeit, stellt jedoch in Mischungen keine gute Definition der Schichtdicke dar, da zur Grenzfläche gehörende Adsorptionsschichten nicht erfaßt werden.

Offensichtlich haben die zu einer Aufrauhung der Flüssigkeitsoberfläche führenden Kapillarwellen auch einen Einfluß auf die makroskopisch beobachtbare Oberflächenspannung einer Flüssigkeit^{103,104,105}. Die Modenkopplungstheorie von Meunier⁷⁶ führte unter Berücksichtigung von Termen höherer Ordnung bei der Freien Energie der Kapillarwellen zu einer wellenvektor-abhängigen Oberflächenspannung $\gamma(q)$

$$\gamma(q) = \gamma_i + \frac{3kT}{8\pi} (q^2 - q_{\max}^2). \quad (116)$$

Der Wert bei $q = q_{\max}$ entspricht der Oberflächenspannung des inneren Profils, während der Wert bei $q = 0$ die makroskopische Oberflächenspannung wiedergibt. Demnach wird die Oberflächenspannung durch den Einfluß von Kapillarwellen herabgesetzt. Allerdings bleibt für quantitative Berechnungen das Problem der Bestimmung des kurzwelligen cut-off q_{\max} .

2.4 Vorausberechnung optischer Eigenschaften einer Flüssigkeitsoberfläche

Optische Techniken wie die Untersuchung der Röntgenreflektivität oder Elliptizität an Flüssigkeitsoberflächen oder auch Grenzflächen (Elliptizität) gehören zu den wenigen Techniken, die einen experimentellen Zugang zur Struktur der Phasengrenzschicht ermöglichen^{59,60,61,75}. Aus theoretisch berechneten Grenzflächenstrukturen können Vorhersagen für solche optischen Eigenschaften wie spekulare Röntgenreflektivitäten oder Elliptizitätskoeffizienten getroffen werden. Der Vergleich mit den experimentellen Befunden eröffnet eine zusätzliche Möglichkeit, theoretisch berechnete Dichteprofile und zugrundeliegende Modellpotentiale zu verifizieren und gibt aber andererseits dem Experimentator die Möglichkeit, experimentelle Resultate auf der Grundlage von molekularen Modellen zu interpretieren.

2.4.1 Elliptizität

2.4.1.1 Definition der ellipsometrischen Parameter

Die Ellipsometrie ist eine weit verbreitete optische Technik zum Studium der Grenzfläche zwischen zwei dielektrischen Medien^{106,107,108,109,110,111}. In der Ellipsometrie wird der Polarisationszustand des von einer Ober- oder Grenzfläche reflektierten Lichtes gemessen⁵⁹. Der Polarisationszustand des reflektierten Lichtes hängt von der Wellenlänge λ und der Polarisation der verwendeten Strahlung, vom Einfallswinkel φ_0 und vom Brechungsindexprofil der Grenzfläche ab. Ist dieses bekannt, kann daraus das Reflektionsverhalten vorausberechnet werden.

Der Vektor des elektrischen Feldes \mathbf{E} wird in eine Komponente parallel E_p und senkrecht E_s zur Einfallsebene des Lichte aufgespalten

$$\begin{aligned} E_p &= \tilde{E}_p \cos(\omega t + \delta_p) \\ E_s &= \tilde{E}_s \cos(\omega t + \delta_s) \end{aligned} \quad (117)$$

wobei \tilde{E}_p, \tilde{E}_s die realen Amplituden der p- und s-Komponente sind. $\omega = 2\pi\nu$ ist die Kreisfrequenz. δ_p und δ_s bezeichnen die relative Phase, so daß der Parameter Δ die Phasenverschiebung zwischen der p- und s-Komponente des elektrischen Feldvektors darstellt

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (118)$$

Der Parameter Ψ , auch als polarisationsabhängiger Verlustwinkel bezeichnet, ist definiert durch das Verhältnis der realen Amplituden \tilde{E}_p, \tilde{E}_s

$$\tan \Psi = \frac{\tilde{E}_p}{\tilde{E}_s}. \quad (119)$$

Die Elliptizität ist dann als Quotient aus kleiner und großer Achse der Polarisationsellipse (siehe *Abb. 7*) definiert

$$e = \tan \gamma = \frac{a}{b} \quad (120)$$

mit

$$\sin 2\gamma = \sin 2\Psi \sin \Delta. \quad (121)$$

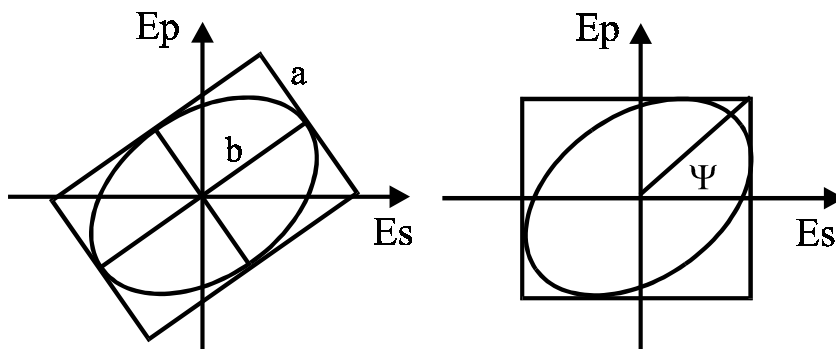


Abb. 7 Geometrische Parameter der Polarisationsellipse

Mit einem Ellipsometer wird das Verhältnis der komplexen Amplituden-Reflexionskoeffizienten der p- und s-Komponenten bestimmt^{109,110,111}

$$\rho = \frac{r_p}{r_s}. \quad (122)$$

Dieses lässt sich aus der Definition der physikalischen Parameter darstellen als

$$\rho = \frac{\tan \Psi^r}{\tan \Psi^i} \exp[i(\Delta^r - \Delta^i)], \quad (123)$$

wobei die Indizes i und r die Komponenten der einfallenden und reflektierten Strahlung kennzeichnen.

Wird linear polarisiertes Licht eingestrahlt, dessen Schwingungsebene unter 45° zur Einfallsebene geneigt ist, so wird

$$\tan \Psi^i = 1 \quad \text{und} \quad \Delta^i = 0^\circ . \quad (124)$$

Damit folgt für die Elliptizität (Gleichung (123))

$$\rho = \tan \Psi^r \exp[i\Delta^r] . \quad (125)$$

Gleichung (125) wird in der Literatur meist als Basisgleichung der Ellipsometrie bezeichnet^{110,111}.

2.4.1.2 Reflektion von einer Oberfläche mit kontinuierlichem Dichteprofil

Als Resultat der Dichtefunktionalrechnungen erhält man ein Dichteprofil $\rho(z)$ durch die Oberfläche oder im Fall von Mischungen Partialdichteprofile der einzelnen Mischungskomponenten. Ausgehend von diesen Dichteprofilen kann ein Brechungsindexprofil für die Oberfläche berechnet werden, daß den Ausgangspunkt der Berechnung der ellipsometrischen Parameter darstellt.

Dazu wird das Brechungsindexprofil in genügend feine Abschnitte vom gleichen Brechungsindex unterteilt. Mit Hilfe des Crook'schen Vielschichtmodells läßt sich dann die Elliptizität aus dem resultierenden Stufenprofil berechnen. Eine detaillierte Beschreibung des Algorithmus befindet sich in^{109,110,111}.

Ein Strahl polarisierten Lichtes, welchen man aus der Gasphase mit dem Brechungsindex n_0 einstrahlt, wird an der äußersten Flüssigkeitsschicht teilweise reflektiert und gebrochen. Der gebrochene Strahl wird wiederum an der Oberfläche der 2. Schicht gebrochen und reflektiert. Die Überlagerung der vielfach reflektierten Strahlen ergibt dann die effektiv von der Flüssigkeitsoberfläche reflektierte Strahlung. Der Vorgang ist in *Abb. 8* für die Schichten k, l, m und n dargestellt.

Der rekursive Algorithmus startet von den zwei innersten Schichten. Zunächst wird der Reflektionskoeffizient für die Oberfläche l - m berechnet, der sich aus der Superposition der an l und m reflektierten Strahlen ergibt zu

$$r_{lm}' = \frac{r_{lm} + r_{mn} e^{ix_m}}{1 + r_{lm} r_{mn} e^{ix_m}} . \quad (126)$$

r_{lm} ist der Fresnel Reflektionskoeffizient der Grenzfläche l-m und r_{mn} der von m-n.
 x_m ist gegeben durch

$$x_m = \frac{4\pi}{\lambda} n_m d_m \cos \varphi_m. \quad (127)$$

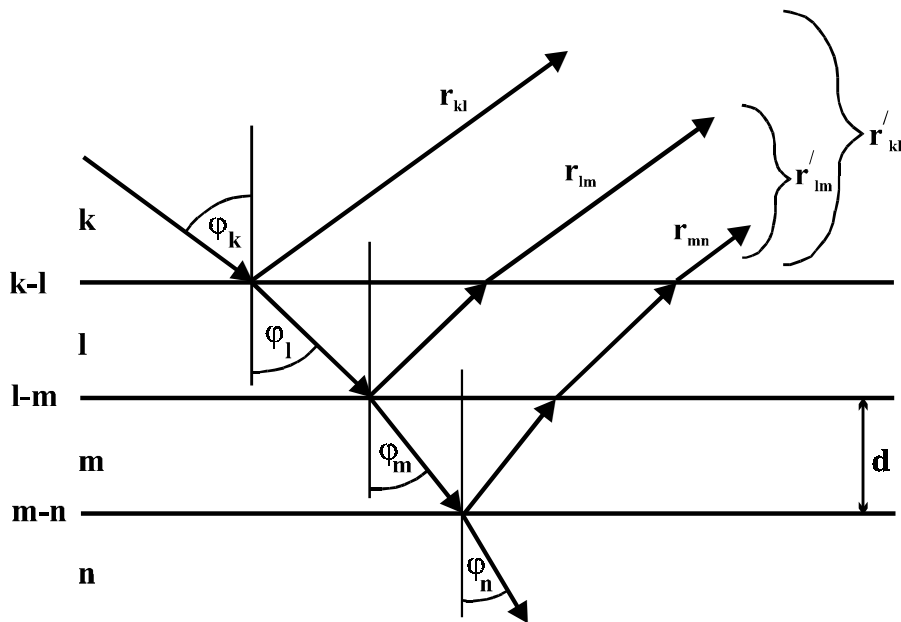


Abb. 8 Reflektionskoeffizienten nach dem Crook'schen Vielschichtalgorithmus an einem Zweischichtsystem

mit n_m als Brechungsindex und $d_m = d$ der Schichtdicke der Schicht m. Für die nächst äußere Schicht ergibt sich

$$r'_{kl} = \frac{r_{kl} + r'_{lm} e^{ix_1}}{1 + r_{kl} r'_{lm} e^{ix_1}}. \quad (128)$$

Die Prozedur wird bei einem Vielschichtsystem fortgesetzt bis zur Oberfläche (0-1). Aus den p- und s-Komponenten des resultierenden Reflektivitätskoeffizienten für die äußerste Schicht wird die Elliptizität e und die ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ mittels der Gleichungen (122) und (125) berechnet.

2.4.2 Spekulare Röntgenreflektivität

Neben ellipsometrischen Methoden, die Licht aus dem sichtbaren Bereich verwenden, kann auch Röntgenstrahlung zur Untersuchung der Struktur von Phasengrenzen eingesetzt werden. Die Weiterentwicklung der Streutechniken zusammen mit neuen Röntgenquellen, wie zum Beispiel Synchrotron-Röntgenquellen, haben auch das Studium von freien Flüssigkeitsoberflächen mittels Röntgenmethoden vorangetrieben. Werden Röntgenstrahlen unter dem Winkel θ zur Oberfläche (xy) eingestrahlt, so ist der spekulär reflektierte Anteil jener, welchen man in der Einfallsebene ($\varphi=0$) unter dem Winkel $\theta' = \theta$ beobachtet. Die Streugeometrie ist in *Abb.9* skizziert.

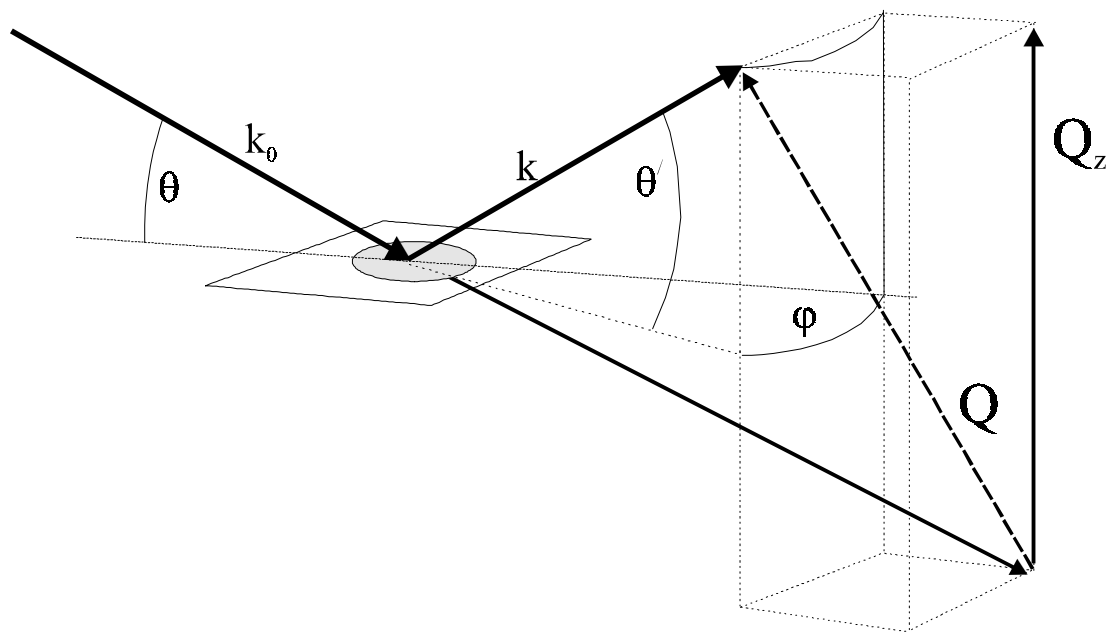


Abb.9 Streugeometrie an einer flüssigen Oberfläche

Dabei können Informationen über den Verlauf des Elektronendichteprofiles durch die Oberfläche als auch über eine von Kapillarwellen hervorgerufene Oberflächenrauheit gewonnen werden. Das Reflexionsverhalten der Röntgenstrahlung läßt sich dabei erstaunlicherweise mittels eines makroskopischen Brechungsindex nach den Fresnel-Gesetzen der Optik beschrieben werden. Mit den Wellenvektoren im Vakuum und in der Flüssigkeit k_0 und k ergibt sich der Brechungsindex für Röntgenstrahlen zu ⁵⁹

$$\frac{k_0}{k} = n = 1 - \rho \frac{\lambda^2 r_0}{2\pi} f_1 + i\beta. \quad (129)$$

ρ ist die Atomzahlendichte, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, gewöhnlich ca. 1-2Å. r_0 ist der klassische Elektronenradius und f_1 der atomare Streufaktor. Der imaginäre Summand in Gleichung (129) beschreibt die Absorption der Röntgenstrahlung im Medium und ist für die meisten organischen Flüssigkeiten um drei Größenordnungen kleiner als der Realteil (Term mit ρ in Gleichung (129)). Daher kann bei den Betrachtungen die Absorption von Röntgenstrahlung vernachlässigt werden. Der Realterm ist in der Größenordnung von 10^{-5} . Damit ist der Brechungsindex etwas kleiner als 1 und die Röntgenstrahlung wird unterhalb eines kritischen Einstrahlwinkels θ_c totalreflektiert. Für eine ideal scharfe Grenzfläche zwischen Vakuum und einem Medium des Brechungsindex n ist die spekulare Reflektivität $R_F(\theta)$ durch das Fresnel Ergebnis der klassischen Optik gegeben mit

$$R_F(\theta) = \left| \frac{\sin(\theta) - \sqrt{n^2 - \cos^2(\theta)}}{\sin(\theta) + \sqrt{n^2 - \cos^2(\theta)}} \right|^2. \quad (130)$$

Dabei wird gewöhnlich der Fall der Polarisierung parallel zur Oberfläche betrachtet, da Polarisierungseffekte bei den verwendeten kleinen Einstrahlungswinkeln keine Rolle spielen. Der kritische Winkel der Totalreflektion ergibt sich zu

$$\theta_c \cong \sqrt{\frac{\rho r_0 \lambda^2}{\pi}}. \quad (131)$$

Mit dem Wellenvektortransfer in z Richtung bei kleinen Einstrahlwinkeln

$$Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \approx \frac{4\pi}{\lambda} \theta \quad (132)$$

erhält man für den kritischen Wellenvektortransfer Q_z^c

$$Q_z^c = \sqrt{\rho r_0 16\pi}. \quad (133)$$

Bei Einstrahlwinkeln unterhalb von θ_c wird $R_F(\theta) = 1$, für $\theta \gg \theta_c$ kann man näherungsweise schreiben

$$R_F(\theta) = \left(\frac{\theta_c}{2\theta} \right)^4 = \left(\frac{Q_z^c}{2Q_z} \right)^4. \quad (134)$$

Bei einer realen Flüssigkeitsoberfläche weicht die Reflektivität von der Fresnel Reflektivität $R_F(Q_z)$ ab. Dies wird zum Einen hervorgerufen durch die Abweichung des intrinsischen Dichteprofiles vom Stufenprofil, zum anderen erfolgt eine Verringerung der spekularen Reflektivität durch eine Kapillarwellen induzierte Oberflächenrauheit.

Da die atomaren Streuamplituden für Röntgenstrahlen relativ klein sind, ist für $\theta \gg \theta_c$ Brechung und multiple Scattering vernachlässigbar. Die Intensität der spekulär reflektierten Röntgenstrahlung kann dann einfacherweise unter Verwendung der ersten Born-Approximation aus der Standard Streuformel berechnet werden nach ^{59,65,70,74,112}

$$R(\theta) = R_F(\theta) \left| \frac{1}{\rho_\infty^e} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho^e(z)}{dz} e^{-iQ_z z} dz \right|^2. \quad (135)$$

Dabei ist $d\rho^e(z)/dz$ der Elektronendichtegradient, welcher über die Oberfläche (xy) bei konstantem z gemittelt wurde, und ρ_∞^e ist die Elektronendichte in der Bulkphase fern der Oberfläche. Wird Q_z interpretiert als Werte innerhalb der Flüssigkeit mit

$$Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}, \quad (136)$$

dann wird die Beziehung exakt für alle $\theta \geq \theta_c$. Gleichung (135) ermöglicht die Vorausberechnung von spekularen Röntgenreflektivitäten aus Dichteprofilen, welche man innerhalb der Dichtefunktionaltheorie erhält. Der Vergleich mit dem Experiment ermöglicht dann zum Beispiel Rückschlüsse auf das zugrundeliegende Dichtefunktionalmodell, gestattet aber vor allem Aussagen über die durch Kapillarwellen hervorgerufene Oberflächenrauheit, welche nach ⁶⁵ in Gleichung (135) berücksichtigt werden kann durch

$$R(\theta) = R_F(\theta) e^{-\sigma_{cw}^2(Q_z) Q_z^2} \left| \frac{1}{\rho_\infty^e} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho^e(z)}{dz} e^{-iQ_z z} dz \right|^2. \quad (137)$$

$\sigma_{cw}^2(Q_z)$ ist die mittlere quadratische Rauigkeit der Oberfläche analog zu Gleichung (113), wobei jedoch aufgrund der beschränkten Auflösung des

Spektrometers das Gravitationslimit durch einen geräteabhängigen langwelligen cut-off ersetzt werden muß. Nach Braslau ⁶⁵ ergibt sich $\sigma_{cw}^2(Q_z)$ in Abhängigkeit der Höhe des Detektorschlitzes h_d und dem Abstand zur Probe L zu

$$\sigma_{cw}^2(Q_z) = \frac{kT}{2\pi\gamma_i} \ln\left(\frac{q_{\max}}{Q_z \Delta\theta_d}\right) \quad (138)$$

mit

$$\Delta\theta_d = \frac{h_d}{L}. \quad (139)$$

q_{\max} kann aus Parametern des zugrundeliegenden Dichteprofiles durch die Oberfläche analog zu Gleichung (114) bestimmt werden.

3 Experimentelle Untersuchung flüssiger Grenzflächen

Die vorangegangenen Kapitel haben einen prinzipiellen Weg zur Beschreibung von Flüssigkeitsgrenzflächen ausgehend von einfachen Modellvorstellungen aufgezeigt. Die Berechnungen an einfachen Modellsystemen liefern anhand der berechneten Dichteprofile grundlegende Aussagen über die Struktur der Grenzflächen, sowie über Adsorptionseffekte in Mischungen und ermöglichen die Vorhersage von optischen Eigenschaften der Flüssigkeitsoberfläche. Zur quantitativen Beschreibung makroskopischer, experimentell zugänglicher Kenngrößen komplexer Fluide, wie zum Beispiel der Oberflächenspannung, auf der Basis dieser einfachen Modelle ist es sinnvoll, bestimmte Modellparameter an experimentelle Größen anzupassen, und daraus folgend eine Vielzahl anderer Eigenschaften zu berechnen. Der Vergleich mit verschiedenen Experimentalgrößen läßt dann wieder Rückschlüsse zur Verbesserung der zugrundeliegenden Modelle zu.

Dies fordert jedoch auf der anderen Seite Experimente, die unter genau definierten Bedingungen reproduzierbare Daten liefern, welche eine Diskussion theoretischer Befunde zulassen.

Eine zentrale Größe in der Chemie der Grenzflächen stellt die Oberflächenspannung dar, zu deren Messung eine Vielzahl von Methoden entwickelt wurden^{80,81}. Das Studium der einschlägigen Literatur zeigt ein Defizit an experimentellen Grenz- und Oberflächenspannungsdaten sowie eine große Streuung derselben. Dies liegt darin begründet, daß in der Literatur, insbesondere bei älteren Daten, keine genauen Informationen zu Versuchsbedingungen, den verwendeten Apparaturen sowie der Reinheit der vermessenen Substanzen vorliegen. Daraus resultiert die Notwendigkeit, eigene Präzisionsmessungen durchzuführen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb ein Meßplatz zur Messung von Ober- und Grenzflächenspannungen nach dem Pendant drop Verfahren⁸⁰ implementiert, der eine präzise Messung dieser Größe ermöglicht.

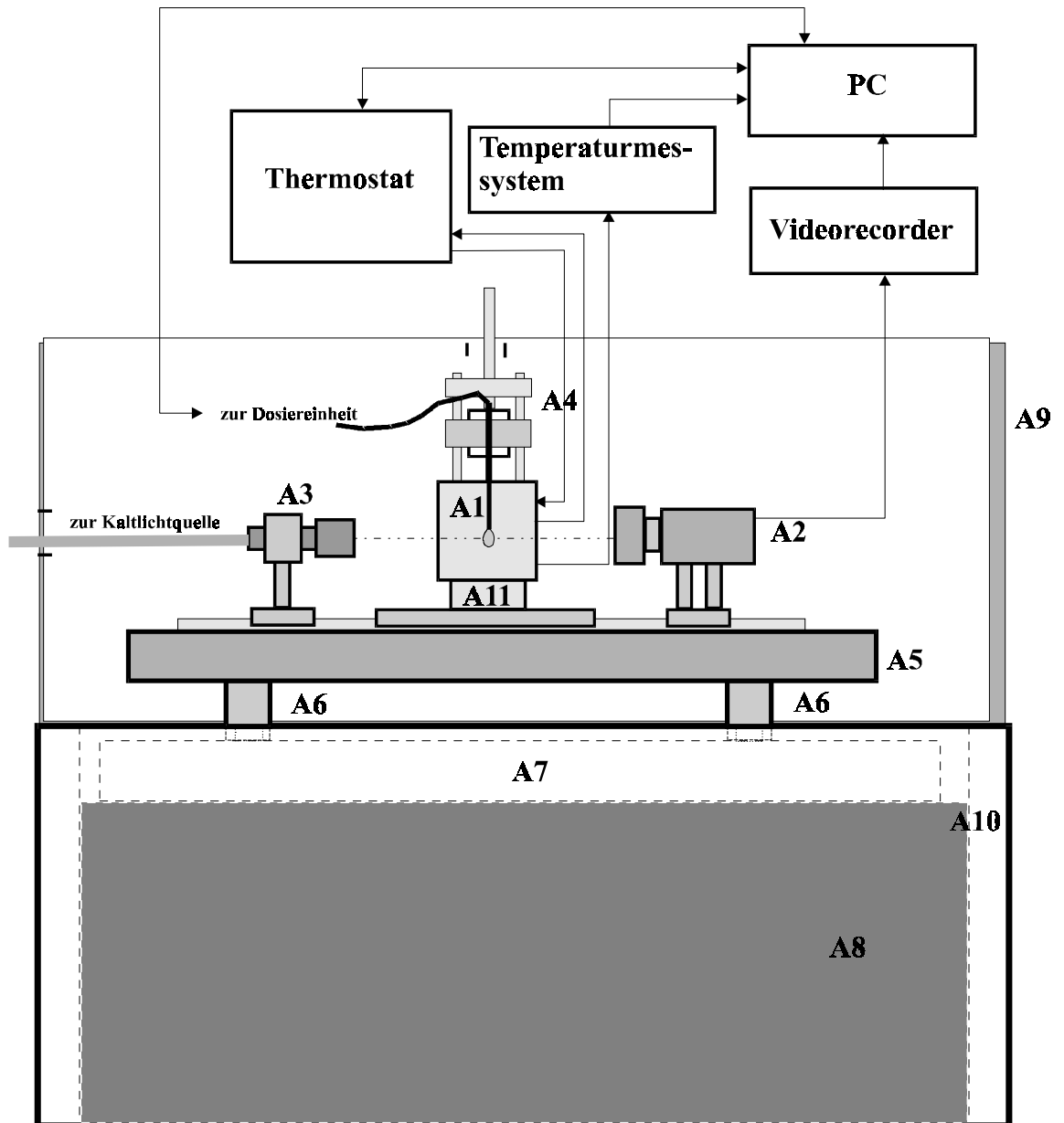
3.1 Die Methode des hängenden Tropfens

Die Methode des hängenden Tropfens basiert auf der Auswertung der Tropfenform eines an einer Kapillare hängenden axialsymmetrischen Tropfens. Sie ist für Präzisionsmessungen den gebräuchlichen Methoden wie der Ringtensiometrie, der Wilhelmi-Platten-Methode, der Tropfenvolumentensiometrie oder auch der Spinning-drop-Methode in vielen Punkten überlegen^{113,114,115,116}. Zum Einen werden nur geringe Flüssigkeitsmengen benötigt. Es kann sowohl die Oberflächen- als auch die Grenzflächenspannung über einen breiten Meßbereich mit hoher Genauigkeit auch unter extremen Bedingungen wie hohen Drücken¹¹⁷ erfaßt werden. Desweiteren sind Messungen auch bei extrem niedrigen Grenzflächenspannungen in

der Nähe eines kritischen Entmischungspunktes möglich^{118,119}, wo die Spinning-drop-Methode aufgrund mangelnder Temperaturkonstanz versagt.

3.1.1 Aufbau einer Apparatur für Präzisionsmessungen nach der Methode des hängenden Tropfens

Der prinzipielle Aufbau des Meßplatzes ist aus *Abb. 10* ersichtlich. Da äußere mechanische Störungen wie Gebäudeschwingungen als auch höherfrequente Störungen durch Fahrzeuge, Maschinen oder Personen einen erheblichen Einfluß auf die Stabilität des Tropfens ausüben, ist die Apparatur vom Gebäude entkoppelt. Dies geschah durch den Aufbau auf einer auf einem Sandbett (A8) ruhenden Steinplatte (A7). Die gesamte optische Anordnung ist auf ein Breadboard (A5) 600x900x56 der Firma Newport montiert, welches zur zusätzlichen Schwingungsdämpfung und zur waagerechten Ausrichtung auf 4 pneumatischen Schwingungsdämpfern (A6) der Firma Spindler & Hoyer steht. Der hängende Tropfen wird mit Hilfe einer Dosiereinrichtung an einer Edelstahlkapillare in der Meßzelle (A1) erzeugt. Die Beleuchtung des Tropfens erfolgt durch eine Kaltlichtquelle (Intralux 4000-1, Volpi AG Schweiz), deren Licht mit einem Strahlaufweiter und einer Linse (A3) parallelisiert wird. Das Tropfenbild nimmt eine CCD-Kamera (A2) (KAM 02, Fa. EHD 768(H)x576(V) Pixel) auf. Dieses wird dann über einen Videorecorder (Panasonic AG-7355) zu einem Personalcomputer geleitet und digitalisiert (Flashpoint PCI EHD, Screen Machine II, FAST Electronic GmbH). Über eine speziell entwickelte Software ist die automatische Abspeicherung eines digitalisierten Tropfenbildes zu einem beliebigen Zeitpunkt möglich, sowie eine gleichzeitige automatische Ansteuerung der Dosiereinheit realisierbar. Der zwischen CCD-Kamera und Computer geschaltete Videorecorder ermöglicht eine schnelle Online-Bildabspeicherung. Die Einzelbilder sind dann einer späteren Auswertung zugänglich. Zur Extraktion und Analyse der Tropfenprofile wird die ADSA-P Software¹²³ (Arbeitsgruppe Prof. Neumann, Toronto Kanada) verwendet.



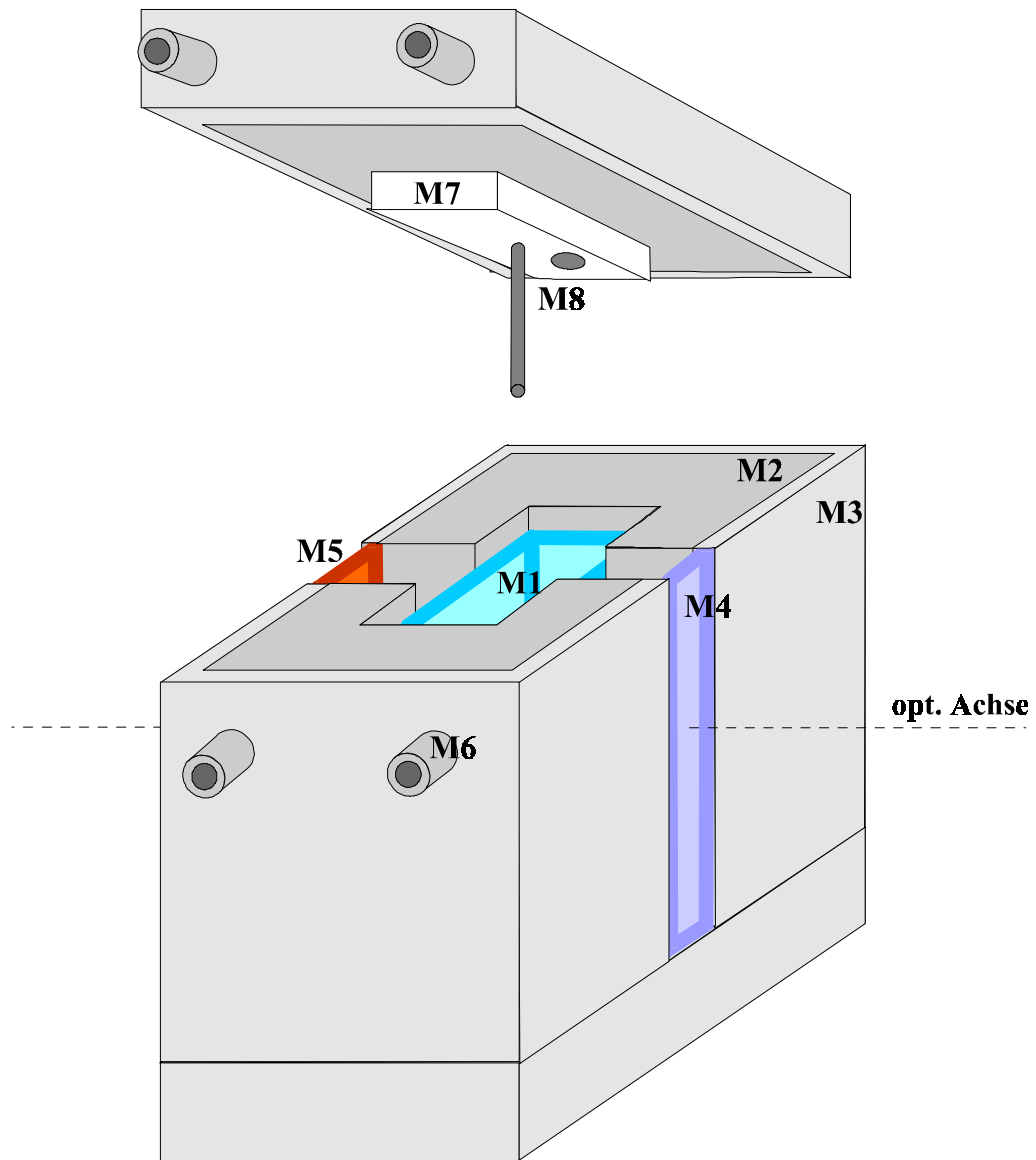
- A1 - Meßzelle**
- A2 - CCD-Kamera**
- A3 - Kaltlichtankopplung mit Strahlaufweitung**
- A4 - Kapillarhalterung**
- A5 - optischer Tisch**
- A6 - Schwingungsdämpfer**
- A7 - Steinplatte**
- A8 - Sandbett**
- A9 - Schutzummantelung**
- A10 - gemauerter Sockel**
- A11 - x-y-z-Positioniertisch**

Abb. 10 Prinzipieller Aufbau der Pendant drop Apparatur

3.1.1.1 Die Meßzelle

Der Aufbau der Meßzelle ist in *Abb. 11* dargestellt. Der Grundkörper besteht aus einem temperierbaren Messingkern (M2), der mit einer Isolierschicht (M3) umgeben ist. In den Messingkern ist eine Vertiefung gefräst, in die die Probenküvette (M1) aus planparallelem optischem Glas (Länge 3.5 cm, Breite 2.5 cm, Höhe 5.3 cm) eingesetzt wird. Die Meßzelle wird mit einem temperierbaren Deckel verschlossen, der mit dem Grundkörper verschraubt wird. Dabei sorgt der integrierte Küvettendeckel aus Teflon (M7) für die nötige Dichtheit der Küvette. Im Deckel befinden sich zwei Verschlüsse (M8). Der eine dient zum Einbringen verschiedener Kapillaren, der andere zur Belüftung oder Probenzuführung (Teflon Luer-Lock Anschluß Fa. Hamilton). Optischer Zugang wird durch zwei Schlitzöffnungen erreicht, die zur thermischen Isolierung der Küvette mit jeweils einem Absorptionsfilter (M4,M5) verschlossen sind.

Die gesamte Meßzelle ist auf einem x-y-z-Tisch (A11) auf einer optischen Schiene montiert, um eine genaue Positionierung der Meßzelle zu gestatten. Die Edelstahlkapillare wird über eine der Öffnungen (M8) in die Meßzelle eingeführt. Mittels eines Spezialverschlusses läßt sich die Öffnung verschiedenen Kapillardurchmessern anpassen. Die Kapillare ist mittels einer Spezialhalterung positionsreproduzierbar befestigt und kann vertikal bewegt werden, um zum Beispiel eine Probe aus der unteren Phase eines Flüssig-Flüssig-Systems zu entnehmen und daraus in der oberen Phase einen Tropfen zu entwickeln. Je nach Substanz und Temperaturbereich werden Edelstahlkapillaren von 0.4mm bis 2mm Außendurchmesser und 0.12 mm bis 1.3 mm Innendurchmesser sowie Glaskapillaren bis 0.1 mm Innendurchmesser verwendet.



- 1 - Küvette**
- 2 - Messingkern**
- 3 - Wärmeisolierung**
- 4 - Absorptionsfilter 650-820 nm**
- 5 - Absorptionsfilter 560-600 nm**
- 6 - Thermostatanschlüsse**
- 7 - Küvettenverschluß (Teflon)**
- 8 - Kapillar- und Belüftungsöffnungen**

Abb. 11 Prinzipskizze der Meßzelle

3.1.1.2 Die Dosiereinheit

Die Dosiereinheit besteht aus 2 gasdichten Glasspritzen mit Teflonkolben und Luer-Lock-Anschluß (Fa. Hamilton) von 0.5 ml und 5ml Volumen zur Fein- und Grobsteuerung der Tropfengröße. Der Volumenvorschub wird über ein Spindelsystem mit Schrittmotoren gesteuert. Die Regelung erfolgt vom PC aus im manuellen oder automatischen Modus (Meßprogramm). Die Verbindung von den Spritzen zur Meßzelle ist über einen Teflonschlauch hergestellt.

3.1.1.3 Das Temperiersystem

Die Temperierung des Meßsystems erfolgt mittels eines Kälteumwälzthermostaten (Julabo F25 MH) und wird über einen im Zentrum der Meßzelle befindlichen Pt 100 gesteuert. Die genaue Temperatur in der Küvette wird mit einem Thermistor ermittelt. Er ist Bestandteil des in der Arbeitsgruppe von Prof. Woermann (Institut für Physikalische Chemie Universität Köln) gebauten Temperaturmeßgerätes. Die Auflösung des Gerätes beträgt 0.1 mK. Es wurde mittels einer Galliumzelle geeicht. Die Temperaturdaten werden vom PC über eine serielle Schnittstelle von einer eigens entwickelten Software erfaßt, mit welcher auch der Thermostat angesteuert wird.

Zur Verbesserung der Temperaturkonstanz ist die gesamte Apparatur von einer Schutzummantelung umgeben und es wurden sämtliche Wärmequellen aus dem Innenraum entfernt. Die vertikale Kapillarbewegung ist von außen steuerbar, so daß während der Messung kein Eingriff erfolgen muß und eine sehr gute Temperaturkonstanz gewährleistet ist. Die maximale Temperaturschwankung, gemessen mit dem Thermistor im Inneren der Küvette, beträgt über einen Zeitraum von 24 Stunden $\pm 2\text{mK}$.

3.1.2 Experimentelle Prozeduren

3.1.2.1 Verwendete Substanzen

Die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen wurden in folgender Reinheit vom jeweiligen Hersteller bezogen:

Substanz	Hersteller	Reinheit (GC)%	Wassergehalt % vor der Trocknung
Cyclohexan	Riedel-de Haen	pa. >99.5	0.01
Toluen	Merck	pa. >99.5	0.03
n-Heptan	Merck	pa. >99.0	0.01
1-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP)	Merck	pa. >99.5	0.1

N,N-Dimethylformamid (DMF)	Fluka	pa. >99.5	0.15
Aceton	Merck	pa. >99.5	0.2
n-Decan		pa. >99.5	0.01

Jede Substanz wurde zusätzlich über Molsieb A4/A3 getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt.

3.1.2.2 Herstellung der Proben

Alle zur Messung verwendeten Glas- und Teflonteile werden mit Aceton und destilliertem Wasser gereinigt, anschließend jeweils zwei Stunden mit bidestilliertem Wasser ausgedampft und danach sorgfältig getrocknet.

Oberflächenspannungsmessung

Zur Messung der Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten und ihrer binären und ternären Mischungen werden die Substanzen direkt in 100ml Erlenmeyerkolben unter Zuhilfenahme von gasdichten Teflonkolbenspritzen und Teflonschläuchen mit einer Genauigkeit von 0.0001g eingewogen und durch Schliffstopfen mit Teflondichtringen verschlossen. Die hergestellte Gesamtmenge beträgt jeweils 70ml. Um Zersetzungsprodukte des DMF's zu vermeiden, erfolgt die Aufbewahrung der Proben unter Lichtausschluß. Nach dieser Verfahrensweise sind die Molenbrüche der Mischungskomponenten bis auf die vierte Nachkommastelle genau bestimmbar.

Grenzflächenspannungsmessung

Im Gegensatz zu den Oberflächenspannungsmessungen werden die Mischungen zur Untersuchung der Grenzflächenspannung der binären und ternären Systeme direkt in die Küvette (30ml) eingewogen.

3.1.2.3 Kalibrierung

Für die Genauigkeit der Messung ist entscheidend, daß das parallele Licht senkrecht auf den CCD-Chip fällt und sich der Tropfen in der optischen Achse befindet. Ein leichtes Verdrehen der Küvette hat dagegen keinen Einfluß auf die optische Abbildung, sondern führt lediglich zu einer Strahlversetzung. Die optische Achse des Aufbaus verläuft parallel zur optischen Schiene auf dem Breadboard und senkrecht zur Richtung der Erdbeschleunigung. Die niveauregulierenden Schwingungsdämpfer sorgen für eine belastungsunabhängige waagerechte Ausrichtung des Breadboards. Um eine mögliche leichte Rotation der Kamera um die optische Achse zu korrigieren, wird ein Lot (Polymerfaser 0.1 mm mit Messinggewicht) genau an die Position des Tropfens gebracht und 2 Punkte in der Lotachse in Pixelkoordinaten bestimmt. Diese werden im ADSA-Programm zur Korrektur der vertikalen

Ausrichtung (Parameter α) verwendet. Da die Tropfenprofilkoordinaten zur Auswertung in der physikalischen Längeneinheit cm benötigt werden, verwendet man zur Kalibrierung des in Pixelkoordinaten ermittelten Tropfenprofils ein Kalibriergitter auf optischem Glas, welches genau an die Position des Tropfens gebracht wird. Das in dieser Arbeit verwendete Gitter hat eine Gitterweite von 0.025 cm. Das Gitterplättchen ist auf einen Teflonblock montiert. Dieser paßt exakt in die Probenküvette. Somit ist sichergestellt, daß sich das Gitter immer an derselben horizontalen Position befindet. Das Bild des Gitters wird bei der gewählten Vergrößerung digitalisiert. Die Positionen von 4 Gitterpunkten und die Anzahl der jeweils dazwischenliegenden vertikalen oder horizontalen Gitterlinien dienen als Bezugsgrößen. Dabei bestimmt man die Koordinaten der Gitterpunkte als Punkte minimaler Lichtintensität. Dieser Algorithmus ist bei jeder Veränderung am optischen System durchzuführen.

3.1.2.4 Meßablauf

Zur Messung wird die Küvette in die Meßzelle gesetzt und diese fest verschlossen. Dann füllt man bei Oberflächenspannungsmessungen durch die Belüftungsöffnung die Probesubstanz mit einer gasdichten Teflonkolbenspritze (Fa. Hamilton) über einen Teflonschlauch in die Küvette. Danach wird die Schutzummantelung geschlossen und die Temperierung gestartet. Die Zeitdauer, welche zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts notwendig ist, richtet sich nach dem verwendeten System (L-V, L-L) und nach den Genauigkeitsansprüchen hinsichtlich der Grenzflächenspannung. Das Erreichen der Temperaturkonstanz wird mittels eines fließenden Mittelwertes vom Temperaturprogramm aus kontrolliert. Ist die gewünschte Temperaturkonstanz erreicht, wird die Kapillare abgesenkt und eine geringe Probenmenge (bei L-L aus der unteren Phase) entnommen, aus der dann die Tropfen gebildet werden.

Oberflächenspannungsmessung

Die Oberflächenspannungsmessung erfolgt gegen die mit der Probesubstanz gesättigte Luft von der niederen zur höheren Temperatur. Aufgrund der Größe des beobachteten Temperaturbereiches wird jeweils ein Druckausgleich durchgeführt. Pro Temperatur werden bei den Oberflächenspannungsmessungen von 4 Tropfen jeweils 10 Bilder aufgezeichnet. Zur Auswertung wird nur ein Bildausschnitt von 80-90% der Gesamthöhe des Tropfens (vom Apex aus) herangezogen, um mögliche Asymmetrien im oberen Teil des Tropfens, welche auf Benetzungsvorgängen an der Fest-Flüssig Phasengrenze (Kapillare-Tropfen) beruhen, nicht mit zu erfassen.

Grenzflächenspannungsmessung

Die Tropfen in Flüssig/Flüssig Systemen sind kleiner als in den untersuchten Flüssig/Dampf Systemen und verkleinern sich zunehmend in Richtung des kritischen Entmischungspunktes. Bis in die Nähe des kritischen Entmischungspunktes ist bei entsprechenden Vergrößerungen des Bildsystems eine Messung mit der großen Kapillare (2mm Außendurchmesser) möglich. Ab 4K vor dem kritischen Entmischungspunkt beobachtet man, daß die untere Phase aus der gefüllten Kapillare ausläuft. Deshalb wird in diesem Bereich eine kleinere Kapillare (0,4mm Außendurchmesser) verwendet.

Bei Erreichen der Temperaturkonstanz wird die Probe nochmals durchmischt, um die Einstellung des stofflichen Gleichgewichts zu gewährleisten. Nach der Phasentrennung wird aus der unteren Phase eine Probe genommen und in der oberen Phase 5 möglichst große Tropfen gebildet, von denen dann jeweils 10 Bilder aufgezeichnet werden.

3.1.3 Berechnung der Grenzflächenspannung aus einem Tropfenprofil

Ein an einer Kapillare hängender Tropfen hat eine bestimmte geometrische Form, die von der Grenzflächenspannung γ und der Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zum umgebenden Medium abhängt. Der theoretische Zusammenhang ist durch die Young-Laplace-Gleichung gegeben

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (140)$$

ΔP ist die Druckdifferenz an der gekrümmten Grenzfläche, R_1 und R_2 sind die Hauptkrümmungsradien in einem bestimmten Punkt der axialsymmetrischen Tropfenoberfläche. Der geometrische Zusammenhang ist in *Abb. 12* veranschaulicht. Der Tropfen kann aufgrund seiner Axialsymmetrie durch die Koordinaten $x(s)$ und $z(s)$ dargestellt werden mit s als Bogenlänge vom Apex ($x=0; z=0$) aus. Der

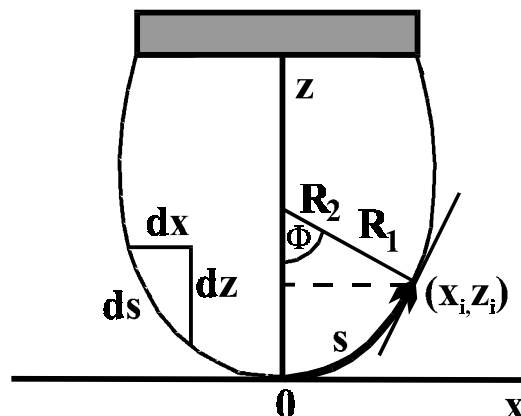


Abb. 12 Tropfengeometrie eines axialsymmetrischen Tropfens

Hauptkrümmungsradius R_1 in der Papierebene ist gegeben durch

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\phi}{ds}, \quad (141)$$

und der um die z -Achse aus der Papierebene heraus rotierende Hauptkrümmungsradius R_2 durch

$$\frac{1}{R_2} = \frac{\sin \phi}{x}. \quad (142)$$

Aufgrund der Axialsymmetrie des Tropfens sind beide Krümmungsradien am Apex gleich und die Druckdifferenz am Apex ΔP_0 ergibt sich aus Gleichung (140) zu

$$\Delta P_0 = \frac{2\gamma}{R_0}. \quad (143)$$

Ohne externe Kraft würde der Tropfen Kugelgestalt annehmen mit der mittleren Krümmung $1/R_0$. Die Gravitation führt zur Verformung des Tropfens und die Druckdifferenz in Gleichung (140) ist eine lineare Funktion der Koordinate z

$$\Delta P = \Delta P_0 - g\Delta\rho z \quad (144)$$

mit g als Erdbeschleunigung. Setzt man Gleichung (141), Gleichung (142) und Gleichung (144) in Gleichung (140) ein, ergibt sich

$$\frac{d\phi}{ds} = \frac{2}{R_0} - \frac{\sin \phi}{x} + \frac{\Delta\rho g z}{\gamma}. \quad (145)$$

Gleichung (145) zusammen mit den geometrischen Beziehungen

$$\frac{dx}{ds} = \cos \phi, \quad \frac{dz}{ds} = \sin \phi \quad (146)$$

führt zu einem System von Differentialgleichungen 1. Ordnung für x, z und ϕ als Funktion der Bogenlänge s mit den Randbedingungen

$$x(0) = z(0) = \phi(0) = 0 \quad . \quad (147)$$

Bei bekannter Dichtedifferenz $\Delta\rho$ und Erdbeschleunigung g kann die Grenzflächenspannung γ für ein gegebenes Tropfenprofil durch Lösung des Differentialgleichungssystems berechnet werden. Das Differentialgleichungssystem besitzt keine analytische Lösung, so daß frühe Berechnungsmethoden auf experimentell bestimmte tabellierte Formfaktoren zurückgreifen^{120,121,122}. Die numerische Integration ist mit hoher Genauigkeit mit einem Runge-Kutta Verfahren 4. Ordnung möglich. Das zur Auswertung der Grenzflächenspannungsmessungen in dieser Arbeit verwendete Programmpaket ADSA-P (Arbeitsgruppe Prof. Neumann, Toronto^{114,123}) benutzt ein Bulirsch-Stoer Verfahren wegen der im Vergleich zum Runge-Kutta Verfahren höheren Geschwindigkeit.

Die Berechnung der Grenzflächenspannung aus einem experimentellen Tropfenprofil ist dann eine Kombination aus Integration der Laplace Gleichung und einem nichtlinearen Optimierungsverfahren, bei dem ein theoretisch berechnetes Tropfenprofil an ein experimentelles Tropfenprofil angepaßt wird mit den M Optimierungsparametern $b = \frac{1}{R_0}$ als Krümmung am Apex, der Kapillarkonstante

$c = \frac{\Delta\rho g}{\gamma}$, den Apex-Koordinaten x_0, z_0 des theoretischen Profils und der vertikalen

Verdrehung α . Die drei letzten Parameter berücksichtigen, daß die Koordinatensysteme des theoretischen und experimentellen Tropfenprofils nicht zwingend übereinstimmen. *Abb. 13* veranschaulicht den geometrischen Zusammenhang

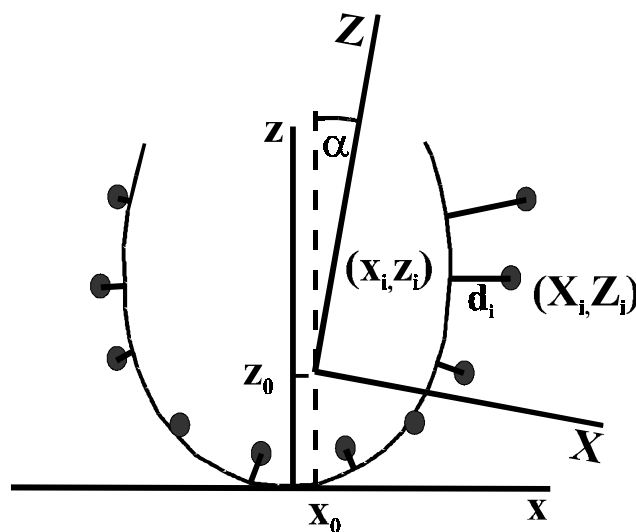


Abb. 13 Geometrischer Zusammenhang des experimentellen und theoretischen Koordinatensystems am axialsymmetrischen Tropfen

Die Abweichung zwischen einem berechneten und experimentellen Tropfenprofilpunkt wird aus dem Normalabstand d_i unter Berücksichtigung des Offsets x_0, z_0 und der Verdrehung α beider Koordinatensysteme berechnet zu

$$e_i = \frac{1}{2} d_i^2 = (e_{i,x}^2 + e_{i,z}^2) \quad (148)$$

mit

$$\begin{aligned} e_{i,x} &= x_i - x_0 - X_i \cos \alpha + Z_i \sin \alpha \\ e_{i,z} &= z_i - z_0 - X_i \sin \alpha + Z_i \cos \alpha \end{aligned} \quad (149)$$

wobei (X_i, Z_i) ein experimenteller Punkt ist und (x_i, z_i) den nächstgelegenen berechneten Punkt darstellt. Der minimale Abstand d_i ist eine Funktion der Bogenlänge s_i und kann iterativ mittels eines Newton-Raphson Verfahrens mit der Bedingung

$$\left(\frac{de}{ds} \right)_{b,c,x_0,z_0} = 0 \quad (150)$$

bestimmt werden. Die Güte der Übereinstimmung eines berechneten Tropfenprofils mit den experimentellen Punkten wird dann durch die Fehlerfunktion

$$E(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^N w_i e_i(s_i(\mathbf{a}), \mathbf{a}) \quad \mathbf{a} = [b, c, x_0, z_0, \alpha]^T \quad (151)$$

bestimmt, wobei w_i ein Wichtungsfaktor entsprechend der Lage des Punktes auf dem berechneten Profil ist. Er berücksichtigt, daß die Streuung der Punkte bei großen Bogenlängen einen größeren Einfluß auf das Ergebnis haben als am Apex^{114,123}. Die notwendigen Bedingungen für ein Extremum in $E(\mathbf{a})$ sind

$$\frac{\partial E}{\partial a_k} = \sum_{i=1}^N w_i \frac{\partial e_i}{\partial a_k} = 0 \quad k = 1, \dots, M. \quad (152)$$

Die Lösung des Gleichungssystems liefert aus der optimalen Kapillarkonstante c die gesuchte Grenzflächenspannung γ . Das nichtlineare Optimierungsverfahren zur Lösung des Gleichungssystems ist ausführlich in ¹²³ beschrieben.

3.2 Dichtemessung in reinen Flüssigkeiten und koexistierenden flüssigen Phasen

Zur Auswertung der Ober- und Grenzflächenspannungsmessungen muß der Dichteunterschied zwischen beiden Phasen bekannt sein, da er explizit in die Kapillarkonstante (siehe (3.1.3)) eingeht.

3.2.1 Dichtemessung im Einphasengebiet

Die Dichten der binären und ternären Mischungen im Einphasengebiet werden mit einem Biegeschwingermeßgerät (DMA 60 Paar) bestimmt, welches mit einem Thermostaten (Julabo FP 40 MH) auf $\pm 0.01\text{K}$ temperiert wird. Die Kalibrierung des Biegeschwingers erfolgt für jede Temperatur mit bidestilliertem Wasser und n-Heptan. Nach 10 minütiger Behandlung einer Mischung im Ultraschallbad bei der jeweils höchsten Meßtemperatur und erfolgter Dosierung in den Biegeschwinger wird das Meßprogramm gestartet, daß nach erreichter Temperaturkonstanz 10 aufeinanderfolgende 7-stellige Periodendauern aufzeichnet. Schwanken diese nur in der letzten Stelle und ist kein Trend festzustellen, werden die Werte akzeptiert und daraus ein Mittelwert gebildet. Andernfalls muß auf etwaige Luftblasen im Biegeschwinger geschlossen werden. Die Probe wird dann neu dosiert und wieder temperiert. Die Messung erfolgt von der höchsten zur niedrigsten Meßtemperatur. Auf diese Weise können die Dichtewerte bis auf die vierte Nachkommastelle (g/cm^3) genau bestimmt werden.

Vor der Dosierung einer neuen Probe wird der Biegeschwinger jeweils mit Aceton p.A. gespült und trockengeblasen.

3.2.2 Aufbau einer Apparatur zur Messung von Dichtedifferenzen zwischen koexistierenden flüssigen Phasen

Die genaue Bestimmung der Dichtedifferenz zwischen zwei flüssigen Phasen ist mit einem Biegeschwinger nur mit extrem hohem Aufwand möglich. Bei den Untersuchungen von H. Kreuser ¹¹⁸ zur Grenzflächenspannung binärer flüssiger Mischungen in der Nähe des kritischen Entmischungspunktes wird von einer entmischten Probe jeweils die gleiche Probemenge aus den beiden Phasen entnommen und einzeln in einem Densimeter vermessen. Dabei kann allerdings nicht gewährleistet werden, daß die Globalzusammensetzung der Probe unverändert bleibt und daß sich die entnommene Phase nicht im Biegeschwinger entmischt.

Ist diese Vorgehensweise bei einer binären Mischung mit einem entsprechenden Temperiersystem noch akzeptabel, so ist sie für eine ternäre Mischung nicht mehr anwendbar. Mit jeder Probennahme würde sich die Globalzusammensetzung ändern, so daß für jede Temperatur die Probe neu eingewogen werden müßte. Zusätzlich treten aufgrund der hohen Kompressibilität der flüssigen Phase in der Nähe des kritischen Entmischungspunktes prinzipielle Probleme der Anwendung der Biegeschwingermessung auf.

Deshalb wurde in dieser Arbeit auf eine Messung der Dichtedifferenz nach dem Archimedischen Prinzip zurückgegriffen und eine entsprechende Apparatur dazu entwickelt. Diese hat den Vorteil, daß eine einmal eingewogene Mischung über den gesamten Temperaturbereich bis zum kritischen Entmischungspunkt vermessen werden kann.

3.2.2.1 Aufbau und Auswertung

Der prinzipielle Aufbau der Apparatur ist aus *Abb. 14* ersichtlich. Das Probengefäß besteht aus einem temperierbaren Glaszylinder (D1), der mit einem Teflonstopfen (D2) verschlossen ist. Über dem Zylinder ist eine Feinwaage (D3) mit einer Auflösung von $\pm 0.00001\text{g}$ angeordnet, an der an einem Nickeldraht (Durchmesser 0.1mm) ein bleigefüllter Glaskörper (D4) hängt. Der Glaskörper besitzt, im Gegensatz zu dem von Chaar, Moldover und Schmidt¹²⁴ beschriebenen, eine umgekehrte Tropfenform, so daß möglichst wenig Flüssigkeit haften bleibt.

Über einen elektrischen Kontakt in der Meßöffnung (D7) kann sichergestellt werden, daß der Glaskörper während der Messung frei hängt.

Die Temperierung der Meßzelle erfolgt mit einem Thermostaten (Julabo FP 40 MH). Die genaue Temperatur in der Meßzelle wird mit einem Thermistor (D5) bestimmt. In der Meßzelle wird eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.005\text{K}$ erreicht.

Zur Durchmischung der Probe wird ein Magnetrührer (D6) verwendet.

Unter Berücksichtigung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α des Glaskörpers ergibt sich bei einer bestimmten Temperatur T dessen Gewicht m_T zu

$$m_T = A + B[\rho_T(1 + 3\alpha\Delta T)] \quad \text{mit} \quad \Delta T = (T - T_{\text{ref}}) \quad . \quad (153)$$

$T_{\text{ref}} = 298.24\text{K}$ ist die gewählte Referenztemperatur. Sind die Konstanten A , B und α bekannt, dann kann die Dichte der entsprechenden flüssigen Phase ρ_T aus Gleichung (153) bestimmt werden. Zur Bestimmung der Konstanten wurde eine Kalibrierung mit n-Heptan, Toluol, Cyclohexan und Luft (174 Meßpunkte) durchgeführt. Die ermittelten Werte der Konstanten sind im Anhang verzeichnet.

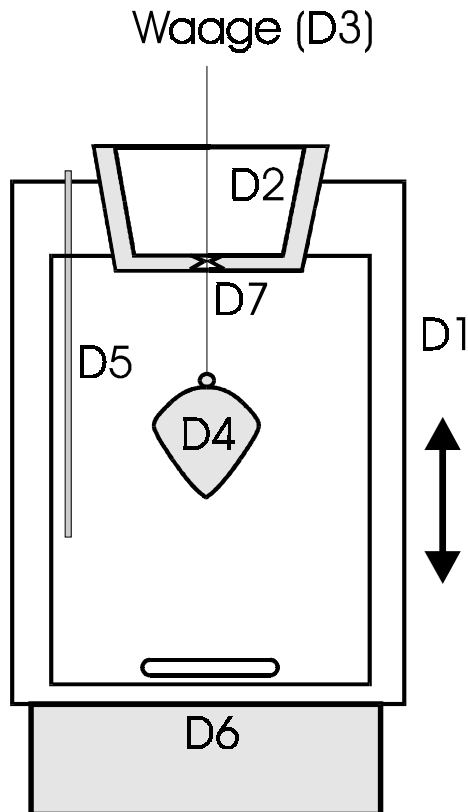


Abb. 14 Prinzipieller Aufbau des Dichtemeßgerätes nach dem Archimedischen Prinzip

3.2.2.2 Meßablauf

Die binäre oder ternäre Mischung mit bestimmter Globalzusammensetzung wird unter Zuhilfenahme einer gasdichten Teflonkolbenspritze und Teflonschlauch in die Meßzelle eingewogen. Dann wird die Meßzelle verschlossen und auch die Meßöffnung im Teflondeckel mit einem kleinen Teflonstopfen abgedichtet. Der Probekörper befindet sich zuerst in der oberen Phase. Die Meßzelle wird auf die Meßtemperatur temperiert und dann die Probe komplett durchmischt. Nach abgeschlossener Entmischung der Probe wird die Meßöffnung geöffnet und das Gewicht des Glaskörpers in der oberen und anschließend in der unteren Phase ermittelt. Danach wird die Meßöffnung wieder verschlossen und die nächsthöhere Temperatur eingestellt.

Die Dichte der einzelnen Phasen und die daraus resultierende Dichtedifferenz kann dann nach Gleichung (153) mit einer mittleren Genauigkeit von $\pm 0.0005 \text{ g/cm}^3$ berechnet werden.

3.3 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

Um die Funktionstüchtigkeit und Genauigkeit der Präzisionsapparatur zur Messung der Ober- und Grenzflächenspannung zu überprüfen, wurde ein breites Spektrum von organischen Lösungsmitteln und der Mischungen über weite Temperaturbereiche vermessen. Es zeigt sich, daß die neue Apparatur in Verbindung mit einer sehr genauen Dichtemessung sehr gute Ergebnisse liefert, sowohl bei Oberflächenspannungsmessungen als auch bei der Untersuchung von Flüssig-Flüssig Grenzflächen bis hin zum kritischen Entmischungspunkt.

3.3.1 Oberflächenspannungsmessungen

3.3.1.1 Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten

Oberflächenspannungsdaten von Reinstoffen existieren in der Literatur in großer Zahl, und es gibt eine Reihe von einschlägigen Datensammlungen^{125,126,127,128,129}. Es muß jedoch beachtet werden, daß in Datensammlungen über eine große Anzahl experimenteller Werte gemittelt wurde, welche sehr streuen und oft sehr alt sind und nicht immer Angaben über deren Genauigkeit existieren. Die bekannteste Datensammlung für Oberflächenspannungen von J. Jasper¹²⁶ hat experimentelle Werte von 1850 bis 1972 gesammelt. Die einzelnen Datensätze wurden aufgrund meist fehlender Fehlerangaben nach den Gesichtspunkten Meßmethode, Reinheit der Substanzen, Qualität des experimentellen Aufbaus, Versuchsdurchführung und Erfahrung des Experimentators gewichtet und zum Ausgleich verwendet. So wurde zum Beispiel für Toluol nur 1 Datensatz zum Ausgleich verwendet. Das CRC Handbook¹²⁸ greift ausschließlich auf die Werte von Jasper zurück. Neuere Datensammlungen^{127,129} verwenden die Werte von Jasper und dem CRC Handbook neben neueren experimentellen Werten sowie Werten aus anderen Datensammlungen. Somit überschneiden sich viele Quellen und ein direkter Vergleich ist schwer möglich.

Abbildung *Abb.15* verdeutlicht diesen Zustand am Beispiel der Oberflächenspannung von Toluol. Die hervorgehobenen Meßpunkte zeigen den Temperaturverlauf der Oberflächenspannung, gemessen mit der neuen Präzisionsapparatur. Zum Vergleich dazu sind eine große Anzahl von Originalmeßdaten verschiedener Autoren dargestellt, sowie eine Ausgleichskurve aus¹²⁹. Die Quellen der Literaturwerte sind am Ende des Kapitels zusammengefaßt. Die Literaturwerte streuen sehr stark. So zeigen sich für eine feste Temperatur Unterschiede in den Oberflächenspannungswerten von bis zu 2mN/m. Der Zufallsfehler der Pendant drop Methode liegt im Vergleich dazu bei ca. 0.05mN/m. Desweiteren bestehen große Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung auch zwischen neueren Daten [O-4, O-5].

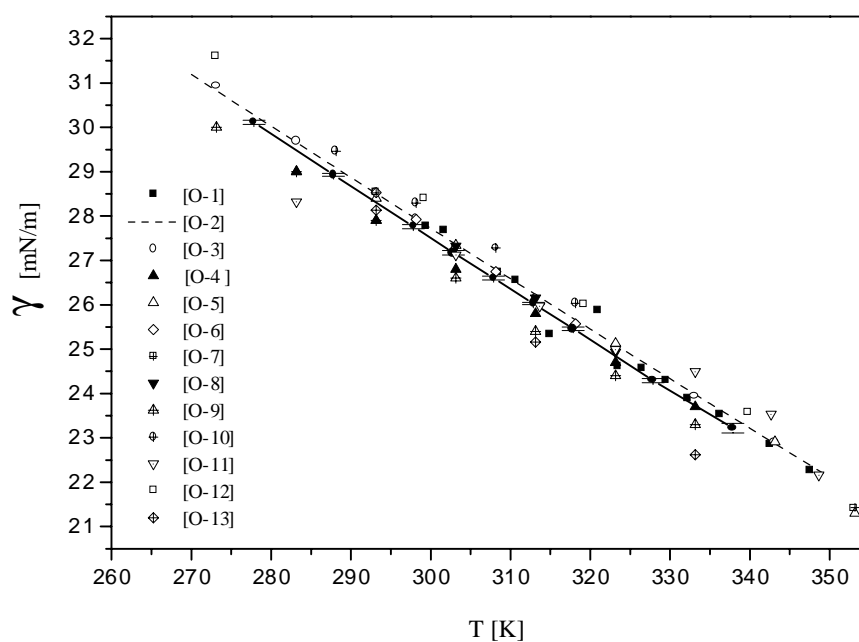


Abb.15 Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von **Toluene** (durchgezogene Linie mit Punkten) im Vergleich zu Literaturwerten

Da detaillierte Informationen über Probenherstellung und -handling sowie die Reinheit der verwendeten Substanzen fehlen, lassen sich diese systematischen Unterschiede schwer interpretieren.

Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man die Temperaturverläufe der Oberflächenspannung der Selektivlösungsmittel N,N-Dimethylformamid (DMF) und N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) betrachtet, die in Abb. 16 und Abb. 17 dargestellt sind. Hier sind zudem nur wenig Werte in der Literatur verfügbar.

Geringere systematische Abweichungen der Oberflächenspannungswerte untereinander ergeben sich im Gegensatz dazu für n-Heptan, wie Abb. 18 zeigt. Dies deutet darauf hin, daß sich spezifische methodische Unterschiede besonders bei den schwieriger zu handhabenden wasserempfindlichen Substanzen wie DMF und NMP manifestieren. Ein höherer Wassergehalt führt zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung. Dies zeigt sich besonders deutlich im Fall von DMF, wo die Werte der Ringmethode¹³⁰ mit steigender Temperatur zunehmend über denen der Pendant drop Methode liegen. Die Ursache dafür liegt in der Wasseraufnahme der Probe während des Meßverlaufs, da die Probe bei Messungen nach der Ringmethode nicht vollständig von der Umwelt isoliert werden kann. Im Gegensatz dazu ermöglicht die neue Pendant drop Apparatur eine Messung unter genau definierten Bedingungen. Die Probe ist von der Umgebung isoliert und kann sehr genau temperiert werden. Benetzungsphänomene und dynamische Effekte treten im Gegensatz zur Tropfenvolumenmethode und Ringmethode in den Hintergrund.

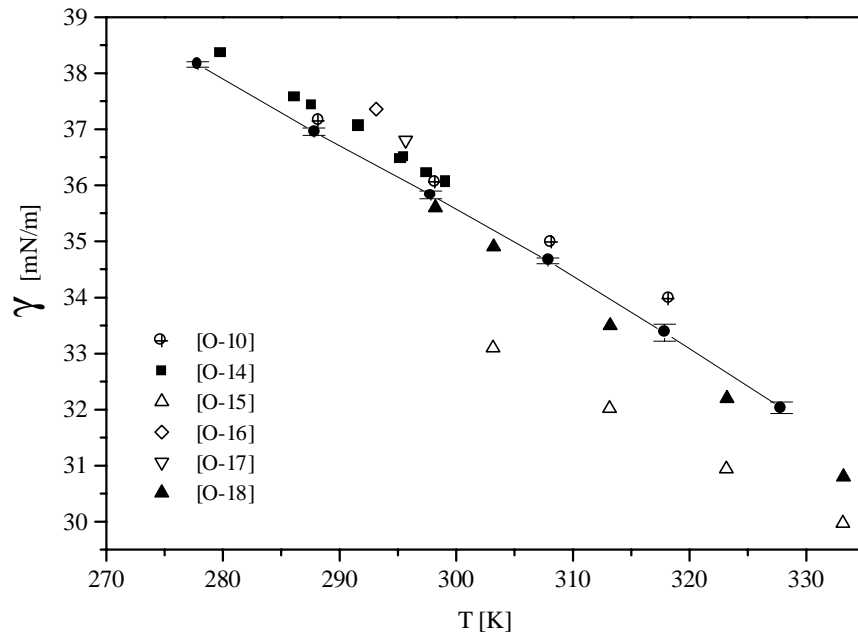


Abb. 16 Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von **DMF** (durchgezogene Linie mit Punkten) im Vergleich zu Literaturwerten

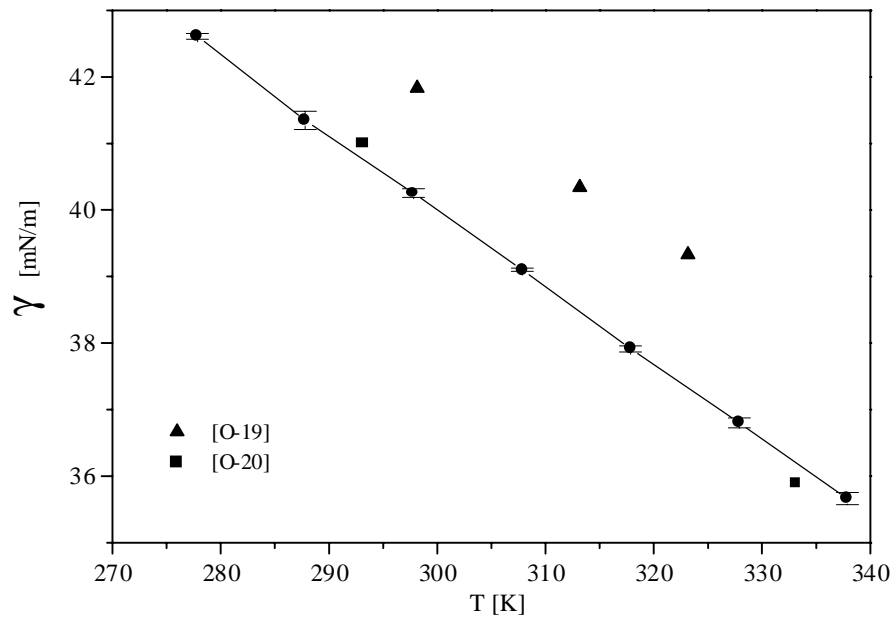


Abb. 17 Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von **NMP** (durchgezogene Linie mit Punkten) im Vergleich zu Literaturwerten

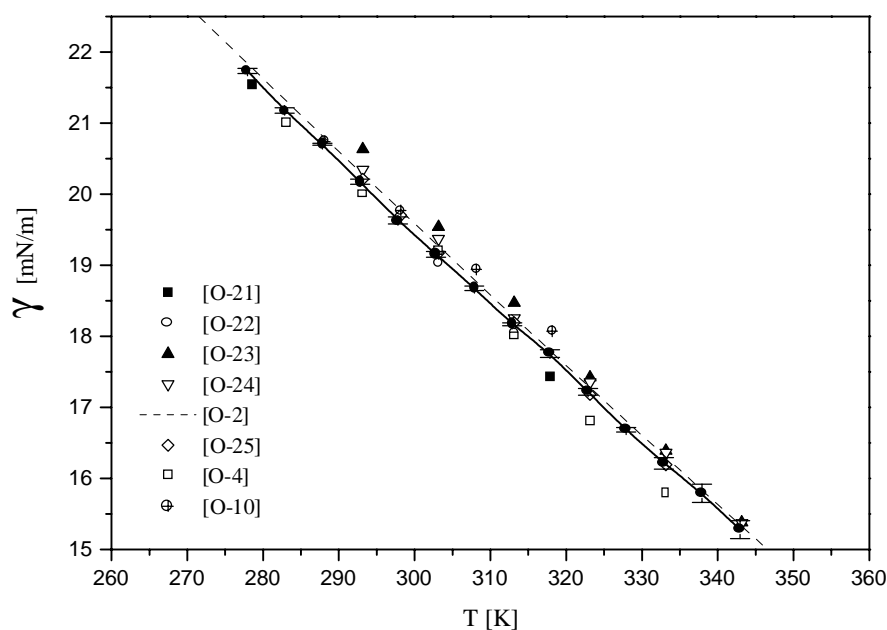


Abb. 18 Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von *n*-Heptan (durchgezogene Linie mit Punkten) im Vergleich zu Literaturwerten

Literaturverzeichnis zu der verwendeten Oberflächenspannungsdaten reiner Flüssigkeiten

- [O-1] M. A. Kalbassi, M. W. Biddulphi, *J. Chem. Eng. Data*, 33, 473 (1988)
- [O-2] K. Stephan, H. Hildwein, *Recommended Data of Selected Compounds and binary Mixtures, Chemistry Data Series Vol.IV, Pts.1+2* DECHEMA 1987
- [O-3] F. D. Rossini, *Selected Values* (1953)
- [O-4] A. R. Segado, A. M. Aguilar, J. M. R. Patino, *Tenside Surf. Det.* 28, 132 (1992)
- [O-5] J. Prabhakar, K. A. Kumar, V. N. Swamy, M. V. Rao, D. H. L. Prasad, *J.Indian Inst. Sci.* 66, 449 (1986)
- [O-6] R. K. Wanchoo, J. Narayan, *Phys. Chem. Liq.* 25, 15 (1992)
- [O-7] G. Koroosi, E. Kovats, *J. Chem. Eng. Data* 26, 323 (1981)
- [O-8] D. K. Agarwal, R. Gopal, S. Argarwal, *J. Chem. Eng. Data* 24,181 (1979)
- [O-9] A. Watanabe, S. Sugiyama, *Nippon Kagaku Kaishi* 2047 (1973)
- [O-10] T. Wadewitz, *Diplomarbeit* Inst. F. Phys. Chem., Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1995)
- [O-11] R. Kremann, R. Meingast, *Monatsh. Chem.* 35, 1323 (1914)
- [O-12] F. M. Jaeger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 101, 1 (1917)
- [O-13] W. Herz, E. Knaebel, *Z. Phys. Chem.* 131, 402 (1928)
- [O-14] R. A. Stairs, W. T. Rispin, R. C. Makhija, *Can. J. Chem.* 48, 2755 (1970)
- [O-15] R. Gopal, S. A. Rizvi, *J. Indian Chem. Soc.* 43, 179 (1966)
- [O-16] I. Kreft, A. Paschke, J. Winkelmann, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 271, 695

(1990)

- [O-17] F. L. Riddle, F. M. Fowkes, *J. Amer. Chem. Soc.* 112, 3259 (1990)
- [O-18] G. Hradetzky, I. Hammerl, W. Kishan, K. Wehner, H. J. Bittrich, *Data of selective solvents DMFA, NMC, NMP*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (1989)
- [O-19] V. A. Granzhan, O. G. Krillova, *Zh. Prikl. Khim.* 43, 1875 81970)
- [O-20] E. I. Shcherbina, A. E. Tenenbaum, T. V. Bashun, *Khim. Technol. Topliv Masel* 18, 25 (1973)
- [O-21] B. A. Grigoryev, B. V. Nemzer, D. S. Kurumov, J. V. Sengers, *Int. J. Thermophys.* 13, 453 (1992)
- [O-22] I. M. Abdulagatov, A. P. Adamov, I. M. Abdurakhmanov, *Inzh.-Fiz. Zh.* 63, 684 (1992)
- [O-23] L. D. Volyak, L. P. Andreeva, *Zh. Fiz. Khim.* 35, 1416 (1961)
- [O-24] J. Aguila-Hernandez, I. Hernandez, A. Trejo, *Int. J. Thermophys.* 16, 45 (1996)
- [O-25] I. A. McLure, J. T. Sipowska, I. L. Pegg, *J. Chem. Thermodynamics* 14, 733 (1982)

3.3.1.2 Oberflächenspannung in binären Systemen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit der neuen Pendant drop Apparatur die Oberflächenspannung von 5 binären Mischungen des Typs unpolar-unpolar und unpolar-polar untersucht. Die Bestimmung, der zur Auswertung benötigten Dichten erfolgte entsprechend Abschnitt 3.2.1 mit einem Biegeschwingermeßgerät.

Es zeigt sich, daß die Pendant drop Apparatur sehr genaue und gut reproduzierbare Oberflächenspannungswerte liefert, welche sich ebenso wie die ermittelten Flüssigdichten durch eine allgemeine kubische Gleichung der Form

$$K = K_{01}x_1^3 + K_{112}x_1^2x_2 + K_{122}x_1x_2^2 + K_{02}x_2^3 \quad K = \gamma, \rho \quad (154)$$

beschreiben lassen. Die Reinstoffparameter K_{0i} werden durch die entsprechende Oberflächenspannung oder Dichte der reinen Flüssigkeiten repräsentiert, während die binären Parameter K_{ij} und K_{jij} durch Anpassung an experimentelle Werte gewonnen werden.

Abb. 19 zeigt den Verlauf der mittels Pendant drop Methode ermittelten Oberflächenspannung der binären Mischung n-Heptan-Toluen über den Molenbruch von n-Heptan für eine Reihe von Temperaturen. Zum Vergleich dazu sind Werte aufgetragen, die mit einem automatischen Ringtensiometer gemessen wurden¹³⁰. Die Oberflächenspannung zeigt über den Molenbruch den typischen Verlauf bei einer binären Mischung mit einer nach unten durchgebogenen Kurve.

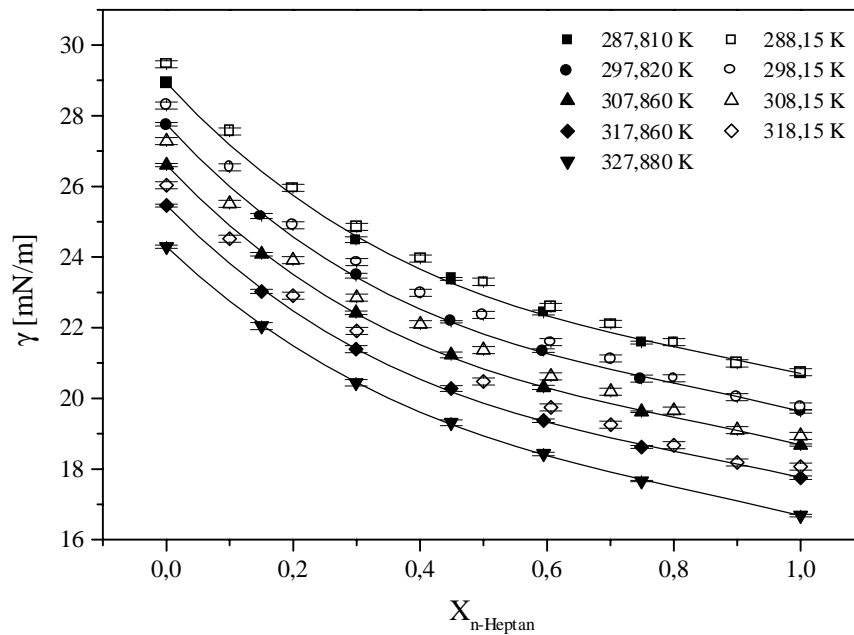


Abb. 19 Experimentell ermittelte Oberflächenspannung der binären Mischung *n*-Heptan/Toluene (schwarze Symbole), im Vergleich zu Ringtensiometermessungen (offene Symbole). Die durchgezogenen Linien sind die mit Gleichung (154) modellierten Oberflächenspannungen.

Dies deutet darauf hin, daß die Verbindung mit der niedrigeren Oberflächenspannung (*n*-Heptan) an der Oberfläche im Verhältnis zur Bulkphase angereichert ist. Man erkennt deutlich, daß der Zufallsfehler in der Pendant-drop Messung im Vergleich zu den Ringtensiometermessungen niedriger ist. Zudem erkennt man eine systematische Erhöhung der Reinstoffoberflächenspannung der Ringmethode im Vergleich zu den Pendant drop Messungen, welcher sich mit zunehmender Temperatur verstärkt. Deutlicher wird dieser Unterschied noch in den Mischungsparametern γ_{112} und γ_{122} , welche in Abb. 20 dargestellt sind. Die Temperaturabhängigkeit ist zwar für beide Methoden ähnlich, die Absolutwerte der Ringmethode sind aber systematisch nach oben verschoben und gehen für höhere Temperaturen stärker auseinander. Die Ursachen dafür können in den im Abschnitt 3.3.1.1 diskutierten Problemen der Ringmethode liegen. Stärkere Schwankungen der Oberflächenspannungswerte der Ringmethode zeigen sich zudem in den größeren Fehlern der Mischungsparameter im Vergleich zu den Messungen mit der neuen Pendant drop Apparatur.

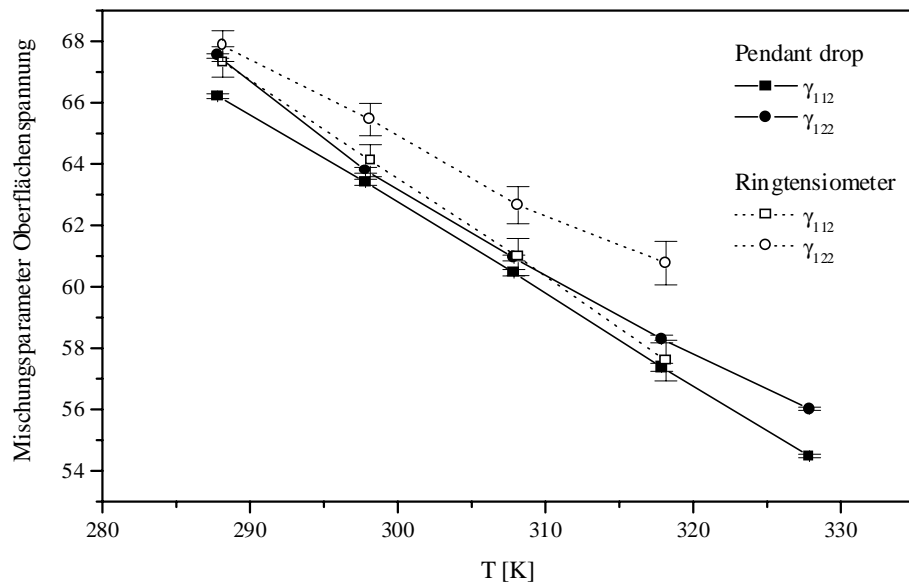


Abb. 20 Binäre Mischungsparameter des Systems *n*-Heptan(1)/Toluen(2). Vergleich zwischen Messungen mit Pendant drop (schwarze Symbole) und Ringtensiometer (offene Symbole)

Ein ähnliches Bild zeigt sich für das binäre System Toluen(1)/DMF(2), dessen Oberflächenspannungsverlauf in Abb. 21 dargestellt ist.

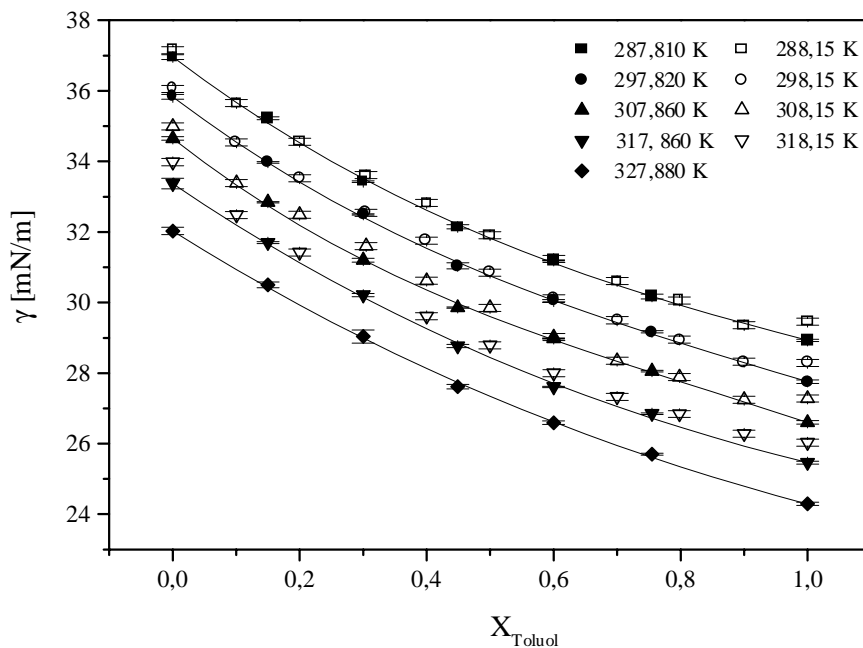


Abb. 21 Experimentell ermittelte Oberflächenspannung der binären Mischung Toluen/DMF (schwarze Symbole), im Vergleich zu Ringtensiometermessungen (offene Symbole). Die durchgezogenen Linien sind die mit Gleichung (154) modellierten Oberflächenspannungen.

Man beobachtet hier jedoch allgemein größere Schwankungen in den Oberflächenspannungen. Das Verhalten der Mischungsoberflächenspannungen ist vergleichbar, wie Abb. 22 zeigt.

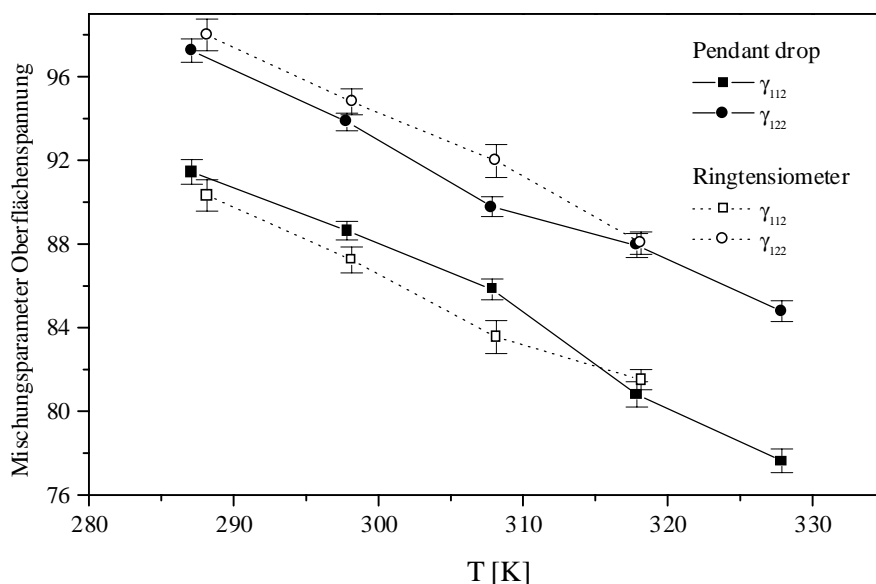


Abb. 22 Binäre Mischungsparameter des Systems Toluene(1)/DMF(2). Vergleich zwischen Messungen mit Pendant drop (schwarze Symbole) und Ringensiometer (offene Symbole)

Das binäre System aus den unpolaren Komponenten Cyclohexan(1) und n-Heptan(2) zeigt eine Abhängigkeit der Oberflächenspannung über den Molenbruch von Cyclohexan analog dem System n-Heptan/Toluene mit einer Anreicherung von n-Heptan in der Oberfläche (siehe Abb. 23). In Abb. 23 sind zum Vergleich noch verfügbare Literaturwerte aus ¹³¹ aufgetragen, welche mit der Ringmethode ermittelt wurden. Leider existieren dazu keine Fehlerangaben. Die Literaturdaten zeigen keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und weichen deutlich von den Pendant drop Messungen ab, wie aus Abb. 24 ersichtlich ist. Die Mischungsparameter γ_{112} und γ_{122} , welche aus der Anpassung an die Pendant drop Messungen gewonnen wurden, besitzen eine nahezu lineare Temperaturabhängigkeit, wobei der Parameter γ_{122} bei der höchsten Meßtemperatur etwas abweicht, was man auch aus der direkten Betrachtung der Oberflächenspannung in Abb. 23 erkennt.

Einen interessanten Verlauf zeigt die Oberflächenspannung im System Cyclohexan(1)/Aceton(2), welcher in Abb. 25 dargestellt ist. Die Oberflächenspannungen von Cyclohexan und Aceton liegen sehr eng beieinander, so daß es im Mischungsbereich $0 \leq x_{\text{Cyclohexan}} \leq 0.65$ zu einer Erniedrigung der Oberflächenspannung unter die Reinstoffwerte kommt.

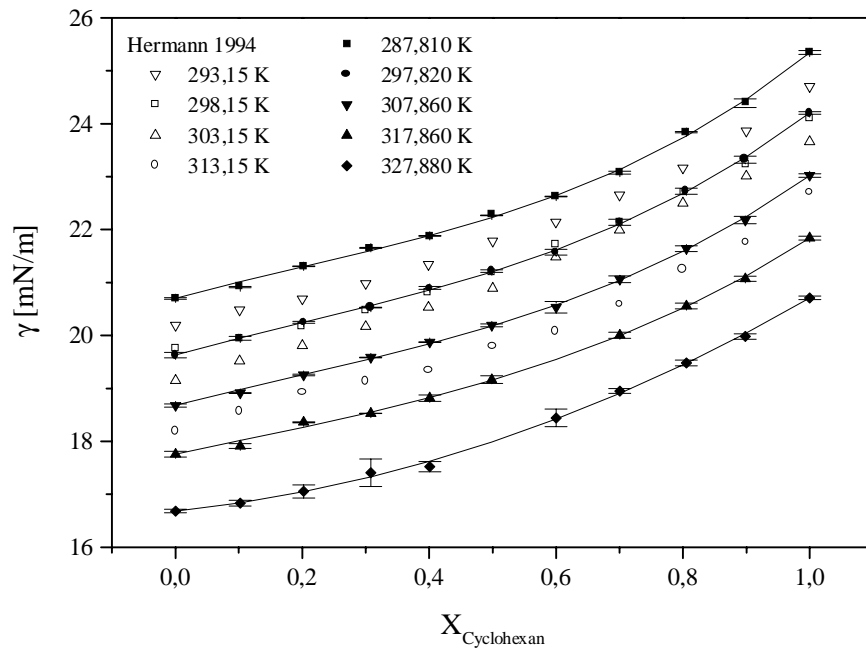


Abb. 23 Experimentell ermittelte Oberflächenspannung der binären Mischung Cyclohexan/n-Heptan (schwarze Symbole), im Vergleich zu Ringtensiometermessungen (offene Symbole) aus ¹³¹. Die durchgezogenen Linien sind die mit Gleichung (154) modellierten Oberflächenspannungen

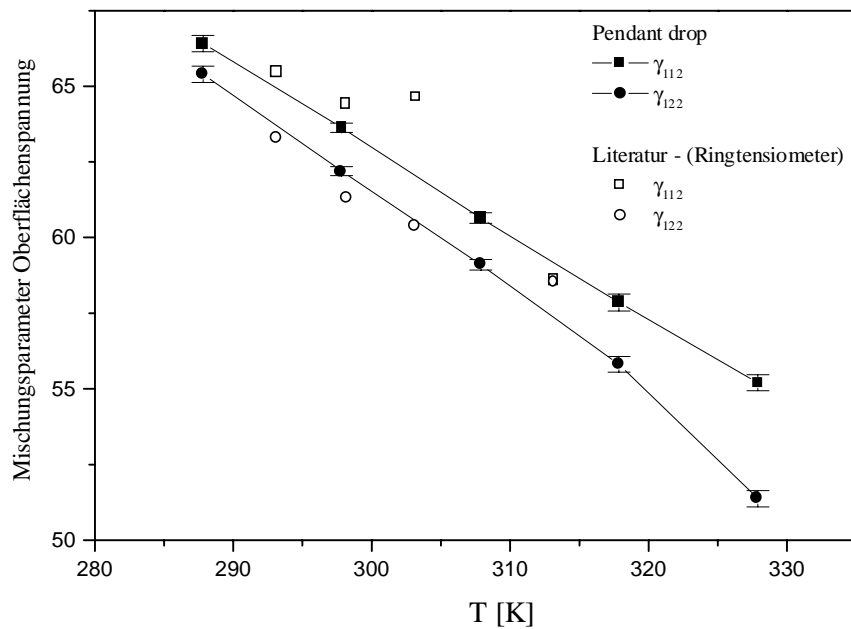


Abb. 24 Binäre Mischungsparameter des Systems Cyclohexan(1)/n-Heptan(2). Vergleich zwischen Messungen mit Pendant drop (schwarze Symbole) und Ringtensiometer aus ¹³¹ (offene Symbole)

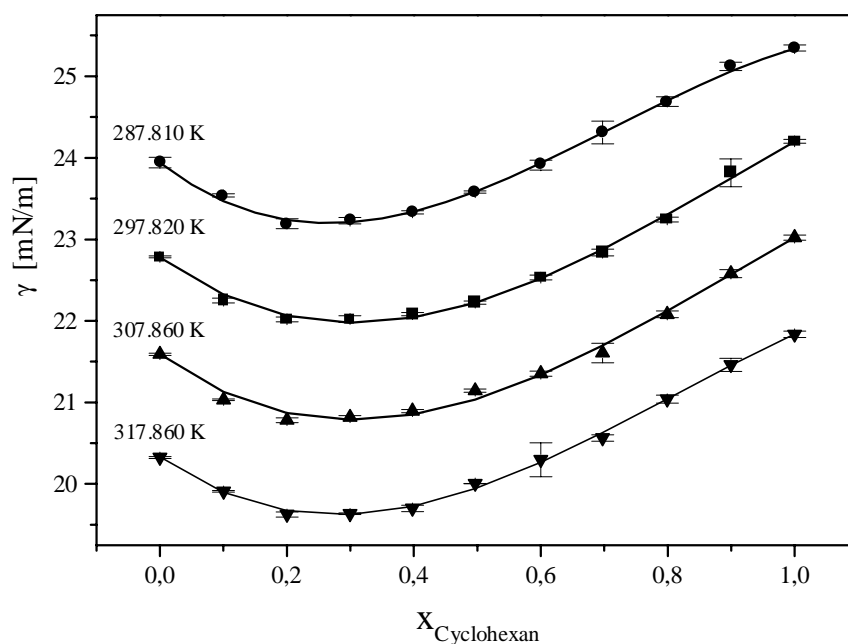


Abb. 25 Experimentell ermittelte Oberflächenspannung der binären Mischung Cyclohexan/Aceton (schwarze Symbole). Die durchgezogenen Linien sind die mit Gleichung (154) modellierten Oberflächenspannungen

Dieser Effekt läßt sich nicht direkt nur mit einer Anreicherung von Cyclohexan oder Aceton in der Oberfläche erklären, sondern beruht auch auf der Existenz eines Dichteminimums, wie aus Abb. 26 hervorgeht. Die Dichte von Cyclohexan liegt unter der von Aceton, während die Oberflächenspannung von Cyclohexan größer als die von Aceton ist. Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis existiert ein Dichteminimum. Ein leichtes Ansteigen der Oberflächenspannung über den Wert des Acetons bei kleinen Cyclohexankonzentrationen wird durch den Dichteeffekt kompensiert. Abb. 27 zeigt den entsprechenden Verlauf der Mischungsparameter γ_{112} und γ_{122} .

Ein anderer Verlauf der Oberflächenspannung ist im System Toluol(1)/Aceton(2) beobachtbar. Die ermittelten Oberflächenspannungen sind in Abb. 28 dargestellt. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten binären Mischungen zeigt die Mischungsoberflächenspannung eine positive Abweichung von der Linearkombination der Reinstoffoberflächenspannungen, welche auch bei den Mischungsdichten auftritt. Die Erhöhung der Mischungsdichte bei geringen Acetonkonzentrationen führt trotz Anreicherung von Aceton in der Oberfläche zu einem schwächeren Abfall der Oberflächenspannung.

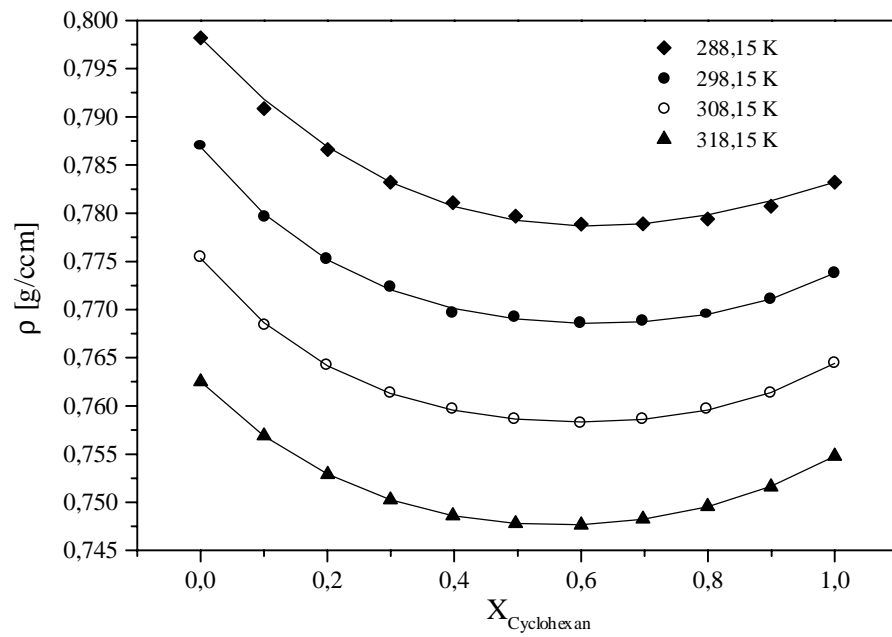


Abb. 26 Experimentell ermittelte Flüssigdichte der binären Mischung Cyclohexan/Aceton (schwarze Symbole). Die durchgezogenen Linien sind die mit Gleichung (154) modellierten Flüssigdichten.

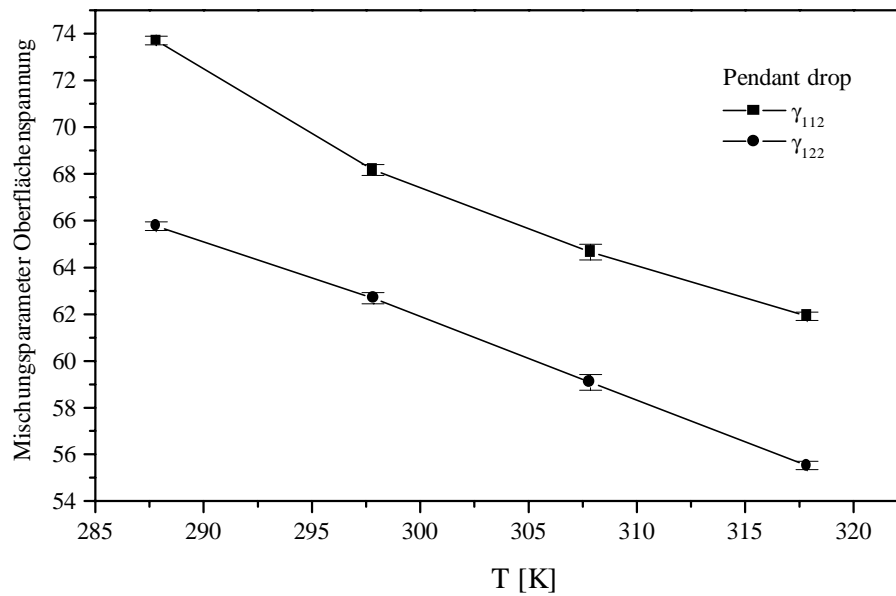


Abb. 27 Binäre Mischungsparameter des Systems Cyclohexan(1)/Aceton(2).

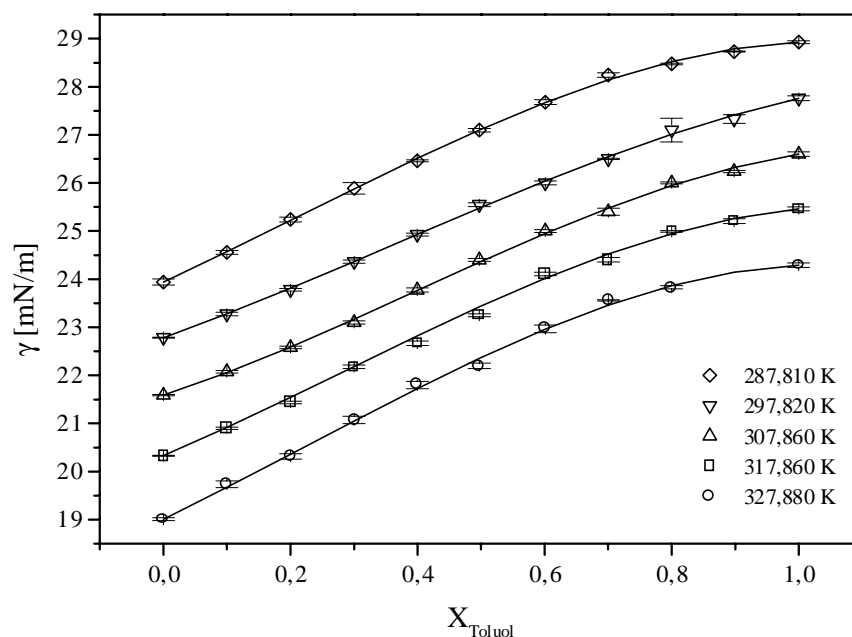


Abb. 28 Experimentell ermittelte Oberflächenspannung der binären Mischung Toluol/Aceton (offene Symbole). Die durchgezogenen Linien sind die mit Gleichung (154) modellierten Oberflächenspannungen

3.3.1.3 Oberflächenspannung und Dichte des ternären Systems Toluol/DMF/n-Heptan

Vielstoffgemische, die für die Flüssig-Flüssig Extraktion relevant sind, bestehen mindestens aus 3 Komponenten. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit die Oberflächenspannung des ternären Systems Toluol/DMF/n-Heptan, als typisches Modellsystem der Flüssig-Flüssig Extraktion (Aromatenextraktion aus Benzinfraktionen) untersucht. Die Messung der benötigten Flüssigdichten erfolgte mit einem Biegeschwinger entsprechend Abschnitt 3.2.1. Oberflächenspannung und Dichte wurden von 24 Mischungen, die über den gesamten vollständig mischbaren Bereich verteilt sind, bei 4 verschiedenen Temperaturen gemessen. Die genauen Zusammensetzungen sind im Anhang verzeichnet.

Oberflächenspannung und Dichte lassen sich dann ausgehend von der Modellierung der binären Randsysteme mit einer allgemeinen kubischen Gleichung modellieren

$$K = K_{01}x_1^3 + K_{02}x_2^3 + K_{03}x_3^3 + \sum_{i < j} (x_i^2 x_j K_{ijj} + x_i x_j^2 K_{iji}) + x_1 x_2 x_3 K_{123} \quad (155)$$

$$K = \gamma, \rho$$

Für die Parameter K_{0i} werden wieder die Reinstoffwerte bei der entsprechenden Temperatur eingesetzt. Die binären Parameter K_{ij} und K_{ji} folgen aus den Anpassungen der binären Randsysteme und der ternäre Parameter K_{123} wird durch Anpassung an die Meßwerte aus dem ternären Mischungsgebiet gewonnen.

In *Abb. 29* ist der Verlauf der ermittelten Mischungsparameter K_{123} , K_{113} und K_{133} für die Flüssigdicke dargestellt. Die erreichte Wiedergabegenauigkeit der experimentellen Werte liegt in der Größenordnung der experimentellen Fehler.

Abb. 30 zeigt den Verlauf der ermittelten Mischungsparameter der Oberflächenspannung. Die erreichte Wiedergabegenauigkeit der experimentellen Werte ist gut, überschreitet jedoch an einigen Stellen den experimentellen Fehler der Pendant drop Methode. Für eine bessere Beschreibung der Oberflächenspannung im ternären Mischungsgebiet sind zum Einen mehr Meßwerte, besonders in der näheren Umgebung der Binodalkurven, nötig, als auch ein flexibleres Modell.

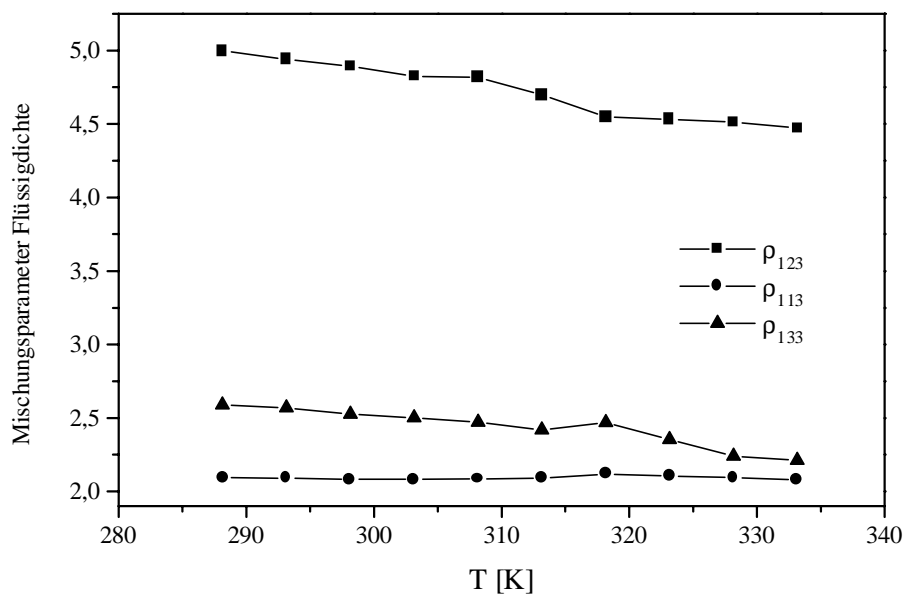


Abb. 29 Mischungsparameter der Flüssigdicke des Systems *n*-Heptan(1)/DMF(3) und des Systems *n*-Heptan(1)/Toluen(2)/DMF(3).

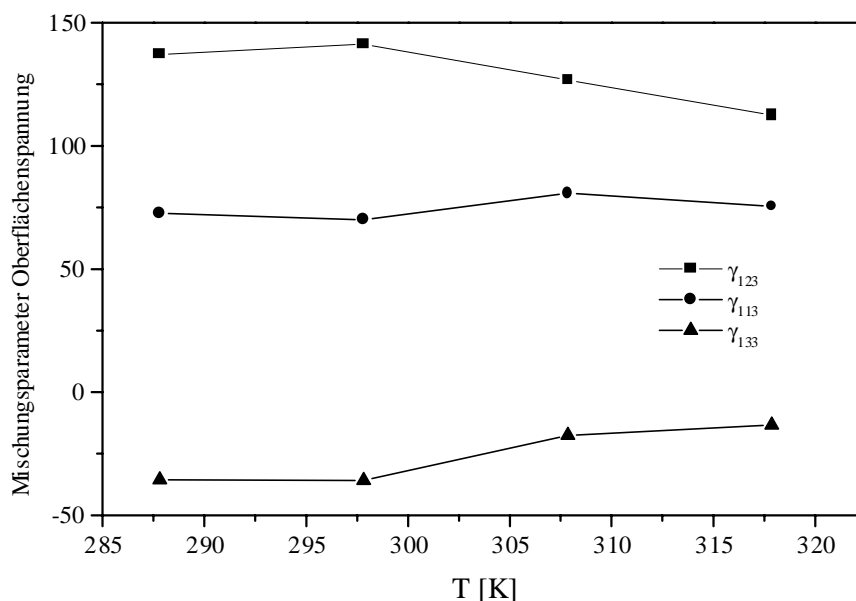


Abb. 30 Mischungsparameter der Oberflächenspannung des Systems n-Heptan(1)/DMF(3) und des Systems n-Heptan(1)/Toluen(2)/DMF(3).

Ein anschauliches Bild der Flüssigdichte und Oberflächenspannung im ternären Mischungsgebiet des Systems n-Heptan(1)/Toluen(2)/DMF(3) liefert Abb. 31. Während die Flüssigdichte nur einen leichten Mischungseffekt aufweist, sieht man bei der Oberflächenspannung stärkere Effekte. Die Oberflächenspannung steigt ausgehend von reinem n-Heptan mit steigenden Konzentrationen von DMF oder Toluen nur sehr langsam an. Das deutet darauf hin, daß n-Heptan in der Oberfläche angereichert ist. Ausgehend vom DMF fällt die Oberflächenspannung mit zunehmender Konzentration von n-Heptan drastisch ab, was wiederum auf eine starke Anreicherung von n-Heptan an der Oberfläche hinweist. Im mittleren Molenbruchbereich sinkt die Oberflächenspannung zur Binodalkurve hin ab. Das bedeutet, daß n-Heptan weiterhin die Oberfläche dominiert, jedoch auch Toluen teilweise an der Oberfläche angereichert wird.

Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den übrigen 4 untersuchten Temperaturen zu beobachten, wobei die Effekte bei den niedrigen Temperaturen am größten sind.

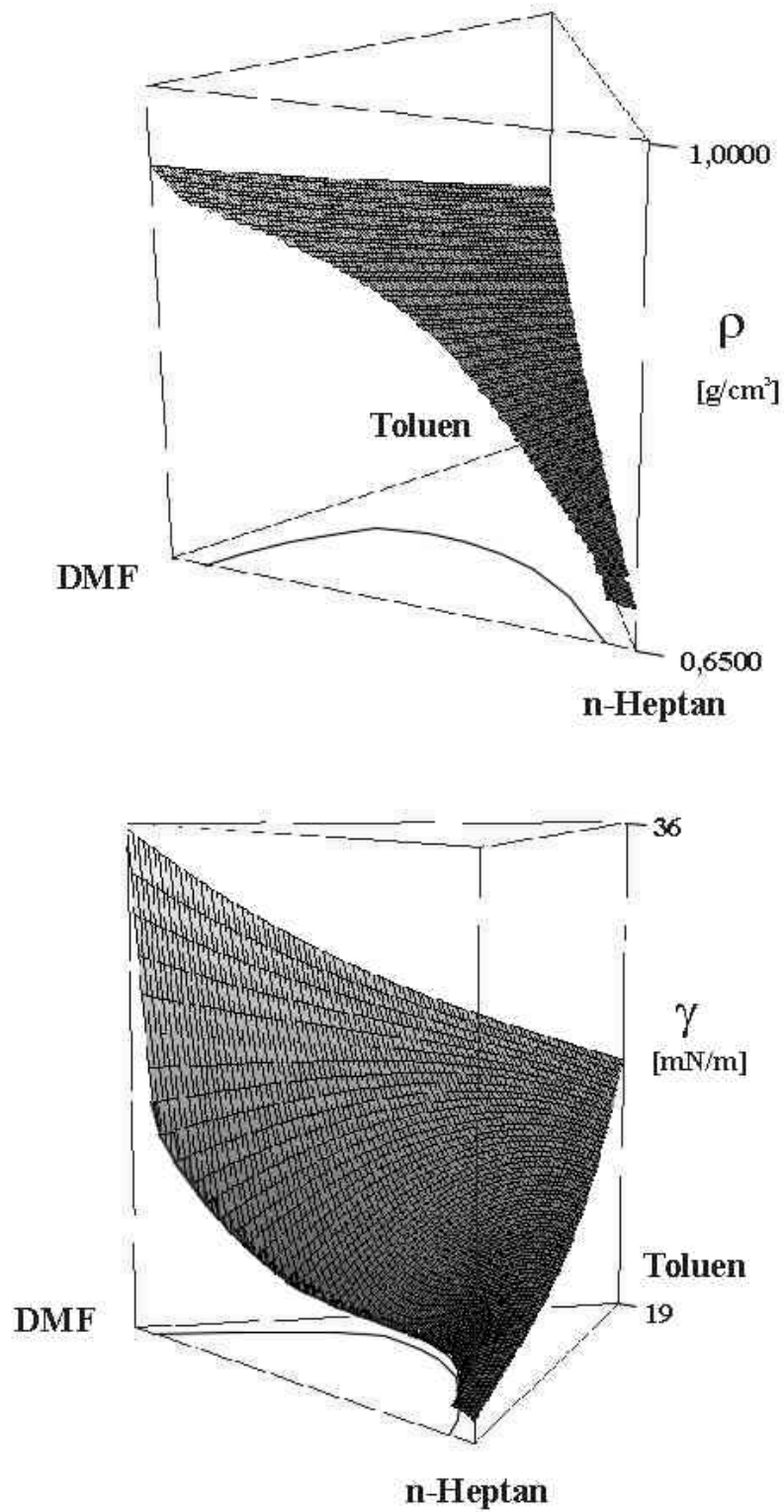


Abb. 31 Oberflächenspannung (unteres Bild) im System n-Heptan(1)/Toluene(2)/DMF(3) bei einer Temperatur von 297.82 K und Flüssigdichte (oberes Bild) bei einer Temperatur von 298.15 K. Die Flächen entsprechen dem Ausgleich mit Gleichung (155)

3.3.2 Ideale und reale relative Gibbs-Excesskonzentration

Die in Abschnitt 3.3.1.2 aus dem Verlauf der Oberflächenspannung einer binären Mischung abgeleitete Anreicherung einer Komponente in der Oberfläche kann nach Gibbs mit Hilfe von Gleichung (20) und Gleichung (19) quantifiziert werden. Gleichung (20) behandelt dabei den idealen Fall unter Vernachlässigung der in den Aktivitätskoeffizienten manifestierten Abweichungen von der idealen Mischung. Da der Anstieg $(\partial\gamma/\partial x_2)_{T,p}$ auch mit Veränderung der Temperatur für ein bestimmtes x_2 nahezu konstant bleibt, ist mit einer Abnahme der relativen Gibbs-Excesskonzentration Γ_{21} mit steigender Temperatur zu rechnen. Die Einbeziehung der Aktivitätskoeffizienten (Gleichung (19)) bewirkt meistens einen Anstieg der relativen Gibbs-Excesskonzentration über den idealen Wert. Dieser Anstieg wird um so größer, je stärker die Mischung vom idealen Verhalten abweicht, d.h. je größer der Grenzaktivitätskoeffizient der angereicherten Komponente ist. In Einzelfällen kann es zur Ausbildung eines Maximums kommen. Für $x_2 \rightarrow 1$ nähern sich idealer und realer Wert von Γ_{21} einander an. Bei hohen Konzentrationen der angereicherten Komponente ist diese Hauptbestandteil der Mischung und man betrachtet dann besser das Verhalten der abgereicherten Komponente (Γ_{12}). Abb. 32 zeigt den Verlauf der realen und idealen relativen Gibbs-Excesskonzentration für das binäre System n-Heptan/Toluen.

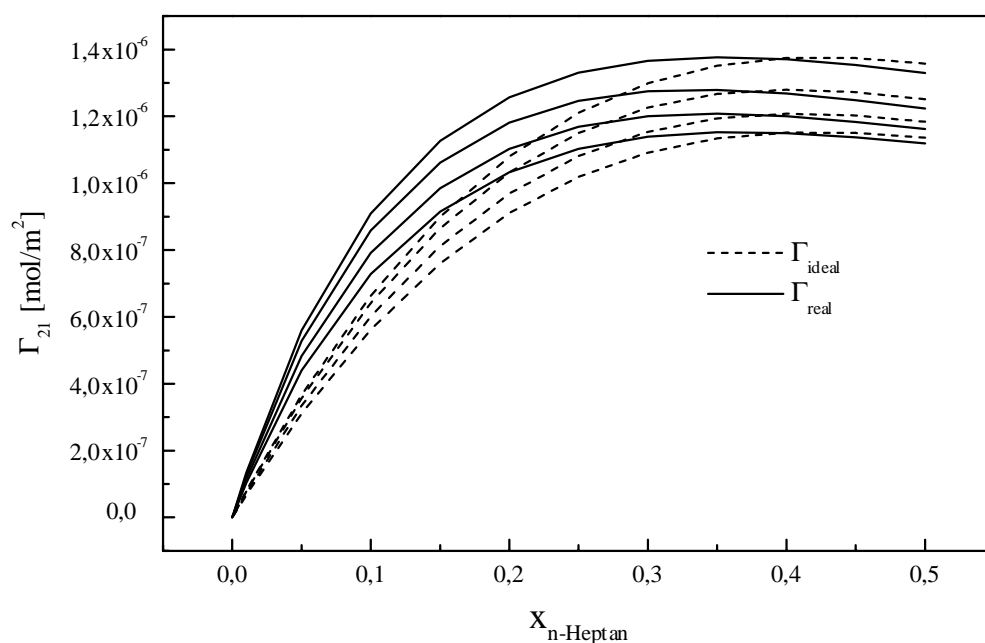


Abb. 32 Ideale und reale relative Gibbs-Excesskonzentration des n-Heptan's im binären System Heptan/Toluen bestimmt auf der Grundlage der experimentellen Oberflächenspannung (Pendant drop) und Aktivitätskoeffizienten aus ¹³², bei $T=287,81$ K, $T=297,82$ K, $T=307,86$ K, $T=317,86$ K (von oberer zur unterer Kurve).

Zur Berechnung der Γ_{real} wurden die auf der Basis des NRTL-Parametersatzes aus¹³² ermittelten Aktivitätskoeffizienten verwendet und die Anstiege $(\partial\gamma/\partial x_2)_{T,p}$ und $(\partial\gamma/\partial(x_2f_2))_{T,p}$ aus der Auswertung von Gleichung (154) gewonnen. Die berechneten Kurven bestätigen die qualitativ aus der Oberflächenspannung getroffenen Aussagen. n-Heptan wird gegenüber Toluol in der Oberfläche angereichert. Die Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten führt zu einem Anstieg der Adsorption und zu einer Verschiebung des beobachteten Adsorptionsmaximums von $x_{\text{n-Heptan}} \approx 0.42$ auf $x_{\text{n-Heptan}} \approx 0.35$. Der absolute Wert der Adsorption nimmt mit steigender Temperatur ab. Ein ähnliches Bild beobachtet man auch bei den binären Systemen Toluol/DMF (Abb.33) und Cyclohexan/n-Heptan (Abb.34).

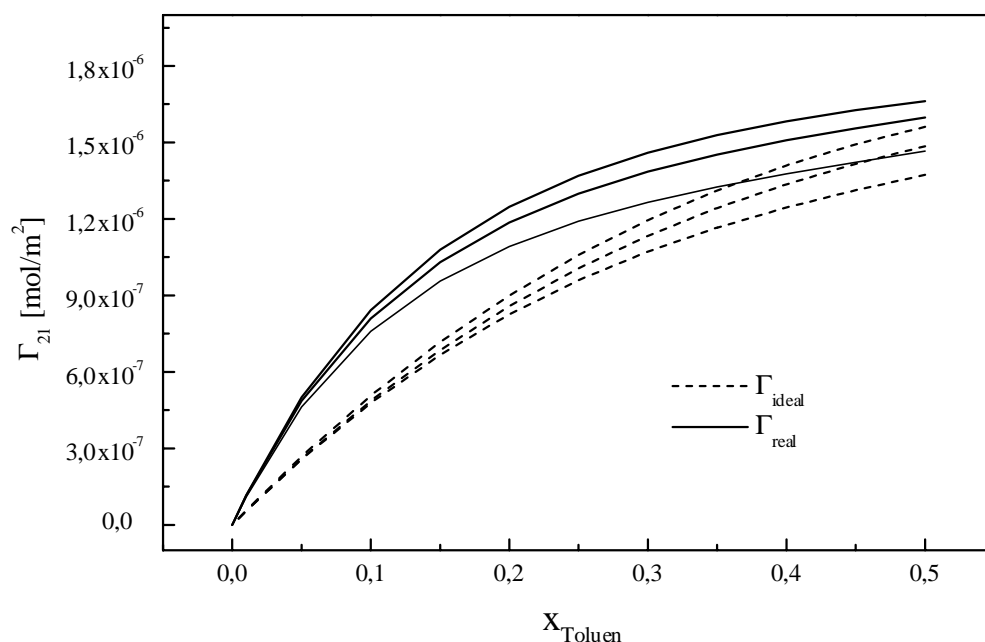


Abb.33 Ideale und reale relative Gibbs-Excesskonzentration des Toluol's im binären System Toluol/DMF, bestimmt auf der Grundlage der experimentellen Oberflächenspannung (Pendant drop) und Aktivitätskoeffizienten aus¹³², bei $T=287,81$ K, $T=297,82$ K, $T=307,86$ K, (von oberen zur unteren Kurven).

Da die Grenzaktivitätskoeffizienten im System Cyclohexan/n-Heptan nur wenig größer als 1 sind, weicht Γ_{real} kaum von Γ_{ideal} ab. Dagegen zeigen sich größere Unterschiede bei den binären Systemen Toluol/Aceton (Abb.35) und Cyclohexan/Aceton (Abb.36).

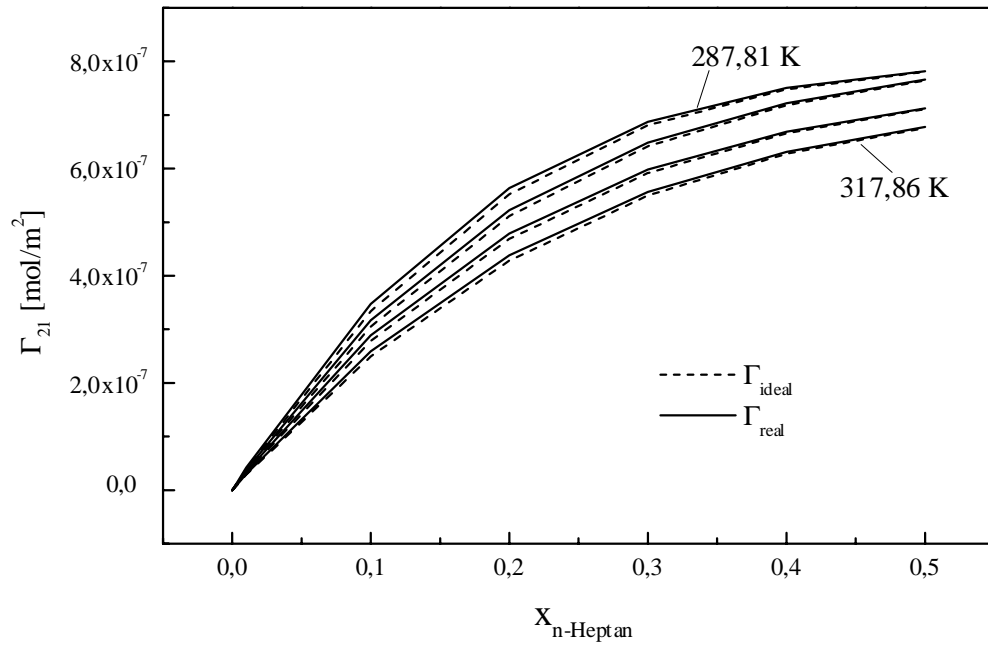


Abb.34 Ideale und reale relative Gibbs-Excesskonzentration des n-Heptan's im binären System Cyclohexan/n-Heptan, bestimmt auf der Grundlage der experimentellen Oberflächenspannung (Pendant drop) und Aktivitätskoeffizienten aus¹³³.

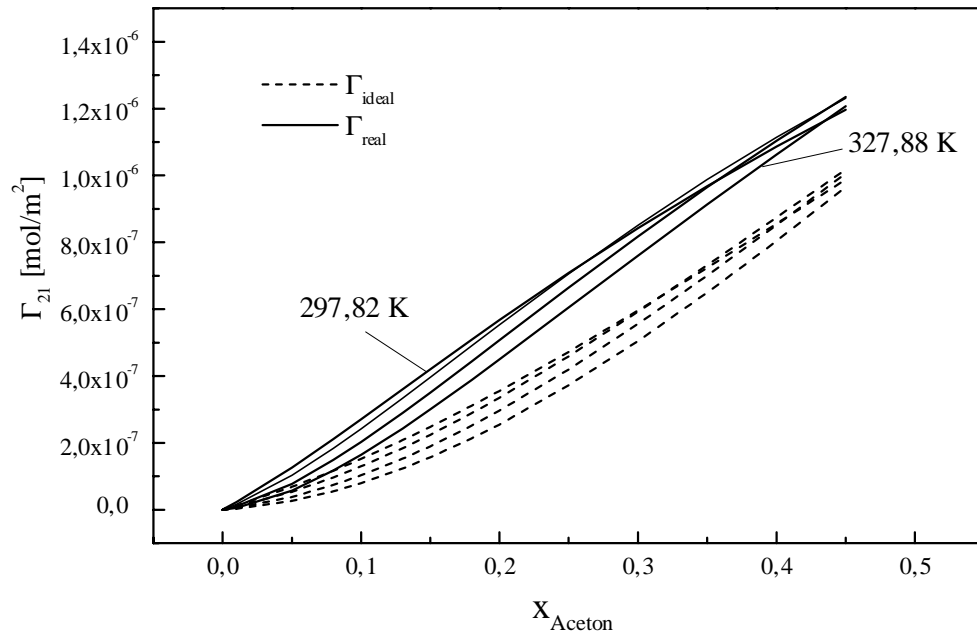


Abb.35 Ideale und reale relative Gibbs-Excesskonzentration des Aceton's im binären System Aceton/Toluol, bestimmt auf der Grundlage der experimentellen Oberflächenspannung (Pendant drop) und Aktivitätskoeffizienten aus¹³³.

Besonders augenscheinlich ist der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten auf die relative Gibbs-Excesskonzentration im binären System Cyclohexan/Aceton. Es bildet sich ein ausgeprägtes Maximum bei niedrigen Aceton-Konzentrationen, was eine starke Anreicherung von Aceton in der Oberfläche bedeutet. Bei höheren Aceton-Konzentrationen beobachtet man dagegen eine Abreicherung im Vergleich zur idealen Gibbs-Excesskonzentration. Ob dieses Verhalten die realen Zustände an der Oberfläche wirklich widerspiegelt, läßt sich experimentell schwer nachprüfen, da eine quantitative Bestimmung der Anreicherung experimentell nur in Ausnahmefällen möglich ist^{78,79,80,81}.

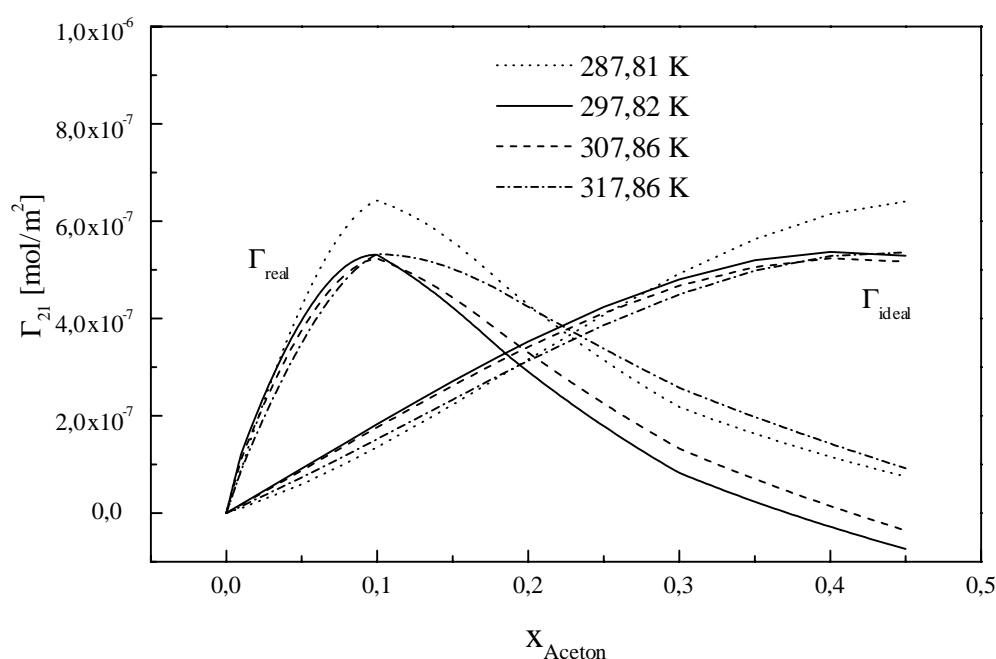


Abb.36 Ideale und reale relative Gibbs-Excesskonzentration des Aceton's im binären System Aceton/Cyclohexan, bestimmt auf der Grundlage der experimentellen Oberflächenspannung (Pendant drop) und Aktivitätskoeffizienten aus¹³³.

Abb.36 verdeutlicht auch einen weiteren Aspekt der Auswertung. Der Fehler im Anstieg der Oberflächenspannung, bedingt durch die Streuung der Meßwerte hat einen großen Einfluß auf die resultierenden Γ_{21} . Aufgrund dessen kommt es in Abb.36 zu Überschneidungen der Kurven und eine Temperaturtrend der Adsorption läßt sich nicht eindeutig festlegen.

3.3.3 Grenzflächenspannungsmessungen in binären Systemen

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse von Grenzflächenspannungsmessungen an 3 binären Mischungen des Typs Selektivlösungsmittel/Alkan mit oberem kritischen Entmischungspunkt vorgestellt. Die Leistungsfähigkeit der Pendant drop Methode bei der Präzisionsmessung von Oberflächenspannungen haben die vorhergehenden Abschnitte unter Beweis gestellt. Die eigentliche Stärke der Methode liegt aber in der Möglichkeit, Grenzflächenspannungen über einen großen Wertebereich genau und ohne empirische Parameter vermessen zu können.

3.3.3.1 Koexistenzdichten

Die Genauigkeit, mit der die Grenzflächenspannung zwischen zwei flüssigen Phasen gemessen werden kann, wird im Besonderen von der Genauigkeit der zugrundeliegenden Dichtedifferenzmessung beeinflusst. Nicht selten wird auf eine direkte Messung verzichtet, und auf Literaturwerte zurückgegriffen. Dies birgt den Fehler einer systematischen Verschiebung der Ergebnisse, da aufgrund unterschiedlicher Reinheit und Vorbehandlung der Proben, nicht dasselbe Stoffsystem vorliegt. In dieser Arbeit erfolgte deshalb die Messung der Dichtedifferenz für jedes untersuchte Flüssig/Flüssig System direkt mit der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Apparatur. Dabei werden die Dichten der beiden Phasen nacheinander bestimmt und daraus dann die Dichtedifferenz berechnet. Die Koexistenzdichten können mit einer Genauigkeit von $\pm 0.0003 \text{ g/cm}^3$ bestimmt werden. *Abb.37* zeigt die gemessenen Koexistenzdichten im binären System n-Decan/DMF.

Da die Dichtedifferenzen zwangsläufig nicht bei genau denselben Temperaturen bestimmt werden können, bei denen die Messungen der Grenzflächenspannung durchgeführt wird, repräsentiert man die Dichtedifferenz durch

$$\Delta\rho = \rho_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0,325} \left[1 + A_\rho \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0,5} + B_\rho \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1,0} + \dots \right] \quad (156)$$

mit ρ_0 , A_ρ , B_ρ und der kritischen Entmischungstemperatur T_c als freie Parameter. Die Wegner-Expansion ermöglicht eine genaue Beschreibung der Dichtedifferenz vom nichtkritischen bis in den kritischen Bereich. Die Wegner-Exponenten und der kritische Exponent $\beta = 0.325$ werden fixiert und

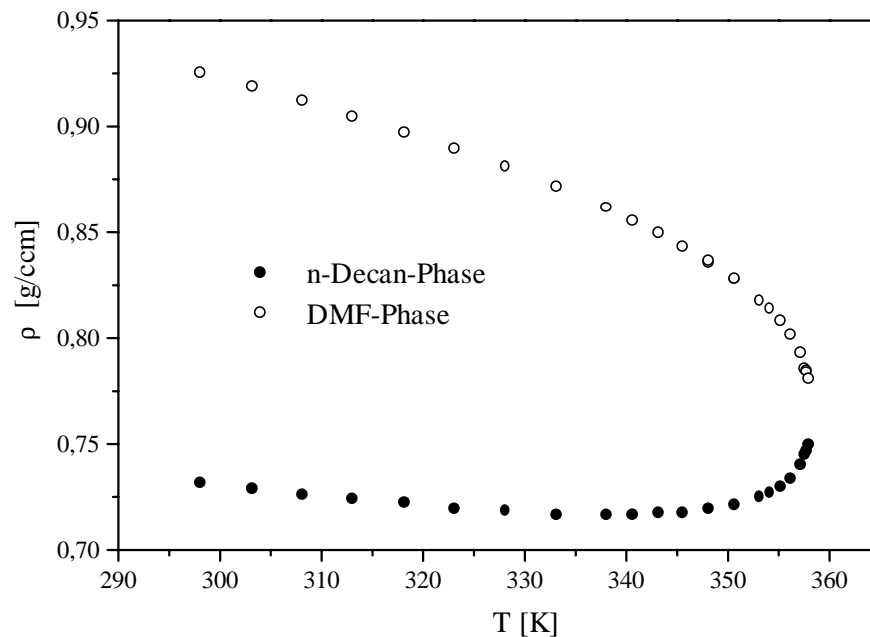


Abb.37 Mittels Auftriebsmethode gemessene Koexistenzdichten im binären System n-Decan/DMF

nach Möglichkeit wird nur ein Wegner-Term ¹³⁴ verwendet.

Die ermittelten Parameter der drei untersuchten binären Systeme sind in Tab.1 zusammengefaßt.

Tab.1 Parameter zur Beschreibung der Dichtedifferenz entsprechend Gleichung (156)

System	ρ_0 [g/cm ³]	A_p	B_p	T_c [K]
n-Heptan/DMF	$0.4713 \pm 0,007$	-0.2873 ± 0.050	0 (fix)	342.698 ± 0.016
n-Heptan/NMP	0.4678 ± 0.034	$+1.958 \pm 0.825$	-4.369 ± 4.550	326.783 ± 0.077
n-Decan/DMF	0.3895 ± 0.003	-0.2470 ± 0.022	0 (fix)	358.083 ± 0.016

Aus der Anpassung an die experimentellen Dichtedifferenzen kann indirekt die Entmischungstemperatur bestimmt werden. Für die kritische Mischung von n-Heptan/DMF mit $x_{\text{Heptan}} = 0.5175$ stimmt die so ermittelte kritische Entmischungstemperatur gut mit der von C. Richter ¹³⁵ direkt zu 342.65 K gemessenen überein. Der in ¹³⁵ beobachtete Wert für das System n-Decan/DMF liegt bei 357.97 K und damit etwas niedriger, als der aus der Dichtemessung berechnete Wert. Für das System n-Heptan/NMP gelang eine hinreichend genaue Wiedergabe der experimentellen Dichtedifferenzen nur mit 2 Wegner-Termen, wodurch größere Fehler in den einzelnen Parametern resultieren.

3.3.3.2 Grenzflächenspannung

In *Abb.38* ist die mit der neuen Pendant-drop-Apparatur gemessene Grenzflächenspannung des Systems n-Heptan/DMF als Funktion der Temperatur im Vergleich zu Messungen mit der Ringmethode¹³⁰ und Tropfenvolumenmethode dargestellt. Die Ergebnisse der Tropfenvolumenmethode und der Pendant-drop-Methode zeigen den gleichen Trend in der Grenzflächenspannung, wobei jedoch die Streuung der Tropfenvolumenmethode größer ist. Zudem erkennt man deutlich, daß die Tropfenvolumenmethode bei den Messungen von Grenzflächenspannungen kleiner 0,25 mN/m versagt. Eine Untersuchung des nahekritischen Bereiches ist damit nicht durchführbar. Die prinzipielle Möglichkeit der Messung der Grenzflächenspannung mittels Ringmethode nach du Nouy wurde in¹³⁰ gezeigt. Jedoch offenbaren sich hier deutlich systematische Abweichungen bei Grenzflächenspannungen unter 2mN/m.

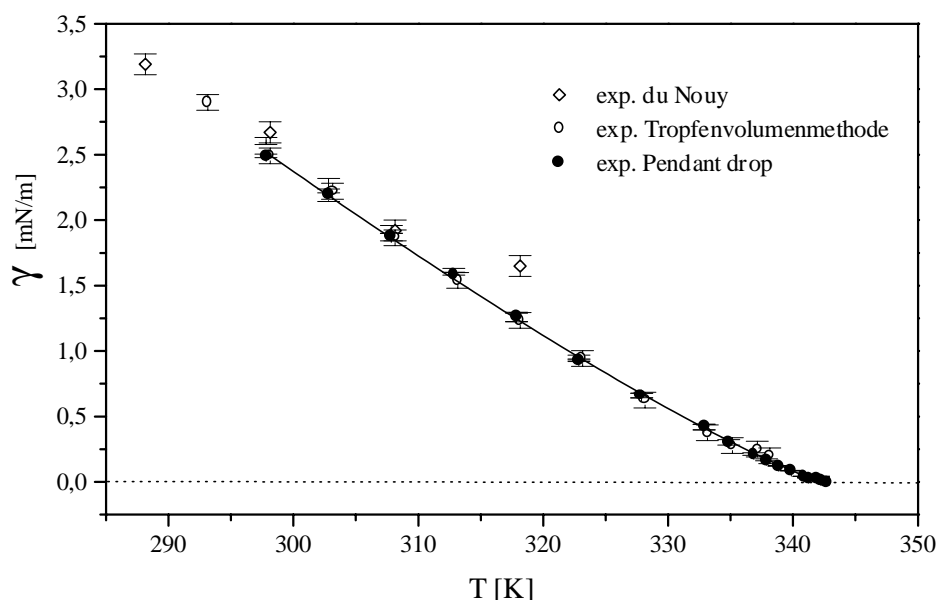


Abb.38 Experimentell mittels Pendant-drop-Methode bestimmte Grenzflächenspannung des Systems n-Heptan/DMF im Vergleich zu Messungen mit Ring- und Tropfenvolumenmethode. Die Linie gibt die Anpassung mit Gleichung (157) wieder.

Analoges kann man in den Systemen n-Heptan/NMP und n-Decan/DMF beobachten. Die gemessenen Grenzflächenspannungen sind als Funktion der Temperatur in *Abb. 39* und *Abb. 40* dargestellt. Auch hier ist der Zufallsfehler der Tropfenvolumenmethode erheblich größer.

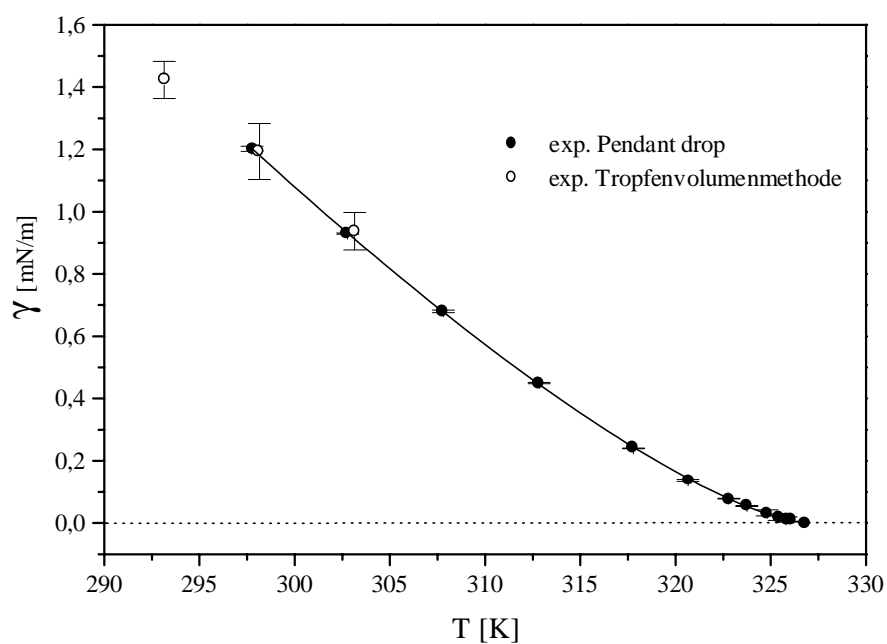


Abb. 39 Experimentell mittels Pendant-drop-Methode bestimmte Grenzflächenspannung des Systems *n*-Heptan/NMP im Vergleich zu Messungen mit der Tropfenvolumenmethode. Die Linie gibt die Anpassung mit Gleichung (157) wieder.

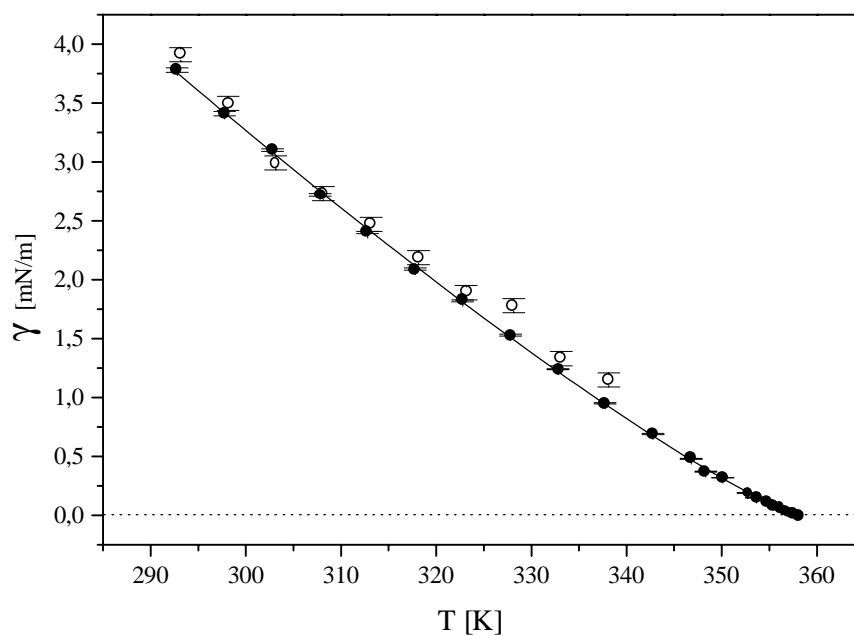


Abb. 40 Experimentell mittels Pendant drop Methode bestimmte Grenzflächenspannung des Systems *n*-Decan/DMF im Vergleich zu Messungen mit der Tropfenvolumenmethode. Die Linie gibt die Anpassung mit Gleichung (157) wieder.

Die gemessenen Grenzflächenspannungen lassen sich über einen großen Temperaturbereich durch den funktionalen Zusammenhang¹²⁴

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\mu \left[1 + A_\gamma \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\Delta + \dots\right] \quad (157)$$

beschreiben. Dabei ist T_c die kritische Entmischungstemperatur, welche auf den aus den Dichtedifferenzmessungen ermittelten Wert fixiert wird. μ stellt den kritischen Exponent der Grenzflächenspannung mit dem theoretische Wert von 1.26 dar. $\Delta = 0.5$ ist der theoretische Wegner-Exponent. Die kritische Amplitude der Grenzflächenspannung γ_0 und die systemspezifischen Konstanten A_γ werden als freie Anpassungsparameter verwendet. Die aus der Anpassung an die gemessenen Grenzflächenspannungen erhaltenen Werte sind für die 3 untersuchten binären Systeme in *Tab.2* dargestellt.

Tab.2 Parameter zur Beschreibung der Grenzflächenspannung entsprechend Gleichung (157) mit fixiertem T_c und $\mu = 1.26$

System	γ_0 [mN/m]	A_γ [mN/m]
n-Heptan/DMF	39.086 ± 0.749	-0.467 ± 0.049
n-Heptan/NMP	19.204 ± 0.548	1.099 ± 0.136
n-Decan/DMF	38.381 ± 0.640	-0.392 ± 0.037

In der Nähe des kritischen Entmischungspunktes sollte die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung allein durch den kritischen Term in (157) mit $A_\gamma = 0$ repräsentiert werden. Zur Untersuchung der Gültigkeit dieses Potenzgesetzes wird es mit γ_0 und μ als freie Parameter an eine steigende Anzahl von Meßwerten ausgehend vom kritischen Punkt angepaßt. Die Ergebnisse sind in *Tab.3* dargestellt. Das binäre System n-Decan/DMF läßt sich im nahekritischen Bereich durch das kritische Potenzgesetz mit dem theoretischen Exponenten $\mu = 1.26$ beschreiben. Beim System n-Heptan/NMP ist der kritische Exponent systematisch nach oben verschoben und im System n-Heptan/DMF zeigen sich systematische Abweichungen im kritischen Exponenten μ und der kritischen Amplitude γ_0 .

Eine detaillierte Untersuchung der Ausdehnung des kritischen Bereiches erfordert mehr Meßpunkte, jedoch demonstrieren die gemachten Messungen in der Nähe der kritischen Entmischungspunkte der drei binären Systeme die Leistungsfähigkeit der Pendant drop Apparatur.

Tab.3 Parameter zur Beschreibung der Grenzflächenspannung entsprechend Gleichung (157) mit fixiertem $A_\gamma = 0$ und T_c , sowie γ_0 und μ als freien Parametern. N ist die Anzahl, der zum Fit verwendeten Meßpunkte aus dem Temperaturintervall $(T_c - T_{\min})$

n-Decan/DMF			
N	$(T_c - T_{\min})$ [K]	μ	γ_0 [mN/m]
5	2.460	1.265 ± 0.08	39.19 ± 17.09
6	2.773	1.257 ± 0.06	37.56 ± 11.32
7	3.328	1.260 ± 0.04	38.12 ± 7.65
8	4.432	1.256 ± 0.02	37.37 ± 4.17
9	5.313	1.264 ± 0.01	38.80 ± 2.91
n-Heptan/DMF			
N	$(T_c - T_{\min})$ [K]	μ	γ_0 [mN/m]
5	2.828	1.297 ± 0.12	41.74 ± 24.33
6	3.818	1.317 ± 0.06	45.81 ± 14.00
7	4.818	1.330 ± 0.04	49.23 ± 9.28
8	5.838	1.310 ± 0.03	44.22 ± 5.82
9	7.828	1.264 ± 0.02	36.13 ± 3.45
n-Heptan/NMP			
N	$(T_c - T_{\min})$ [K]	μ	γ_0 [mN/m]
5	3.009	1.280 ± 0.03	22.09 ± 3.85
6	3.964	1.288 ± 0.02	22.99 ± 2.34
7	6.109	1.285 ± 0.01	22.69 ± 1.06

3.3.4 Grenzflächenspannung und Dichte im Entmischungsgebiet des ternären Systems n-Heptan/Toluol/DMF

Ausgehend von dem binären Randsystem n-Heptan/DMF wurde die Grenzflächenspannung einer Anzahl von ternärer Mischungen mit steigender Toluolkonzentration entlang einer kritischen Entmischungslinie in der ternären Mischungslücke des Systems n-Heptan/Toluol/DMF untersucht. Die Lage der Mischungen im ternären System ist aus *Abb.41* ersichtlich.

Für die Berechnung der Grenzflächenspannung ist wieder die Kenntnis der Dichtedifferenz zwischen den koexistierenden Phasen bei der entsprechenden Temperatur nötig. Hier zeigt sich der Vorteil, der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Apparatur zur Messung der Dichtedifferenz nach dem Archimedischen Prinzip. Von einer einmal eingewogene Probe können die Flüssigdichten der koexistierenden Phasen direkt bis zum kritischen Entmischungspunkt mit annähernder Genauigkeit vermessen werden (siehe *Abb.42*). Dabei ist im Gegensatz zur Densimetrie garantiert, daß sich die Probe in ihrer Zusammensetzung nicht verändert.

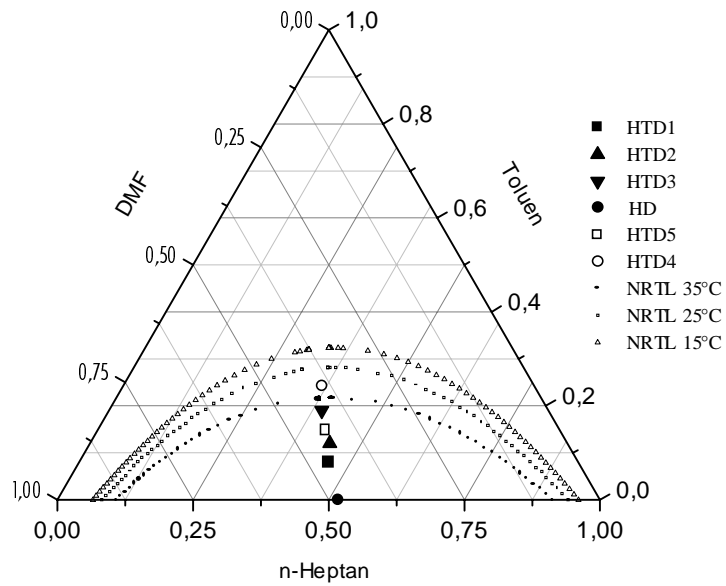


Abb.41 Untersuchte ternäre Mischungen im Entmischungsbereich des ternären Systems *n*-Heptan/Toluene/DMF. Von den Proben, die mit gefüllten Symbolen gekennzeichnet sind, wurden Grenzflächenspannungsmessungen durchgeführt. Zur Orientierung sind die NRTL-Binodalkurven¹³² bei 3 verschiedenen Temperaturen eingezeichnet

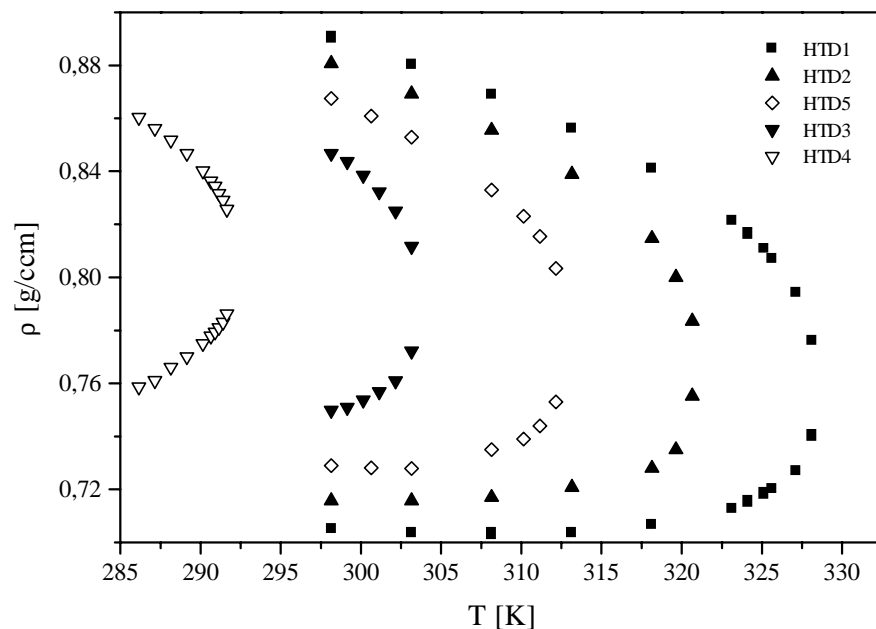


Abb.42 Mittels Auftriebsmethode bestimmte Koexistenzdichten verschiedener Mischungen im ternären System *n*-Heptan/Toluene/DMF

Aus der Messung der Koexistenzdichten gewinnt man die Dichtedifferenzen zwischen den flüssigen Phasen, deren Verlauf sich analog zu den binären Systemen mit Gleichung (156) beschreiben lässt. Dabei werden wieder der kritische Exponent der Dichtedifferenz $\beta = 0.325$ und die Wegner-Exponenten fixiert und sowohl die kritische Entmischungstemperatur als auch die Amplituden als freie Anpassungsparameter zugelassen. Eine gute Wiedergabe der experimentellen Dichtedifferenzen ist im untersuchten Temperaturbereich mit nur einem Wegner Term möglich. Die ermittelten Parameter sind in *Tab.4* zusammengestellt.

Tab.4 Parameter zur Beschreibung der Dichtedifferenz im System n-Heptan/Toluol/DMF entsprechend Gleichung (156) mit $\beta = 0.325$ und $\Delta = 0.5$

Mischung	ρ_0 [g/cm ³]	A_ρ	B_ρ	T_c [K]
HTD1	0.427 ± 0.003	0.173 ± 0.022	0 (fix)	328.309 ± 0.022
HTD2	0.420 ± 0.004	0.266 ± 0.044		320.731 ± 0.008
HTD5	0.417 ± 0.009	0.439 ± 0.103		312.642 ± 0.052
HTD3	0.391 ± 0.011	0.534 ± 0.214		303.425 ± 0.028
HTD4	0.284 ± 0.006	-1.842 ± 0.190		292.191 ± 0.031

Die aus der Anpassung an die experimentellen Dichtedifferenzen gewonnenen kritischen Entmischungstemperaturen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von O.Müller¹³⁶ visuell mittels He/Ne-Laser bestimmten Werten entlang der kritischen Entmischungslinie, wie aus *Abb.43* erkennbar ist. Die so ermittelten kritischen Entmischungstemperaturen dienen als Bezugspunkt bei der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung in der ternären Mischungslücke entsprechend Gleichung (157) (siehe *Abb.44*). Die ermittelten Parameter für die 3 untersuchten ternären Mischungen sind in *Tab.5* dargestellt.

Tab.5 Parameter zur Beschreibung der Grenzflächenspannung im ternären Entmischungsgebiet entsprechend Gleichung (157) mit fixiertem T_c und $\mu = 1.26$

System	γ_0 [mN/m]	A_γ [mN/m]
HTD1	26.332 ± 1.225	0.405 ± 0.186
HTD2	19.022 ± 0.696	0.919 ± 0.184
HTD3	13.367 ± 1.949	3.761 ± 1.662

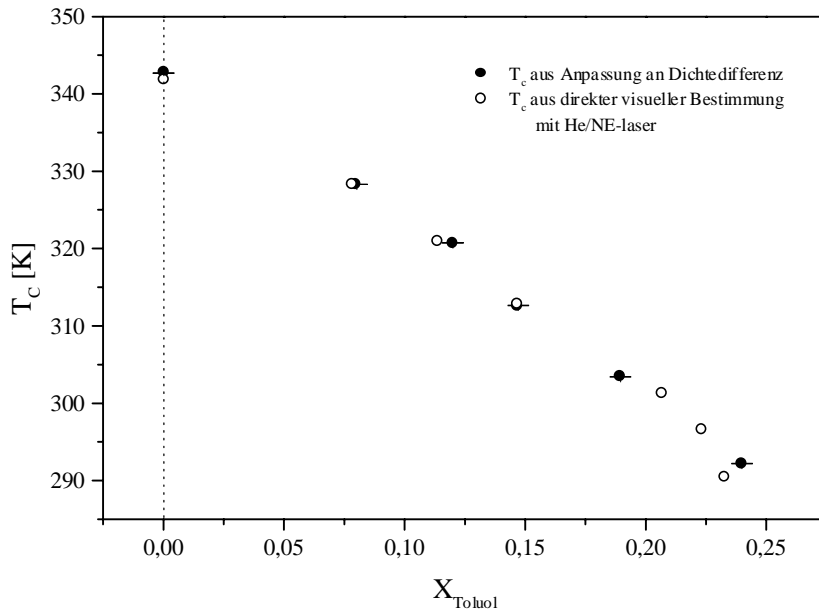


Abb.43 Kritische Entmischungstemperatur T_c in der Mischungslücke des ternären Systems *n*-Heptan/Toluol/DMF in Abhängigkeit vom Toluol-Molenbruch. Vergleich der indirekt mittels Dichtedifferenzmessung bestimmten Temperaturen mit direkten visuell bestimmten Entmischungstemperaturen (He/Ne-Laser)

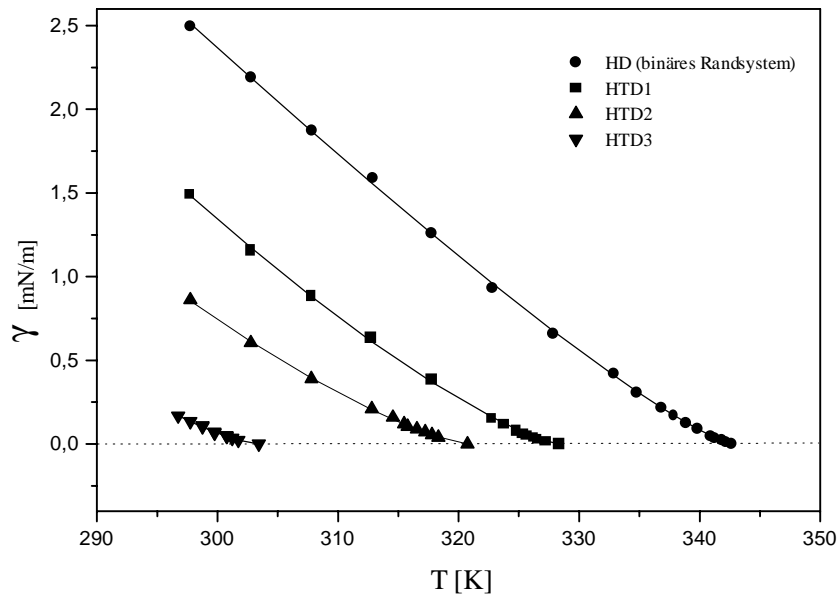


Abb.44 Experimentell mittels Pendant-drop-Methode bestimmte Grenzflächenspannung im ternären Entmischungsgebiet des Systems *n*-Heptan/Toluol/DMF für Mischungen entlang der kritischen Linie mit steigenden Toluolkonzentrationen ($HD(x_{\text{Toluol}}=0)$, $HTD1(x_{\text{Toluol}}=0,0802)$, $HTD2(x_{\text{Toluol}}=0,1200)$, $HTD3(x_{\text{Toluol}}=0,1895)$). Die Linien geben die Anpassungen mit Gleichung (157) wieder.

Mit zunehmender Toluenkonzentration verzeichnet man einen schwächeren Temperaturanstieg der Grenzflächenspannung, was sich in den absinkenden γ_0 -Werten äußert, sowie eine Zunahme des ersten Wegner-Koeffizienten A_γ . Zudem sind die kritischen Exponenten μ , welche aus einer freien Anpassung von μ und γ_0 bestimmt wurden, größer als im binären Randsystem n-Heptan/DMF. Eine gesicherte quantitative Aussage über die Abhängigkeit von der Konzentration der dritten Komponente kann aber aufgrund der zu geringen Datenmenge und daraus resultierenden zu großen statistischen Unsicherheit nicht getroffen werden. Das sollte das Ziel weiterer Untersuchungen sein.

4 Modellierung und Vorhersage von Grenzflächeneigenschaften

4.1 Reine Simple Fluide

4.1.1 Grenzflächeneigenschaften simpler Fluide – Einfluß der attraktiven Wechselwirkungen

Die Dichtefunktionaltheorie eröffnet neue Möglichkeiten die Grenzflächenstruktur und –eigenschaften wie die Oberflächenspannung oder optische Eigenschaften reiner Fluide und ihrer Mischungen zu beschreiben und vorherzusagen^{146,147,148,149}.

Zur Darstellung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen in einfachen Flüssigkeiten eignet sich das Lennard-Jones Potential. Da sowohl den Bulkeigenschaften als auch den Grenzflächeneigenschaften dieselben Wechselwirkungskräfte zugrunde liegen, sollte ein Satz von Potentialparametern genügen, beide Phänomene richtig vorherzusagen, wenn das Modell physikalisch richtig ist. Bisherige Untersuchungen^{146,147} haben gezeigt, daß die Vorhersagegüte stark von der Wahl der Potentialparameter abhängt. Verwendet man zur Beschreibung der attraktiven Wechselwirkungen die Mean Field Approximation, ist eine gleichzeitige richtige Beschreibung von Bulk- und Grenzflächeneigenschaften mit denselben Potentialparametern nicht möglich. Paßt man die Potentialparameter für eine gute Beschreibung der Flüssigdichte an experimentelle Dichten an, so bekommt man eine eher schlechte Beschreibung des Dampfdruckes, wie *Abb.45* am Beispiel von Stickstoff zeigt. Bei einer Anpassung an experimentelle Dampfdrücke sind die berechneten Dichten zu niedrig (siehe *Abb.46*).

Diese Fehler in der Berechnung des Phasengleichgewichts wirken sich natürlich auch auf die Vorhersage der Grenzflächeneigenschaften aus. So können berechnete Oberflächenspannungen nicht direkt mit Ergebnissen aus Computersimulationen, wie Molecular Dynamics Simulationen, verglichen werden. Ein direkter Vergleich mit experimentellen Oberflächenspannungen ist nicht möglich, da aus der Dichtefunktionaltheorie einer planaren Grenzfläche die Oberflächenspannung eines inneren Dichteprofiles berechnet wird. Kapillarwellenbeiträge größerer Längenskalen werden dabei vernachlässigt. Um dieses Problem zu überwinden, muß man zum Einen die Mean Field Approximation verlassen, um eine korrekte Beschreibung des Phasengleichgewichtes zu erhalten. Dies ermöglicht dann den Vergleich mit Computersimulationen. Zum Anderen müssen für den Vergleich mit experimentellen Daten Kapillarwellenbeiträge bei der Berechnung der Oberflächenspannung berücksichtigt werden. Der in dieser Arbeit vorgeschlagene Störungsansatz (siehe Abschnitt 2.2.5.3) führt zu einer besseren Beschreibung des Systems als ganzem.

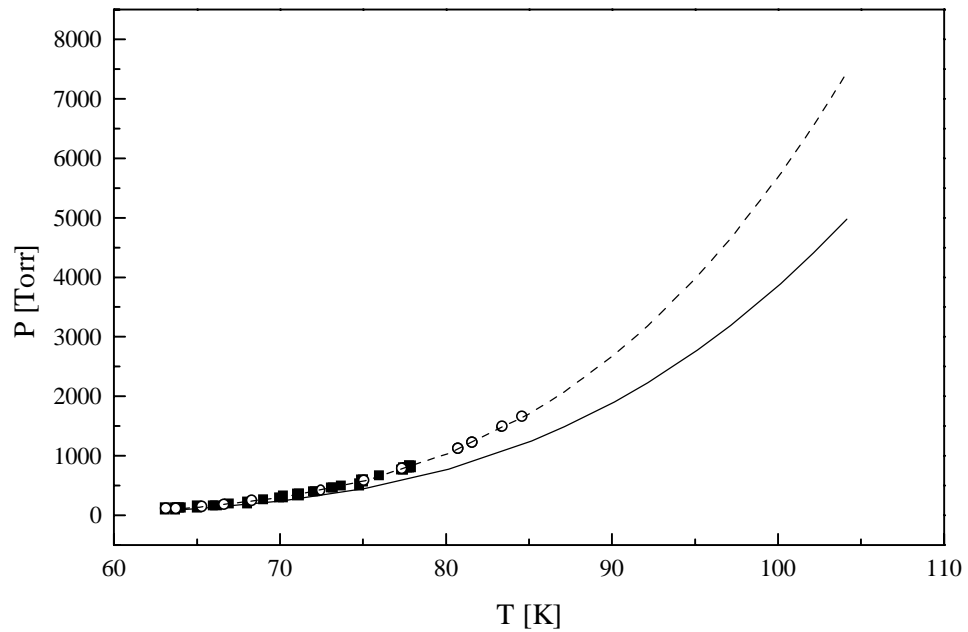


Abb.45 Vergleich des in der Mean Field Näherung berechneten Dampfdruckes von Stickstoff mit experimentellen Werten (Quadrate¹³⁷, Kreise¹³⁸). Die Lennard Jones Parameter wurden dabei an experimentelle Flüssigdichten (durchgezogene Linie) oder experimentelle Dampfdrücke (gestrichelte Linie) angepaßt.

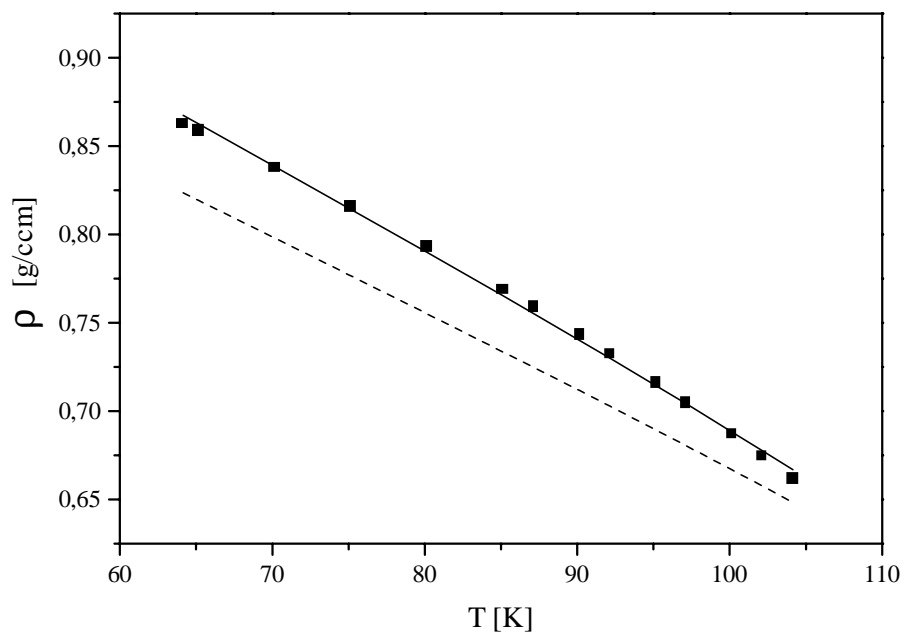


Abb.46 Vergleich des in der Mean Field Näherung berechneten Flüssigdichte von Stickstoff mit experimentellen Werten (Quadrate^{139,140}). Die Lennard Jones Parameter wurden dabei an experimentelle Flüssigdichten (durchgezogene Linie) oder experimentelle Dampfdrücke (gestrichelte Linie) angepaßt.

Abb.47 zeigt die mit dem neuen Störungsansatz berechneten Gleichgewichtsdichten des Lennard-Jones Systems. Alle Größen sind im Folgenden in reduzierten Einheiten angegeben, die Temperatur zu $T^* = kT/\varepsilon$, die Dichte zu $\rho^* = \rho\sigma^3$, der Druck zu $p^* = p\sigma^3/\varepsilon$ und die Oberflächenspannung zu $\gamma^* = \gamma\sigma^2/\varepsilon$ sowie Abstände in z-Richtung zu $z^* = z/\sigma$. Zur Demonstration der Verbesserung, die mit dem neuen Störungsansatz im Vergleich zur Mean Field Approximation erzielt wird, sind die Mean Field Ergebnisse mit WCA- und Barker-Henderson (BH) Potentialaufspaltung sowie Computersimulationsergebnisse mit eingezeichnet. Die Simulationsergebnisse stammen aus MD Simulationen der Flüssig-Dampf Grenzfläche des LJ-Fluids ¹⁴¹, direkten Grenzflächensimulationen von Lotfi et al. ¹⁴² und aus NpT+Testteilchen-Simulationen von Lotfi et al. ¹⁴³ zusammen mit Ergebnissen einer MD-basierten Zustandsgleichung von Mecke et al. ¹⁴⁴. Es ist deutlich zu sehen, daß sowohl das BH-MF Phasengleichgewicht mit $T_c^* = 1.10$ als auch das WCA-MF Phasengleichgewicht mit $T_c^* = 1.24$ von den Simulationsergebnissen abweichen. Der neue Ansatz stimmt dagegen gut mit den Simulationsergebnissen überein und weicht nur bei höheren Temperaturen leicht, in einer auch von Tang und Lu ¹⁴⁵ beobachteten Weise, von den Simulationsdaten ab. Die Temperaturabhängigkeit der Flüssigdichte ist ähnlich der von Sokolowski et al. ⁵⁰, wobei die Dampfdichten etwas höher sind.

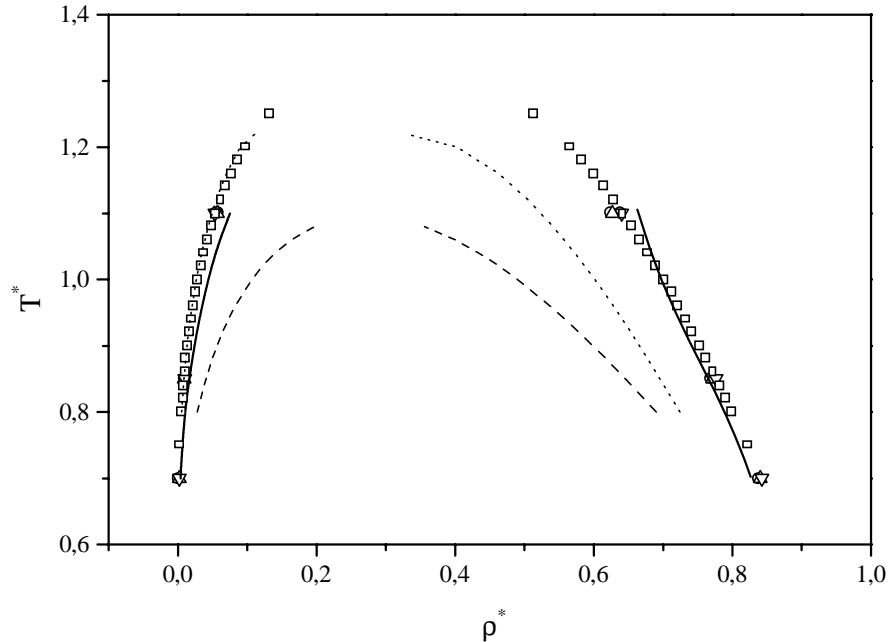


Abb.47 Phasendiagramm des LJ-Fluids. Vergleich des neuen Störungsansatzes (durchgezogene Linie) mit BH-MF (gestrichelte Linie), WCA-MF (gepunktete Linie) Berechnungen, MD-EOS (offene Quadrate), direkten Simulationen von Lotfi et al. (Dreiecke), NpT+Testteilchen Simulationen von Lotfi et al. (umgekehrte Dreiecke) und MD Simulationen der Flüssig-Dampf Grenzfläche (offene Kreise)

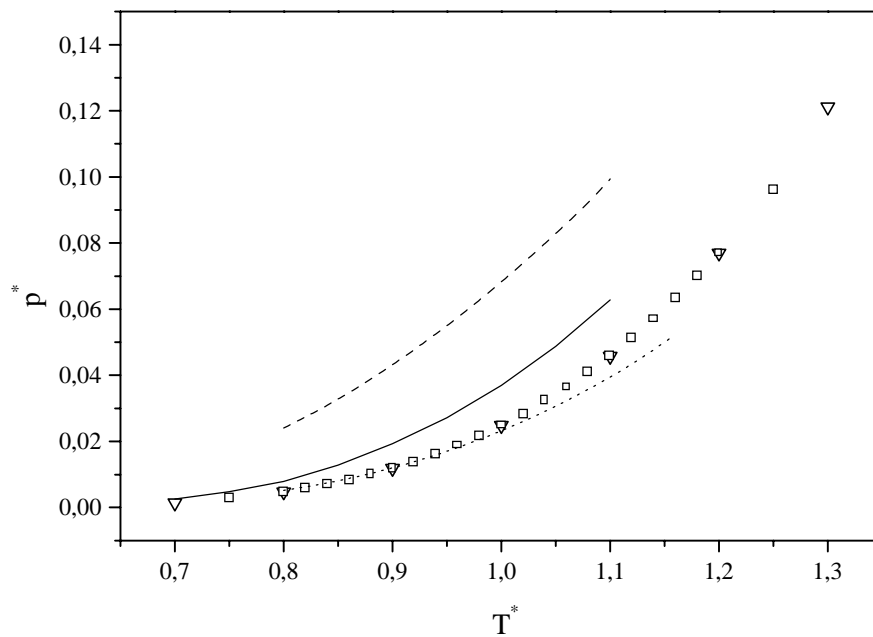


Abb.48 Reduzierter Dampfdruck des LJ-Fluids. Die Bezeichnung der Daten ist analog zu Abb.47.

Der zugehörige Dampfdruck ist in Abb.48 dargestellt. Die Abweichungen des neuen Ansatzes zu den Simulationsdaten sind hier größer, was zu großen Teilen an der Verwendung der Percus-Yevick Kompressibilitätsgleichung für das Referenzsystem liegt. Der BH-MF Dampfdruck weicht demgegenüber noch stärker von den Simulationsdaten ab, wohingegen der WCA-MF Dampfdruck am besten mit den Simulationsergebnissen übereinstimmt.

Das berechnete Phasengleichgewicht stellt jetzt die Randwerte der Dichten der inhomogenen Grenzschicht zur Verfügung sowie die Gleichgewichtswerte des chemischen Potentials μ . Die aus der iterativen Lösung von Gleichung (89) mit einem $r_v = 0.8$ gewonnenen Dichteprofile sind für den Temperaturbereich $0.75 \leq T^* \leq 1.1$ in Abb.49 aufgezeigt. Mit steigender Temperatur sinkt die Flüssigdichte bei gleichzeitigem Anstieg der Dampfdichte ab und die Grenzschichtdicke wächst. Da die Berechnungen in der LDA-Approximation durchgeführt wurden, zeigt die Grenzschicht keine ausgeprägte Strukturierung. Jedoch kann der neue Ansatz leicht auf die SDA Approximation erweitert werden. Dies hätte jedoch einen größeren numerischen Aufwand zur Folge, würde sich aber, wie LDA-MF und SDA-MF Berechnungen demonstrieren, nicht auf die berechnete Oberflächenspannung auswirken. Demgegenüber übt die Strukturierung der Grenzfläche einen Einfluß auf die optischen Eigenschaften aus. Darauf wird in Abschnitt 4.1.2 näher eingegangen. Abb.50 zeigt die Temperaturabhängigkeit der aus den Dichteprofilen berechneten reduzierten Oberflächenspannungen im Vergleich zu Molecular Dynamics Simulationen der Oberfläche eines LJ-Fluids ¹⁴¹.

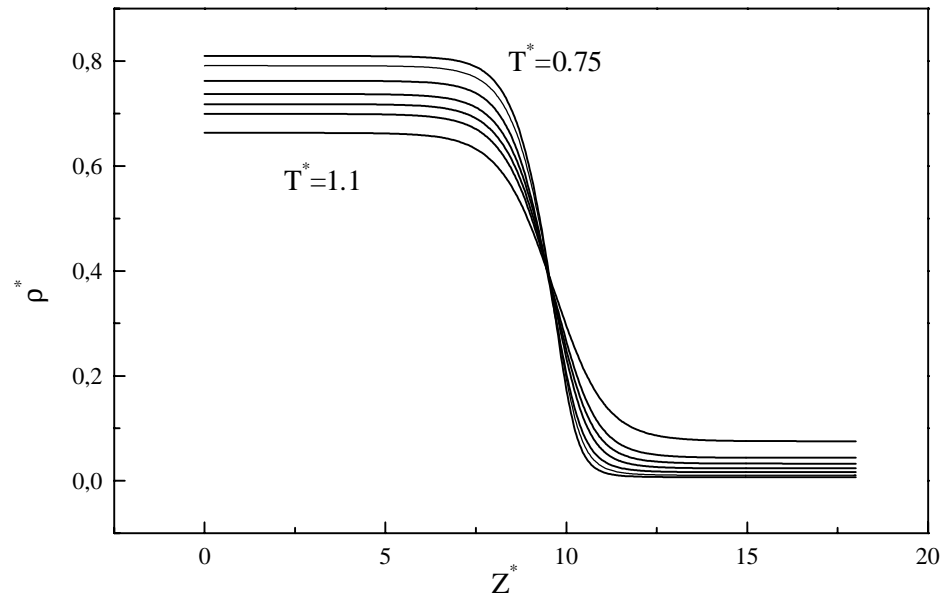


Abb.49 Dichteprofile des LDA-PT Ansatzes als Funktion der reduzierten Temperatur, berechnet mit einem LJ-cut-off von $r_c = 4.8\sigma$ und einem $r_v = 0.8\sigma$.

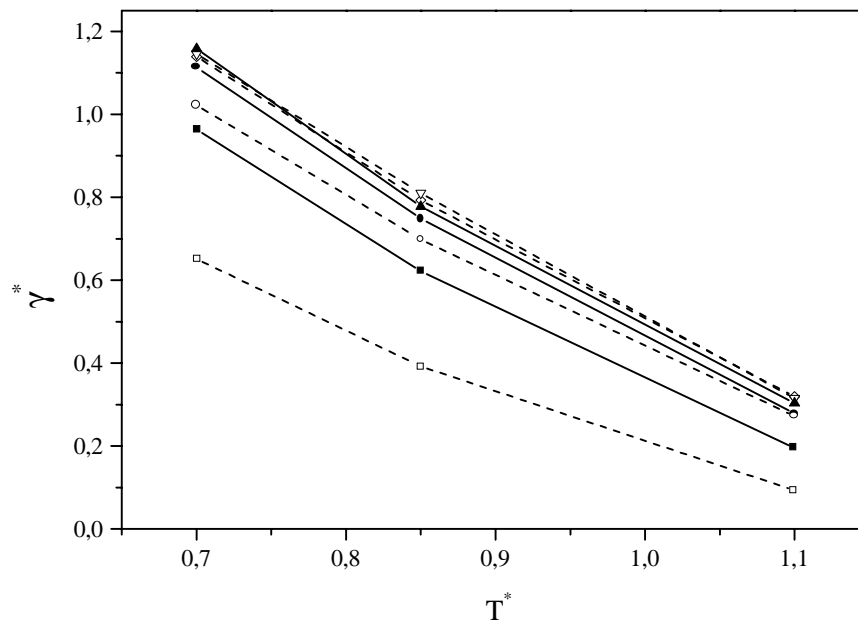


Abb.50 Vorhersage der Oberflächenspannung des LJ-Fluids als Funktion der reduzierten Temperatur in Abhängigkeit vom LJ-cut-off. LDA-PT Ergebnisse bei $r_c = 3.0\sigma$ (ausgefüllte Quadrate), $r_c = 4.8\sigma$ (ausgefüllte Kreise) und $r_c = 7.0\sigma$ (ausgefüllte Dreiecke) sind im Vergleich zu MD Simulationen mit $r_c = 2.5\sigma$ (offene Quadrate), $r_c = 5.0\sigma$ (offene Kreise) und tail-korrigierten Werten mit $r_c = 5.0\sigma$ (offene Diamanten), $r_c = 6.5\sigma$ (offene Dreiecke) dargestellt.

Mit steigendem r_c erhöht sich die Oberflächenspannung und tendiert zu einem Grenzwert, analog dem Verhalten von γ^* aus den MD Simulationen, wo die tail-korrigierten Werte mit $r_c = 5.0\sigma$ und $r_c = 6.5\sigma$ ebenfalls gegen einen Grenzwert laufen. Leichte Abweichungen der LDA-PT Ergebnisse von den Simulationsdaten zeigen sich im mittleren Temperaturbereich. Die γ^* sind dort etwas niedriger. Das erstaunliche Ergebnis ist jedoch, dass die berechneten Oberflächenspannungen erstmals mit MD Simulationsergebnissen übereinstimmen und sich auf dieser Basis ausgehend von Phasengleichgewichtsinformationen Grenzflächeneigenschaften einfacher Flüssigkeiten voraussagen lassen.

Zum Test wurden die Oberflächenspannungen einer Reihe von einfachen Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur berechnet. Ausgehend von den Erfahrungen aus bisherigen Arbeiten^{146,147,148,149} wurden die LJ-Parameter ϵ und σ nur an experimentelle Flüssigdichten im Temperaturbereich $0.7 < T^* < 1.0$ angepasst. Die erhaltenen Potentialparameter sind für Ar, Kr, N₂ und CO in Tab.6 im Vergleich zu Werten aus der Dichteanpassung von WCA-MF Berechnungen und aus den 2. Virialkoeffizienten³ angegeben.

Tab.6 Molekulare Potentialparameter ϵ/k und σ für die WCA-MF und LDA-PT Approximation aus der Anpassung an experimentelle Flüssigdichten im Vergleich zu Parametern aus den 2. Virialkoeffizienten³

Substanz	WCA-MF		LDA-PT		2. Virialkoeffizient	
	ϵ/k [K]	σ [Å]	ϵ/k [K]	σ [Å]	ϵ/k [K]	σ [Å]
Ar	128.042	3.331	119.304	3.392	119.8	3.405
N ₂	105.119	3.514	98.227	3.577	95.05	3.698
Kr	171.227	3.529	164.817	3.618	171	3.60
CO	118.283	3.566	105.561	3.610	100.2	3.763

Die berechneten Flüssigdichten der vier Substanzen sind in Abb.51 und Abb.52 mit den entsprechenden Experimentaldaten dargestellt und zeigen eine gute Übereinstimmung im betrachteten Temperaturbereich.

Auf den folgenden Seiten sind in Abb.53 bis Abb.56 die Ergebnisse der Oberflächenspannungsberechnungen für die vier Flüssigkeiten abgebildet. In allen Fällen weichen die Mean Field Berechnungen von den experimentellen Daten nach oben ab. Die Differenz vergrößert sich mit steigender Temperatur. Die LDA-PT Oberflächenspannungen sind ebenfalls größer als die Experimentalwerte. Die Differenz zu den Experimentalwerten verringert sich jedoch mit steigender Temperatur, analog zu den MD Simulationen¹⁴¹. Die zu hohen Oberflächenspannungen können zum Teil aus der Vernachlässigung von Dreikörperwechselwirkungen resultieren, ein Hauptgrund liegt aber in der fehlenden Einbeziehung der Kapillarwelleneffekte.

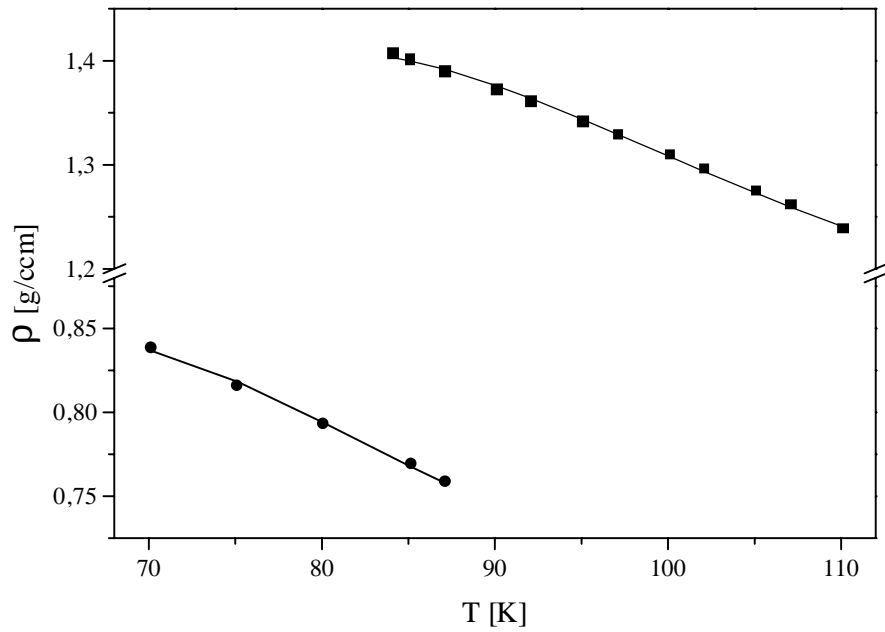


Abb.51 Vergleich der LDA-PT berechneten Flüssigdichten von Stickstoff und Argon mit experimentellen Werten. (Kreise: exp. Werte Stickstoff¹⁴⁰, Quadrate: exp. Werte Argon¹³⁹).

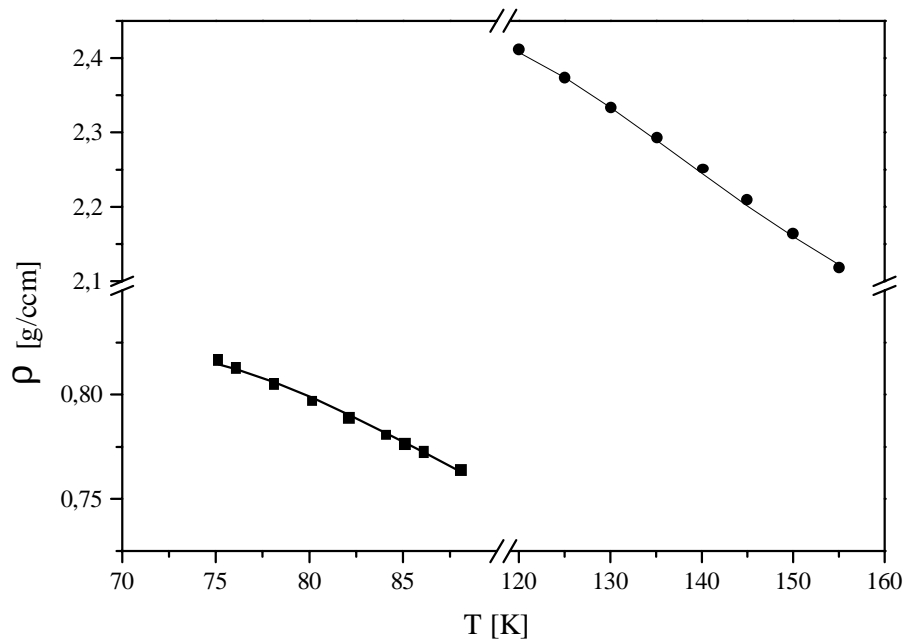


Abb.52 Vergleich der LDA-PT berechneten Flüssigdichten von Krypton und CO mit experimentellen Werten. (Kreise: exp. Werte Krypton¹³⁹, Quadrate: exp. Werte CO¹³⁹).

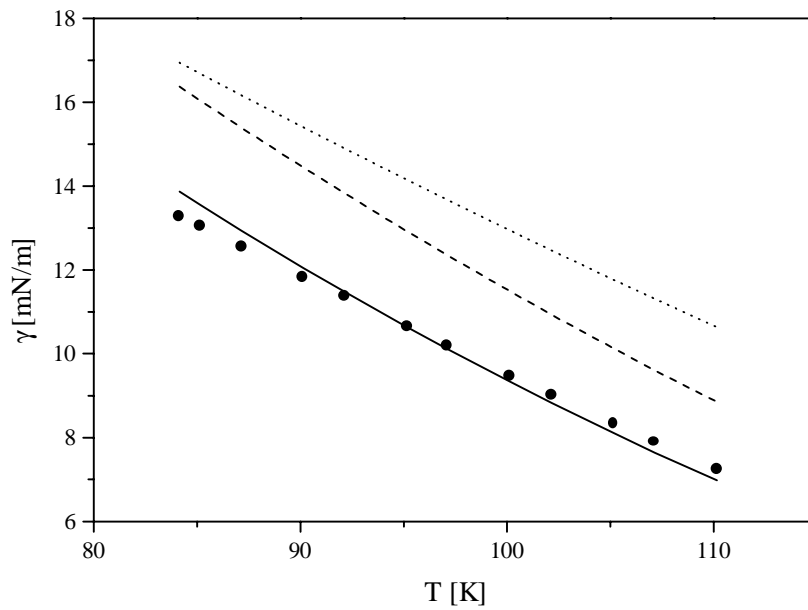


Abb.53 Mittels LDA-PT Approximation berechnete Oberflächenspannung von Argon im Vergleich mit experimentellen Werten^{150,151} (Kreise), WCA-MF Berechnungen (gepunktete Linie). Die gestrichelte Linie stellt die Ergebnisse ohne Kapillarwellenbeiträge dar und die durchgezogene Linie die erhaltene Oberflächenspannung mit Kapillarwellenbeiträgen.

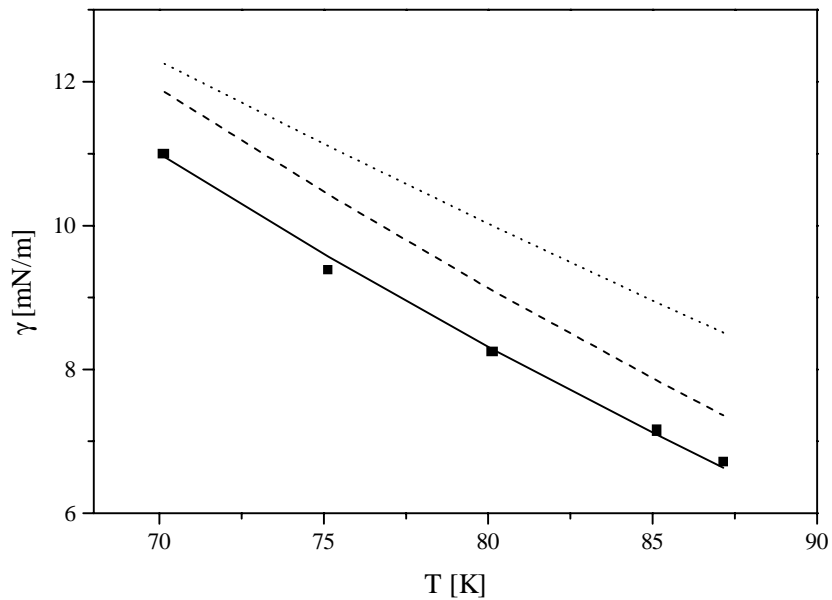


Abb.54 Mittels LDA-PT Approximation berechnete Oberflächenspannung von Stickstoff im Vergleich mit experimentellen Werten¹⁵⁰ (Quadrate), WCA-MF Berechnungen (gepunktete Linie). Die gestrichelte Linie stellt die Ergebnisse ohne Kapillarwellenbeiträge dar und die durchgezogene Linie die erhaltene Oberflächenspannung mit Kapillarwellenbeiträgen.

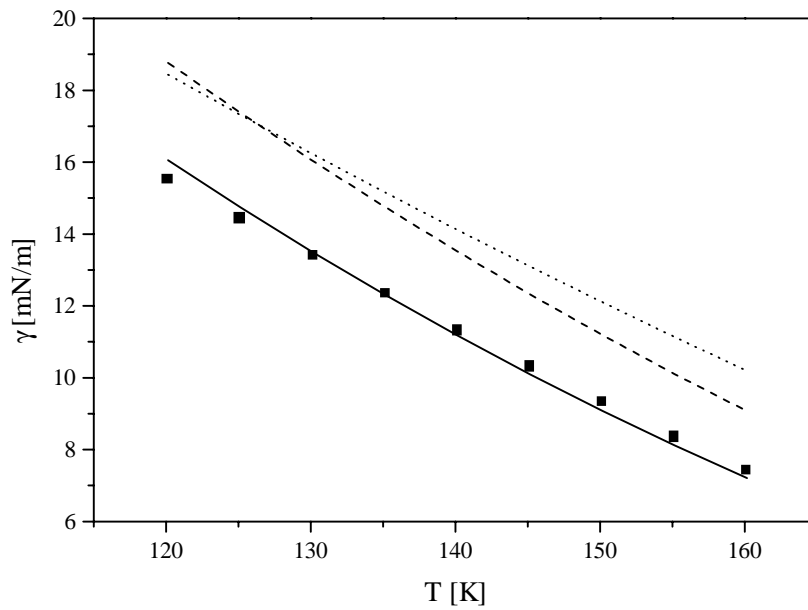


Abb.55 Mittels LDA-PT Approximation berechnete Oberflächenspannung von Krypton im Vergleich mit experimentellen Werten ^{151,152} (Quadrate), WCA-MF Berechnungen (gepunktete Linie). Die gestrichelte Linie stellt die Ergebnisse ohne Kapillarwellenbeiträge dar und die durchgezogene Linie die erhaltene Oberflächenspannung mit Kapillarwellenbeiträgen.

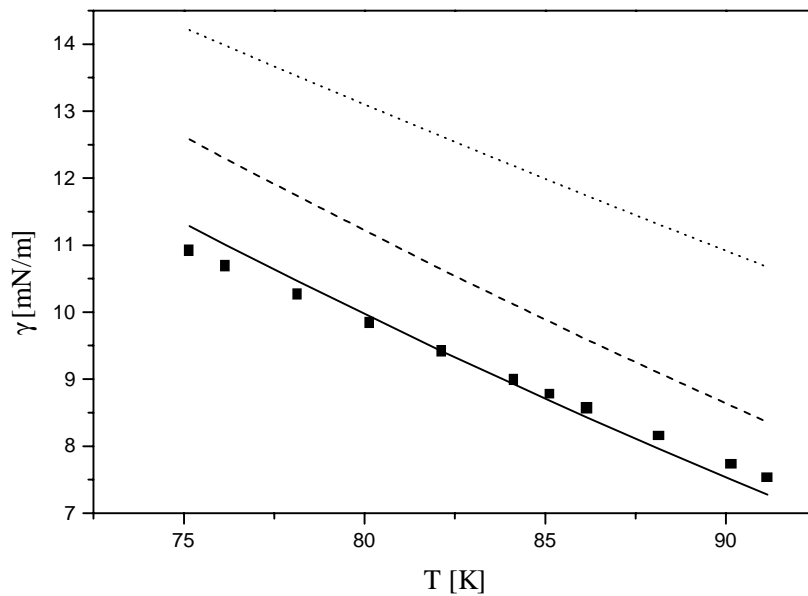


Abb.56 Mittels LDA-PT Approximation berechnete Oberflächenspannung von CO im Vergleich mit experimentellen Werten ¹⁵⁰ (Quadrate), WCA-MF Berechnungen (gepunktete Linie). Die gestrichelte Linie stellt die Ergebnisse ohne Kapillarwellenbeiträge dar und die durchgezogene Linie die erhaltene Oberflächenspannung mit Kapillarwellenbeiträgen.

Betrachtet man die Flüssigkeitsoberfläche, die man aus einer MD Simulation erhält, so fällt die starke stochastische Strukturierung auf. Mit Vergrößerung der Grenzfläche um den Faktor 5 verstärkt sich die Strukturierung. Ein anschauliches Bild einer Flüssig-Dampf-Grenzfläche gibt *Abb. 57*, das einen Schnappschuß aus einer MD-Simulation der Flüssig-Dampf-Grenzfläche eines LJ-Fluids darstellt.

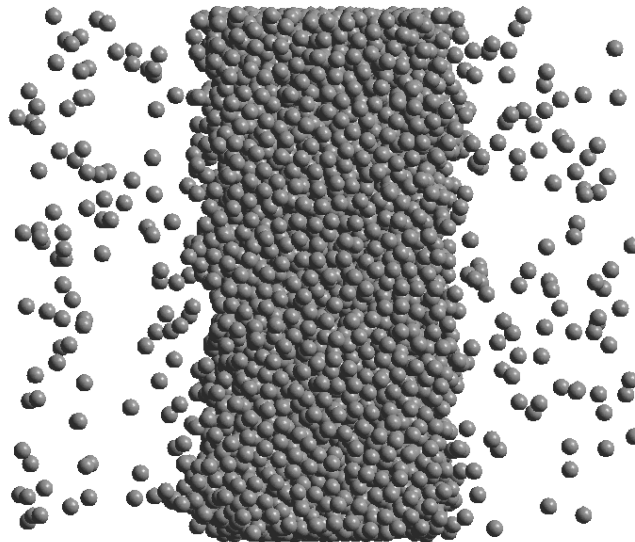


Abb. 57 Molecular Dynamics Simulation der Flüssig-Dampf-Grenzfläche des LJ-Fluids. Schnappschuß der Teilchenverteilung in der Mischung Argon Methan bei $T=115.77\text{ K}$ und $x_{\text{Ar}} = 0.15028$ ¹⁵³.

Die MD Simulationen, als auch die Dichtefunktionalrechnungen sind auf eine bestimmte molekulare Dimension beschränkt. Kapillarwellenbeiträge, welche größere Wellenlängen als die Simulationsboxdimension besitzen, werden nicht erfaßt. Ebenso führt die Betrachtung einer planaren in xy-Richtung homogenen Grenzfläche zur Vernachlässigung der Kapillarwellen. Rauigkeitsbeiträge, welche offensichtlich die makroskopisch beobachtete Oberflächenspannung beeinflussen, sind dem Modell nicht zugänglich. Die Einbeziehung der Kapillarwellenfluktuationen entsprechend Abschnitt 2.3 führt zu einem Absinken der Oberflächenspannung. Der Beitrag der Kapillarwellen verringert sich entsprechend Gleichung (116) mit zunehmender Temperatur und verändert somit auch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung. Die Quantität hängt dabei von der Bestimmung des Grenzwertes q_{max} , d.h. der kleinsten betrachteten Kapillarwellenlänge ab. Dieser ist nicht durch die Theorie bestimmt. Geht man

davon aus, daß die Abweichungen in der Oberflächenspannung vorwiegend der Vernachlässigung von Kapillarwellen zuzuschreiben sind, kann man ihn mit einem freien Parameter a an die experimentellen Oberflächenspannungen anpassen

$$q_{\max} = \frac{\pi}{a\tau}. \quad (158)$$

Die erhaltenen Werte für den Parameter a sind: $a = 1.26\sigma$ für Argon, $a = 1.33\sigma$ für Krypton, $a = 1.81\sigma$ für CO und $a = 1.57\sigma$ für Stickstoff. Mit diesen Werten für a erhält man niedrigere Werte der Oberflächenspannung, die relativ gut mit den Experimenten übereinstimmen. Berechnet man daraus die mittlere Rauigkeit, hervorgerufen durch Kapillarwellen entsprechend Gleichung (113), so erhält man für eine reduzierte Temperatur von $T^* = 0.7$ folgende Ergebnisse: $\sqrt{\langle \zeta^2 \rangle} = 1.25\sigma$ für Argon, $\sqrt{\langle \zeta^2 \rangle} = 1.26\sigma$ für Krypton, $\sqrt{\langle \zeta^2 \rangle} = 1.24\sigma$ für CO und $\sqrt{\langle \zeta^2 \rangle} = 1.24\sigma$ für Stickstoff.

4.1.2 Vorausberechnung spekularer Röntgenreflektivitäten einer Flüssigkeitsoberfläche simpler Fluide – Einfluß der Kapillarwellen

Die Anwendung der realistischeren SDA-Approximation für den repulsiven Teil der Freien Energie, welche kurzreichweitige Korrelationen in der Grenzfläche berücksichtigt, hat keinen Einfluß auf die ermittelten Bulkwerte der Flüssigkeit im Vergleich zur LDA Approximation. Die Berechnungen zeigen, daß die SDA-Approximation jedoch auch nicht zu einer Veränderung der Oberflächenspannung gegenüber der LDA Approximation führt. Zur Beurteilung der Approximationen ist es deshalb hilfreich, weitere dem Experiment zugängliche Grenzflächeneigenschaften zu berechnen. Einem Vorschlag von G. H. Findenegg folgend, wurde versucht, ausgehend von den Dichteprofilen der Dichtefunktionaltheorie, spekulare Röntgenreflektivitäten vorauszuberechnen und so den Einfluß der Struktur der Grenzfläche auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen.

Als Ausgangspunkt dienten LDA und SDA Dichteprofile aus der WCA-MF Approximation für CCl_4 mit an Flüssigdichten angepaßten Potentialparametern $\varepsilon/k = 460.158\text{K}$ und $\sigma = 5.026 \text{ \AA}$. *Abb.58* zeigt die für den Temperaturbereich $T = 283.15\text{K}$ bis $T = 450.15\text{K}$ berechneten LDA Dichteprofile von CCl_4 . Das entspricht einem Temperaturbereich in reduzierten Einheiten von $0.615 < T^* < 0.978$. Der Verlauf der SDA Dichteprofile von CCl_4 ist in *Abb.59* dargestellt.

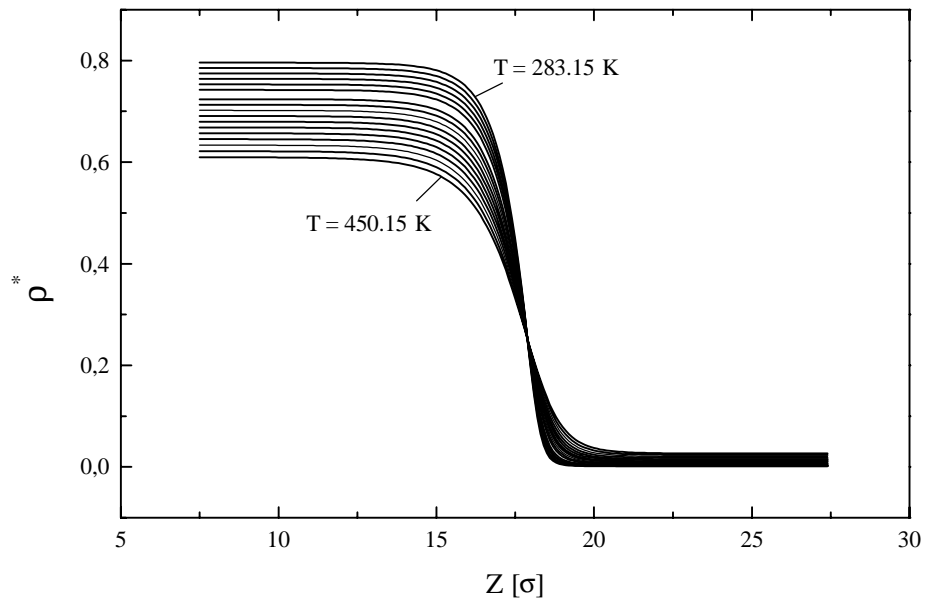


Abb.58 Dichteprofile der Flüssig-Dampf Grenzfläche von CCl_4 , berechnet innerhalb der LDA Approximation. Aufgetragen ist die reduzierte Dichte gegen die reduzierte Distanz in z -Richtung für den Temperaturbereich $T = 283.15 \text{ K}$ bis $T = 450.15 \text{ K}$.

In Bezug auf Grenzschichtdicke und globalen Verlauf zeigen sie ein ähnliches Verhalten wie die LDA Dichteprofile.

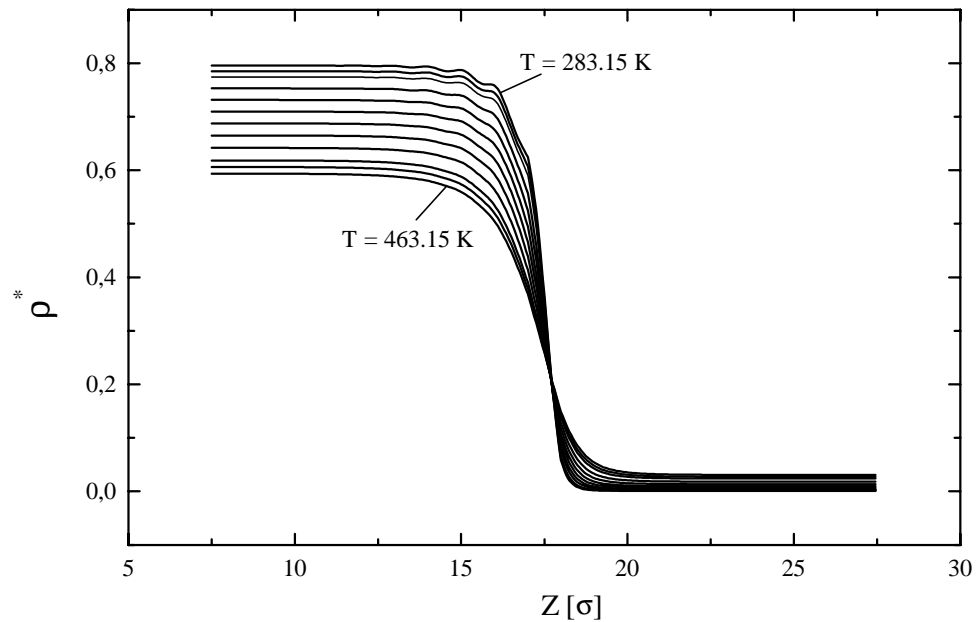


Abb.59 Dichteprofile der Flüssig-Dampf Grenzfläche von CCl_4 , berechnet innerhalb der SDA Approximation. Aufgetragen ist die reduzierte Dichte gegen die reduzierte Distanz in z -Richtung für den Temperaturbereich $T = 283.15 \text{ K}$ bis $T = 463.15 \text{ K}$.

Zusätzlich weisen die SDA Dichteprofile ausgeprägte Oszillationen des Dichteprofiles auf, welche sich mit sinkender Temperatur verstärken und bei höherer Temperatur verschwinden. Sie sind auf die Grenzflächenregion beschränkt, fallen schnell in Richtung Bulkphase ab. Die Form dieser Profile ist ähnlich der von R. Evans et al.¹⁵⁴ und J. R. Henderson¹⁵⁵ in ihrer Diskussion über den asymptotischen Abfall einer solchen Struktur und der Existenz einer Fisher-Widom Linie beobachteten. Die Physik dieses Phänomens ist mit der Struktur der direkten Bulkkorrelationsfunktion verbunden, und ihre Beziehung zur Verbreiterung der Grenzfläche durch Kapillarwellen wurde ausführlich von R. Evans et al.¹⁵⁴ und J. R. Henderson et al.¹⁵⁵ untersucht, welche die gleichen Ergebnisse erhielten wie Meunier⁷⁶.

Zur Berechnung der spekularen Röntgenreflektivität werden die LDA und SDA Dichteprofile in 512 Schichten unterteilt und die Reflektivität mittels Gleichung (135) unter Verwendung einer FFT Prozedur berechnet. *Abb.60* zeigt die spekulare Röntgenreflektivität für von CCl_4 aus der LDA Approximation für einen weiten Temperaturbereich.

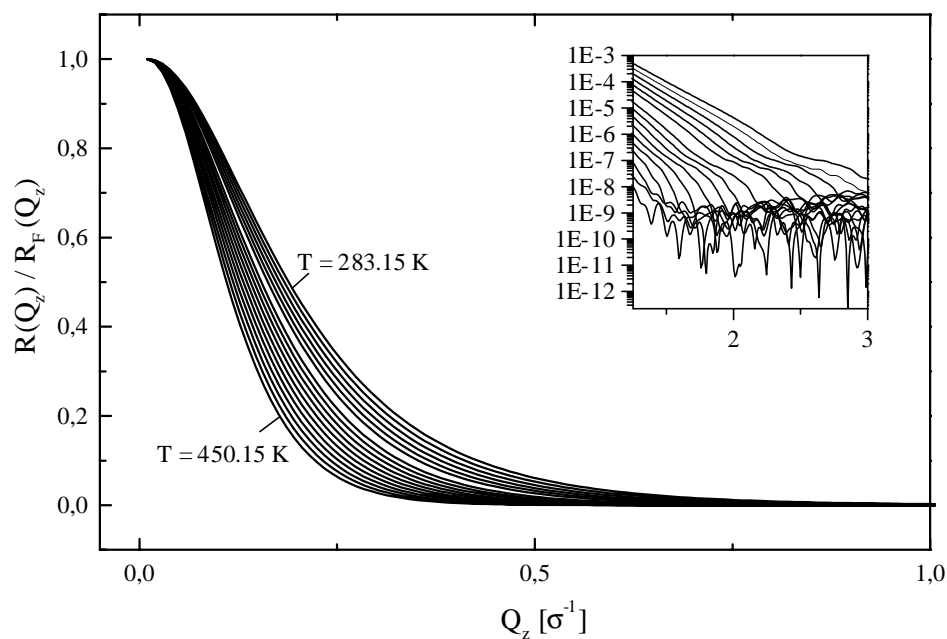


Abb.60 Normalisierte spekulare Röntgenreflektivität von CCl_4 aus LDA Dichteprofilen nach Gleichung (135) für $T = 283.15 \text{ K}$ bis $T = 450.15 \text{ K}$ und $\lambda = 1.53 \text{ \AA}$.

Die Reflektivität fällt mit zunehmenden Wellenvektor schnell auf 10^{-8} ab. Der Abfall ist um so stärker, je höher die Temperatur ist. Ein ähnliches Verhalten wurde experimentell für normale n-Alkane unterschiedlicher Kettenlänge (C_{20} bis C_{36}) beobachtet⁶⁶. Das Rauschen der Reflektivität bei hohen Q-Werten resultiert aus der numerischen FFT Prozedur. Das Verhalten der berechneten Reflektivität verändert sich, wenn man die SDA Dichteprofile mit ihrer oszillierenden Grenzflächenstruktur zugrunde legt. *Abb.61* zeigt die resultierenden Reflektivitäten für CCl_4 im selben

Temperaturbereich. Die generelle Form bei kleinen Q ist dieselbe. Die Reflektivität fällt allerdings nicht so schnell ab, wie die der LDA Approximation. Zusätzlich dazu beobachtet man eine typische Struktur bei hohen Q , welche offensichtlich aus dem oszillierenden Verhalten der Dichteprofile folgt. Unglücklicherweise ist diese Struktur außerhalb des experimentell zugänglichen Bereiches, so daß eine experimentelle Überprüfung nicht möglich ist.

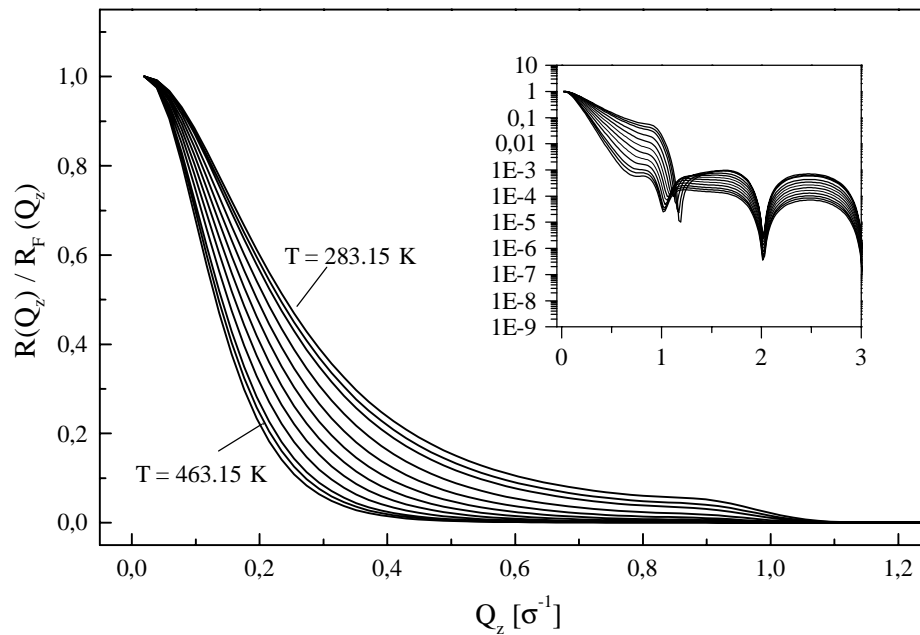


Abb.61 Normalisierte spekulare Röntgenreflektivität von CCl_4 aus SDA Dichteprofilen nach Gleichung (135) für $T = 283.15 \text{ K}$ bis $T = 450.15 \text{ K}$ und $\lambda = 1.53 \text{ \AA}$.

Vergleicht man die LDA und SDA Berechnungen mit den wenigen verfügbaren Experimentaldaten, so findet man, daß die berechneten Werte zu hoch sind. Das ist auch verständlich, da bei den Berechnungen keine Kapillarwelleneffekte berücksichtigt wurden. Die Reflektivität einer realen Flüssigkeitsoberfläche ist jedoch nicht rein spekulär, sondern es tritt auch diffuse Streuung durch Kapillarwellen auf, die zur Intensität beiträgt⁶⁷. Nach Braslau et al.⁶⁵ läßt sich die Reflektivität entsprechend Gleichung (137) aus einem inneren und einem Kapillarwellenanteil darstellen. $\sigma_{\text{cw}}^2(Q_z)$ ist dabei die mittlere quadratische Rauheit der Oberfläche, die für einen gegebenen experimentellen Aufbau natürlich leicht von Q abhängt. Abb.62 zeigt die vorhergesagte normalisierte Reflektivität von CCl_4 bei 25°C , berechnet aus LDA und SDA Dichteprofilen, aufgetragen gegen Q^2 , im Vergleich zu experimentellen Werten⁶⁵. Die SDA Reflektivität ist etwas höher als die LDA Reflektivität. Zur ersten Abschätzung des Kapillarwelleneinflusses kann man die berechneten Reflektivitäten an die experimentellen Daten anpassen (siehe Abb.62).

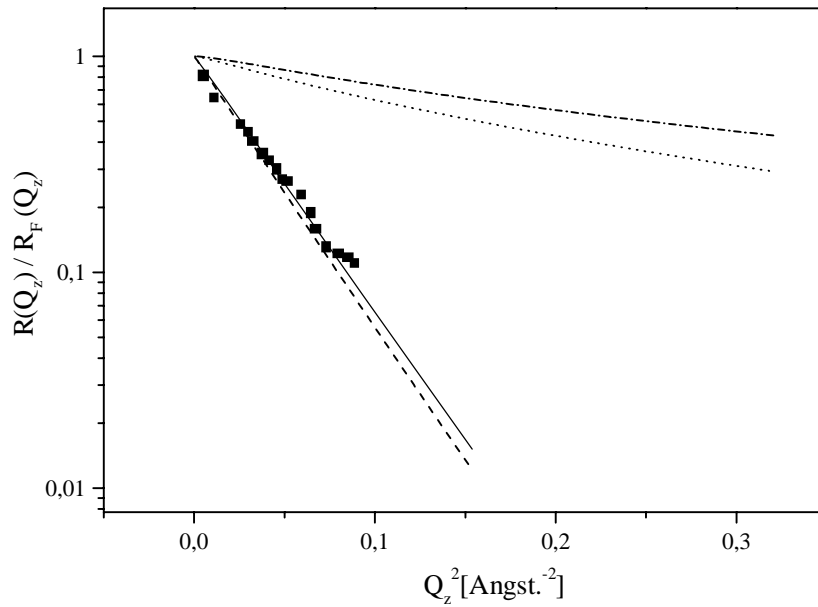


Abb.62 Normierte spekulare Reflektivität für CCl_4 . Die Quadrate sind experimentelle Daten aus⁶⁵. Die Punkt-Strich Linie (SDA) und die gepunktete Linie (LDA) sind die aus den Dichteprofilen berechneten Reflektivitäten. Die durchgezogene Linie (SDA) und die gestrichelte Linie (LDA) repräsentieren die Reflektivitäten, berechnet aus den Dichteprofilen und einem empirischen Beitrag der Kapillarwellen. (beide mit $\sigma_{\text{cw}}^2 = 0.98\sigma$ gezeichnet).

Man erhält die mittlere quadratische Rauheit σ_{cw}^2 als wellenvektorunabhängigen Fit-Parameter zu $\sigma_{\text{cw}}^2 = 0.95\sigma$ für die LDA und $\sigma_{\text{cw}}^2 = 0.98\sigma$ für die SDA Approximation. Um die Reflektivitäten direkt aus dem Modell vorherzusagen, wird Gleichung (138) für die wellenvektorabhängige mittlere quadratische Rauheit $\sigma_{\text{cw}}^2(Q_z)$ zusammen mit dem kurzwelligen Kapillarwellen cut-off $q_{\text{max}} = \pi/\tau$ verwendet. Die experimentellen Bedingungen werden dabei entsprechend⁶⁵ mit $h_d = 1\text{mm}$ und $L = 600\text{mm}$ berücksichtigt. Die Reflektivität kann dann nach Gleichung (137) berechnet werden. In Abb.63 sind die so berechneten LDA und SDA Reflektivitäten im Vergleich zu experimentellen Werten dargestellt. Mit einem Wert von q_{max} , proportional zur inversen Dicke der Grenzfläche erhält man Reflektivitäten, die nahe am Experiment liegen.

Leider existieren keine weiteren experimentellen Daten für simple Fluide, an denen man das Modell testen könnte. Ein durch Anpassung an experimentelle Oberflächenspannungen gewonnenes q_{max} , müßte zu einer richtigen Beschreibung der Reflektivitäten führen und umgekehrt.

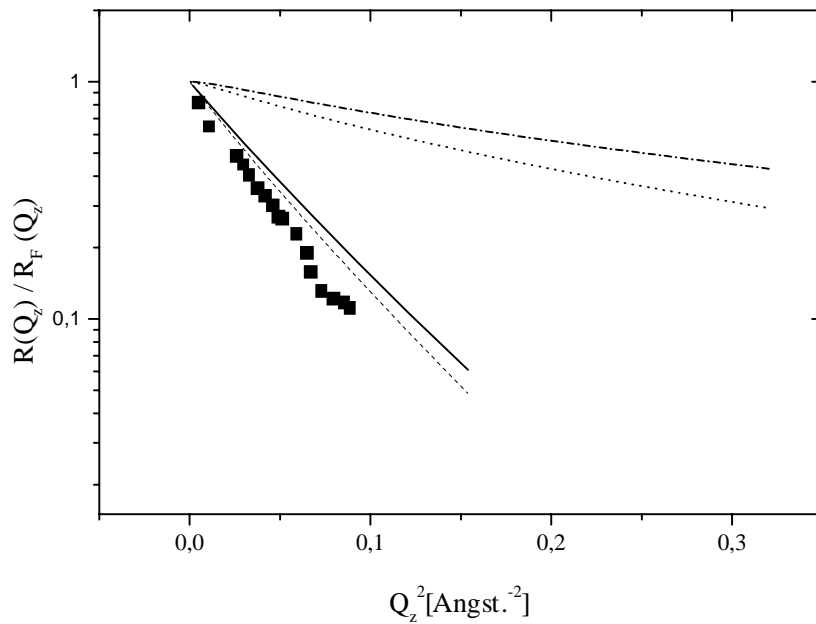


Abb.63 Normierte spekulare Reflektivität für CCl_4 . Die Quadrate sind experimentelle Daten aus⁶⁵. Die Punkt-Strich Linie (SDA) und die gepunktete Linie (LDA) sind die aus den Dichteprofilen berechneten Reflektivitäten. Die durchgezogene Linie (SDA) und die gestrichelte Linie (LDA) repräsentieren die Reflektivitäten, berechnet aus den Dichteprofilen und dem Modellbeitrag durch Kapillarwellen.

4.2 Binäre Mischungen

4.2.1 Vorausberechnung ellipsometrischer Parameter simpler Fluid und ihrer Mischungen – Einfluß der Feinstruktur der Grenzfläche

Wie bereits in Abschnitt 2.4 diskutiert, hat die Struktur einer flüssigen Grenzfläche Einfluß auf die beobachteten optischen Eigenschaften.

In¹⁴⁷ wurden ellipsometrische Parameter der Flüssigkeitsoberfläche reiner simpler Fluide auf der Basis von unstrukturierten LDA-Dichteprofilen aus der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Wie sich die in der LDA-Approximation vernachlässigte Feinstruktur der Grenzfläche auf die berechneten Elliptizitäten auswirkt und welchen Einfluß die Anreicherung einer Komponente aus einer Flüssigkeitsmischung an der Oberfläche dabei hat, soll hier am Beispiel des binären Modellsystems Ar/CH_4 gezeigt werden.

4.2.1.1 Struktur der Flüssig-Dampf Grenzfläche binärer Mischungen simpler Fluide

Den Ausgangspunkt bildet die Berechnung der Partialdichteprofile $\rho_i(z)$ der einzelnen Mischungskomponenten. Diese werden zum einen aus der LDA-Approximation, die die Feinstruktur der Oberfläche vernachlässigt, entsprechend Abschnitt 2.2.5.1 berechnet. Die Berücksichtigung der Feinstruktur erfolgt dann bei der Berechnung der Partialdichteprofile basierend auf der SDA-Approximation von Kierlik und Rosinberg^{45,48} (siehe 2.2.5.2). Um einen direkten Vergleich der Ergebnisse beider Approximationen zu ermöglichen, wird für die LDA Rechnungen nicht die Carnahan-Starling-Mansoori Gleichung für das Hartkugelreferenzsystem verwendet, sondern die Percus-Yevick Kompressibilitätsgleichung. Dies garantiert, daß bei gleichen Lennard Jones Parametern die Bulkwerte, wie zum Beispiel die Flüssigdichten, aus beiden Approximationen übereinstimmen. Die Lennard-Jones Parameter werden zudem so gewählt, daß die experimentellen Flüssigdichten richtig wiedergegeben werden. Die verwendeten LJ-Mischungsparameter sind in *Tab.7* aufgeführt.

Tab.7 Empirische Mischungsparameter für die Lennard-Jones Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Teilchen entsprechend Gleichung (47). Für das binäre System Ar/CH₄.

System	k_{ij}	l_{ij}
CH ₄ -Ar	0.018	0.0 0.009

Abb.64 zeigt die berechneten Partialdichteprofile mit und ohne Berücksichtigung der Feinstruktur für das System Ar/CH₄ bei einer Temperatur von 88,85 K in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung. Über den gesamten Molenbruchbereich bildet sich sowohl in der LDA als auch SDA Approximation eine definierte Grenzfläche mit einer Dicke von 15 bis 20 Å heraus. Die LDA Dichteprofile zeigen keine ausgeprägte Struktur in Oberflächennähe, jedoch ist eine starke Anreicherung von Argon besonders bei niedrigen Konzentrationen von Argon in der Oberfläche erkennbar. Die SDA Dichteprofile haben eine zu den LDA Dichteprofilen vergleichbare Grenzschichtdicke von ebenfalls ungefähr 20 Å.

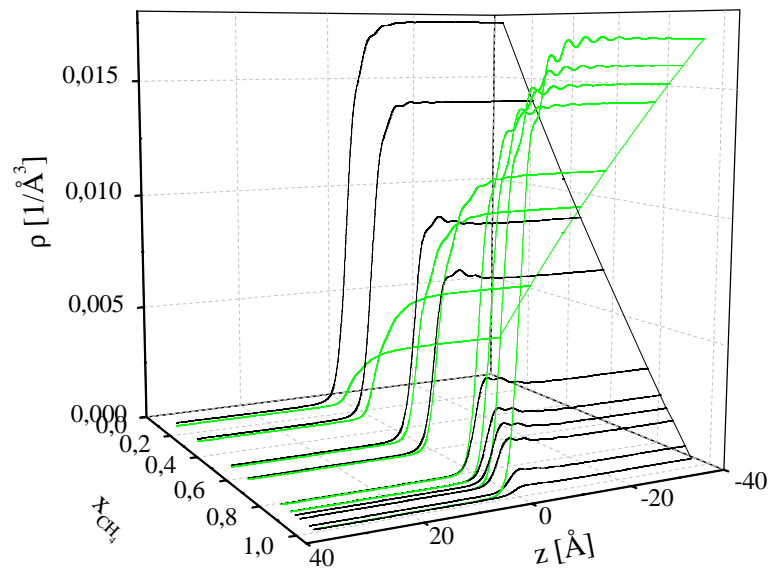
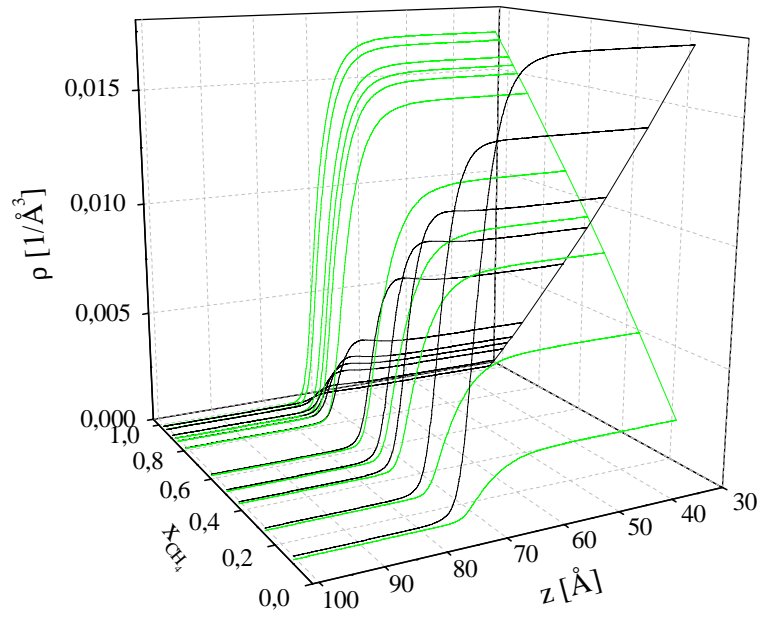


Abb.64 LDA- (oberes Bild) und SDA-(unteres Bild)Partialdichteprofile im System Ar(schwarz)/CH₄ (grün) bei $T=88,85$ K als Funktion des Molenbruchs von Methan.

Ein direkter Vergleich ist für 2 verschiedene Zusammensetzungen in *Abb.65* gegeben.

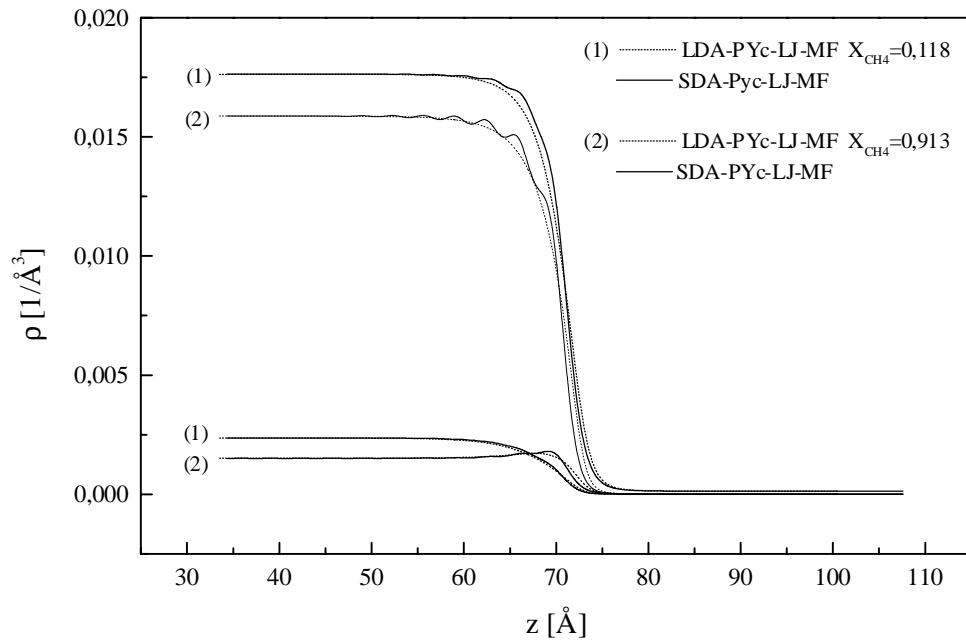


Abb.65 LDA und SDA Partialdichteprofile bei 2 verschiedenen Molenbrüchen der binären Mischung Ar/CH₄ bei T=88,15 K.

Hier sieht man deutlich die starke Strukturierung der SDA Dichteprofile in der Nähe der Oberfläche. Diese Strukturierung wächst mit steigender Dichte und verschwindet bei niedrigen Dichten oder höheren Temperaturen. Die Strukturierung bleibt auf den Oberflächenbereich beschränkt und fällt schnell in Richtung Bulkphase ab. Eine besonders ausgebildete Struktur beobachtet man bei hohen Methan-Konzentrationen und entsprechend niedrigen Argon-Konzentrationen, wo man auch eine starke Anreicherung von Argon in der Oberfläche beobachtet, die mit der in der LDA Approximation vergleichbar ist. Einen direkten Vergleich der Anreicherung erhält man über die Berechnung der normalisierten „Surface Segregation“ $\Delta C(z)$, welche die lokalen relativen Konzentrationen beider Spezies in der Oberfläche mißt und die Anreicherung einer Komponente reflektiert²⁷

$$\Delta C(z) = \frac{\rho_1(z) - \rho_{1,1}}{a_1} - \frac{\rho_2(z) - \rho_{1,2}}{a_2}, \quad a_i = \frac{\rho_{l,i} - \rho_{v,i}}{(\rho_{1,1} + \rho_{1,2}) - (\rho_{v,1} + \rho_{v,2})}, \quad (159)$$

wobei $\rho_{l,i}$ und $\rho_{v,i}$ die Flüssig- und Dampfdichten der Komponenten darstellen. Aus Gleichung (159) und (160) kann die relative Gibbs-Excess Konzentration Γ_{21} (siehe auch Abschnitt 2.1.3) leicht als Integral über die Surface Segregation berechnet werden

$$\Gamma_{21} = -a_2 \int_{-\infty}^{\infty} \Delta C(z) dz. \quad (160)$$

Abb.66 zeigt die so berechneten Gibbs-Excess Konzentrationen im System Ar/CH₄ als Funktion des Molenbruchs von Argon für die LDA und SDA Dichteprofile. Man beobachtet keine signifikanten Abweichungen zwischen LDA und SDA Approximation. Zur Orientierung ist in Abb.66 auch die ideale Gibbs-Excess Konzentration entsprechend Gleichung (20), ermittelt aus experimentellen Oberflächenspannungen, eingezeichnet. Bei geringen Argon-Konzentrationen werden sie von den DFT Berechnungen gut wiedergegeben, wenn man für den Mischungsparameter $l_{ij} = 0.009$ den Wert einsetzt, der zu einer guten Übereinstimmung der berechneten mit experimentellen Oberflächenspannungen führt. Die Abweichung bei höheren Argon-Konzentrationen kann man der Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten in Gleichung (20) zuschreiben^{130,148}.

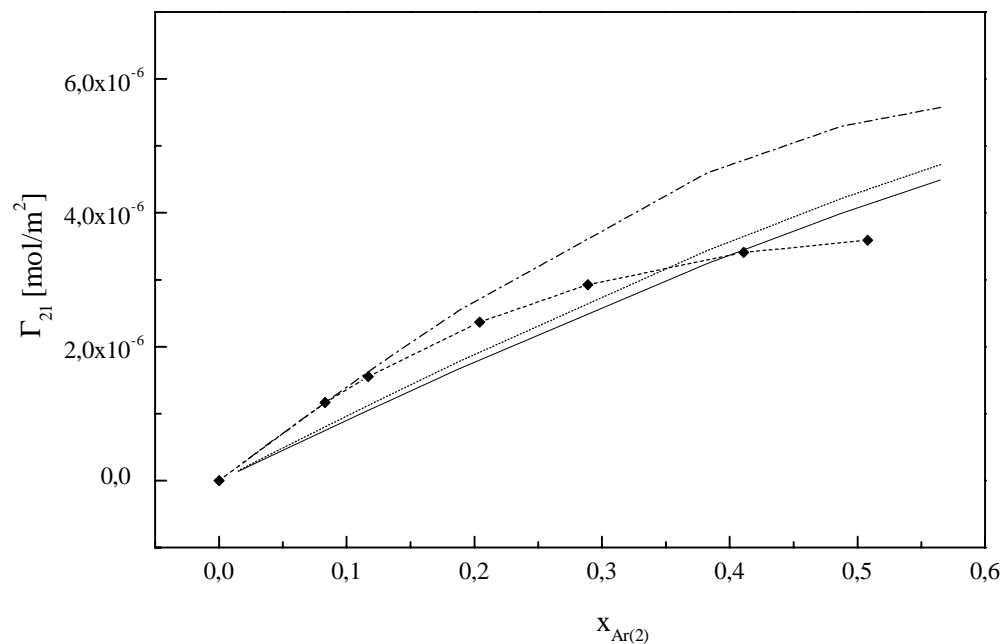


Abb.66 Relative Gibbs-Excess Konzentration von Argon im System Ar/CH₄ bei T=88,85 K als Funktion des Molenbruchs von Argon für LDA (gepunktete Linie) und SDA (durchgezogene Linie) Dichteprofile, berechnet mit den Mischungsparametern $k_{ij} = 0.018, l_{ij} = 0.0$ und $k_{ij} = 0.018, l_{ij} = 0.009$ (LDA, Strich-Punkt-Linie). Die gestrichelte Linie mit den Punkten repräsentiert die Γ_{21}^{ideal} , berechnet aus experimentellen Oberflächenspannungen.

4.2.1.2 Vorausberechnung der ellipsometrischen Parameter in binären Mischungen simpler Fluide

Ausgehend von den im vorigen Abschnitt berechneten Dichteprofilen und den molekularen Polarisierbarkeiten wird zunächst ein Brechungsindexprofil $n(z)$ senkrecht durch die Oberfläche mittels der Lorentz-Lorenz Gleichung berechnet

$$\frac{n^2(z)-1}{n^2(z)+2} = \frac{4}{3} \pi \sum_i \rho_i(z) \alpha_i . \quad (161)$$

Dabei sind die Polarisierbarkeiten der beiden Komponenten gegeben mit Ar: $\alpha = 1.64 \text{ \AA}^3$ und CH₄: $\alpha = 2.59 \text{ \AA}^3$ ¹²⁸. Die Einbeziehung induktiver Wechselwirkungen durch die Verwendung des Onsager Reaktionsfeldmodells bringt für die betrachteten Systeme keine Veränderung in $n(z)$. Die so berechneten Brechungsindexprofile für das binäre System Ar/CH₄ sind in *Abb. 67* und *Abb.68* dargestellt. Aus den erhaltenen Brechungsindexprofilen, welche in 350 bis 7000 Schichten unterteilt sind, werden mit Hilfe des Vielschichten-Algorithmus nach Crook (siehe Abschnitt 2.4.1.2) die ellipsometrischen Parameter für verschiedene Einfallswinkel φ_0 berechnet. Die Auswertung wird für linear polarisiertes Licht mit einer Wellenlänge von 632.8 nm durchgeführt. *Abb.69* zeigt die auf der Basis der LDA Approximation berechneten Elliptizitäten für binäre Mischungen von Argon und Methan als Funktion des Einfallswinkels und des Molenbruchs von Methan.

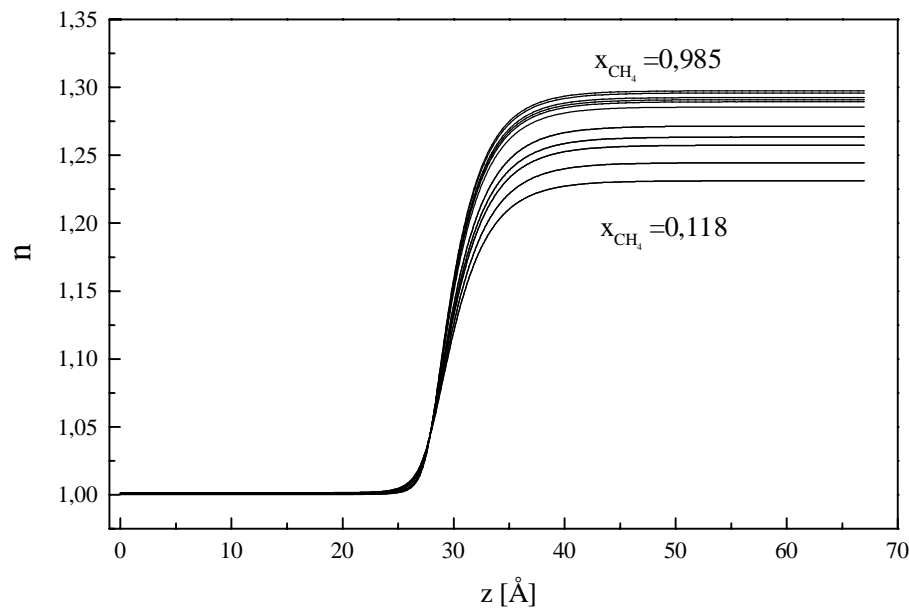


Abb. 67 Brechungsindexprofile durch die Oberfläche von Ar/CH₄ Mischungen bei $T=88,85$ K berechnet in der LDA-Approximation mit Gleichung (161)

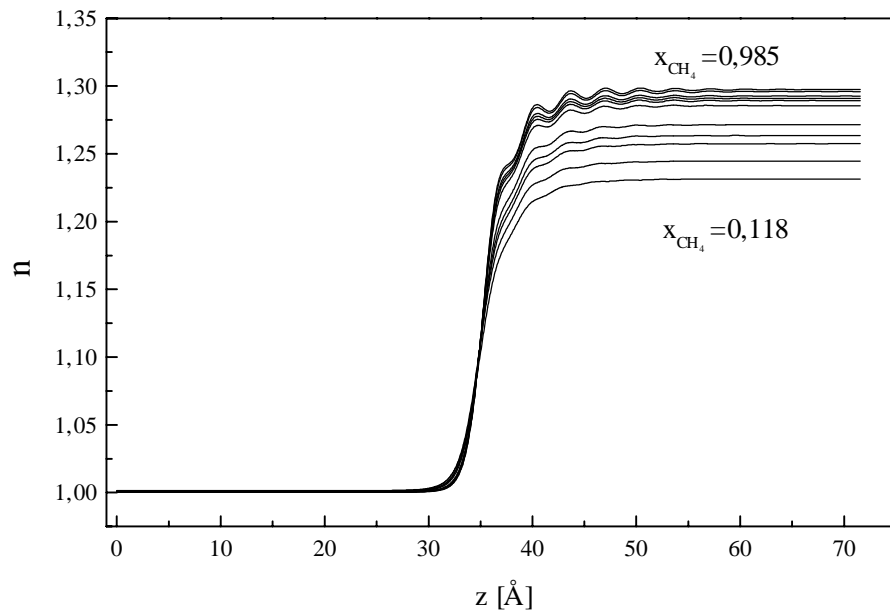


Abb.68 Brechungsindexprofile durch die Oberfläche von Ar/CH₄ Mischungen bei T=88,85 K berechnet in SDA-Approximation mit Gleichung (161).

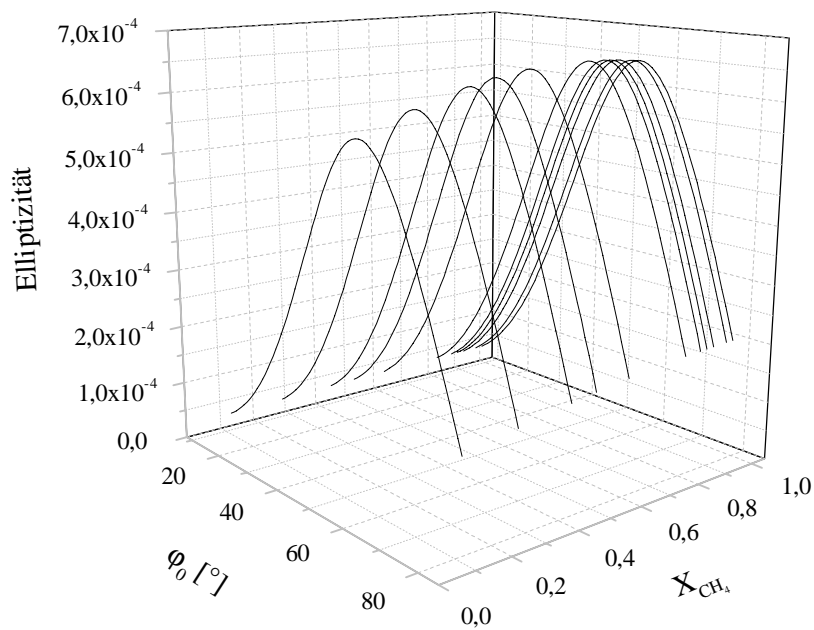


Abb.69 Elliptizität im System Ar/CH₄ bei T=88,85 K, berechnet aus LDA Brechungsindexprofilen, als Funktion des Einstrahlwinkels und des Molenbruchs von Methan.

Die Winkelabhängigkeit der Elliptizität entspricht über den gesamten Molenbruchbereich dem erwarteten Verlauf^{110,111,147}. Auffällig hingegen ist das

Maximum der Elliptizität, das um den Brewster-Winkel bei kleinen Argon Konzentrationen auftritt. Solche Maxima wurden auch bei verschiedenen ellipsometrischen Messungen an binären Mischungen gefunden^{156,157,158}. Da die zugrundeliegende Struktur der Grenzfläche bekannt ist, läßt sich dieses Ergebnis mit der Anreicherung von Argon in der Oberfläche begründen. Ein analoges Maximum findet man auch bei den Elliptizitäten, welche auf der Basis der SDA Approximation berechnet wurden. Diese sind in *Abb.70* dargestellt. Ein zusätzlicher Einfluß der Feinstruktur in den SDA Dichteprofilen manifestiert sich in niedrigeren Absolutwerten der Elliptizität, hat jedoch keinen Einfluß auf die prinzipielle Winkelabhängigkeit. Besonders deutlich wird das Ergebnis, wenn man die Abhängigkeit der Elliptizität am Brewster Winkel von der Zusammensetzung der binären Mischung betrachtet, welche in *Abb.71* dargestellt ist. Die Elliptizität, welcher SDA Dichteprofile zugrunde liegen, ist bei nahezu gleicher Grenzschichtdicke und Adsorption wie bei den LDA Dichteprofilen, systematisch zu kleineren Werten verschoben.

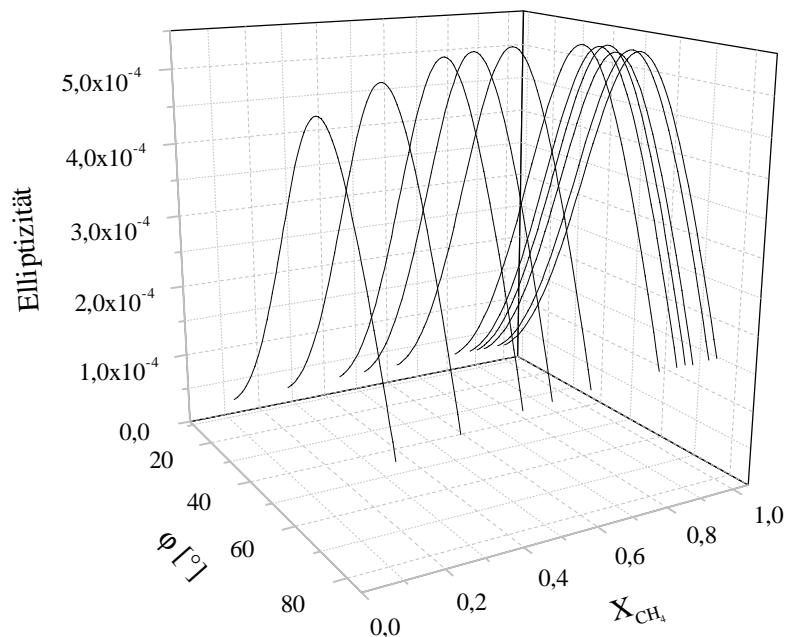


Abb.70 Elliptizität im System Ar/CH₄ bei T=88,85 K, berechnet aus SDA Brechungsindexprofilen, als Funktion des Einstrahlwinkels und des Molenbruchs von Methan.

Systematische Untersuchungen an Modellprofilen haben gezeigt, daß die Elliptizität mit zunehmendem Absolutwert der Brechungsindexdifferenz zwischen Flüssig- und Gasphase sowie mit zunehmender Grenzschichtdicke bei gleicher Brechungsindexdifferenz zunimmt. Die geringen Anreicherungen von Argon in der Grenzfläche führen zu einer Verbreiterung der Grenzschicht und damit auch zu einer

Zunahme der Elliptizität. Die starke Strukturierung der SDA Dichteprofile führt ihrerseits zu Maxima in den Brechungsindexprofilen vergleichbar mit der Ausbildung von Schichten an der Grenzfläche, welche einen höheren Brechungsindex als in der Bulkphase besitzen, und damit zu einem Absinken der Elliptizität.

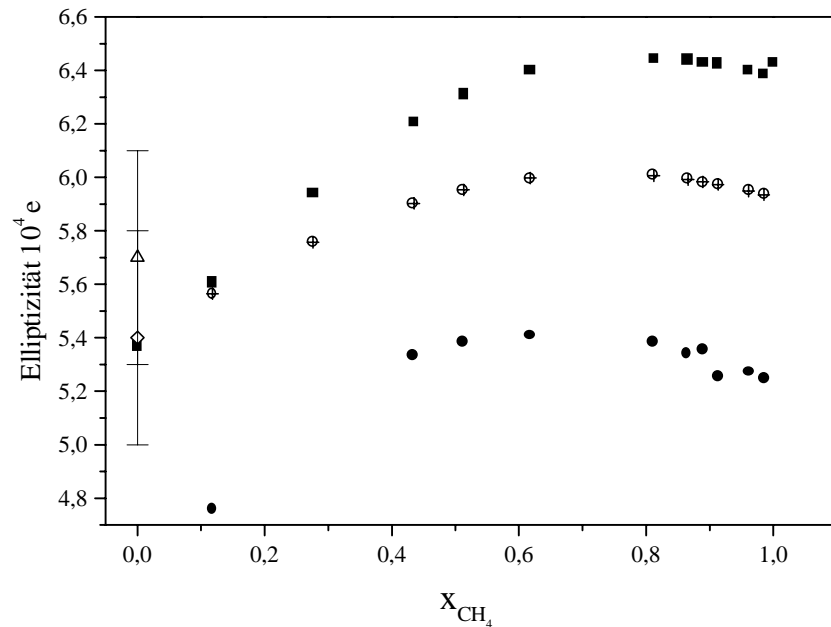


Abb.71 Elliptizität am Brewster-Winkel des binären Systems Ar/CH₄ bei T=88,85 K berechnet von LDA (Quadrate) und SDA (ausgefüllte Punkte) Brechungsindexprofilen, sowie nach der Modenkopplungstheorie von Meunier⁷⁶ (Punkte mit Kreuz) Gleichung (162). Experimentelle Werte für Argon bei 85 K (Diamant) und 90 K (Dreieck) aus⁷⁵ sind zum Vergleich gegeben.

Die quantitative Zuordnung der Effekte insbesondere die Abtrennung des Adsorptionseffektes ist aufgrund der Komplexität der Einflüsse schwierig. Für das System Ar/CH₄ sind keine experimentellen Werte verfügbar. Eine Orientierung kann der Vergleich mit den vorhandenen experimentellen Werten von reinem Argon⁷⁵ geben. Dies führt zu dem Ergebnis, daß sowohl die LDA- als auch die SDA Berechnungen im Bereich der Experimente liegen. Es scheint, daß die LDA Berechnungen besser mit dem Experiment übereinstimmen, obwohl den SDA Berechnungen eine realistischere Approximation zugrunde liegt. Das Bild kehrt sich jedoch um, wenn man bedenkt, daß in den DFT Berechnungen kein Einfluß der Kapillarwellen berücksichtigt wurde, der zu einer Verbreiterung der Grenzschicht und zu einem Anstieg der Elliptizität führen würde. Auf der Basis der Modenkopplungstheorie entwickelte Meunier⁷⁶ eine Methode zur Berechnung der Elliptizität nur mit Hilfe makroskopischer Parameter. Er betrachtete die Oberfläche als dünn aber rau und berechnete die Elliptizität am Brewster Winkel nur aus Kapillarwellenanteilen

$$\bar{\rho}_B^{cw} = \frac{3\pi}{2\lambda} \frac{n_L^2 - n_V^2}{\sqrt{n_L^2 + n_V^2}} \sum_q q \langle \zeta_q^2 \rangle \quad (162)$$

mit

$$\sum_q q \langle \zeta_q^2 \rangle = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{kT8}{\gamma_{exp} 3\pi}}, \quad (163)$$

wobei n_L und n_V die Brechungsindizes der Flüssig- und Dampfphase sind und γ_{exp} die experimentelle Oberflächenspannung darstellt. $\langle \zeta_q^2 \rangle$ ist die mittlere quadratische Amplitude einer thermischen Mode q . Die so berechnete Elliptizität liegt ebenfalls in der Größenordnung der Experimente zwischen den LDA und SDA Werten und zeigt eine ähnliche Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung (siehe *Abb.71*). Will man die Kapillarwelleneffekte in den LDA und SDA Rechnungen abschätzen, so muß in Gleichung (163) ein anderer kurzwelliger cut-off q_{max} eingeführt werden, dessen Wahl das Hauptproblem in der Beschreibung der Kapillarwellenbeiträge darstellt. Eine physikalisch sinnvolle Wahl entsprechend Gleichung (114) führt zu einem zusätzlichen additiven Kapillarwellenbeitrag zur Elliptizität von $0.2 \cdot 10^{-4}$ bis $0.5 \cdot 10^{-4}$. Eine detaillierte Untersuchung dieser Effekte setzt aber eine breitere Experimentaldatenbasis voraus, die für simple Fluide bisher leider nicht gegeben ist.

Zur Frage der Möglichkeit, aus Elliptizitätsmessungen Informationen über die Anreicherung einer Komponente an der Grenzfläche zu erhalten, muß man sagen, daß dies trotz des offensichtlichen Zusammenhangs nur in bestimmten Fällen, wie der eines einkomponentigen Films auf einem Substrat, möglich ist, oder auch im Falle einer kritischen Oberfläche einer binären Mischung. Man beobachtet annähernd gleiche Adsorption in LDA und SDA Approximation bei verschiedenen Oberflächenstrukturen und unterschiedlichen Elliptizitäten. Die Information über die zugrundeliegende Struktur geht verloren.

4.3 Ternäre Mischungen

Um die Berechnungen und Strukturvorhersagen auf Modellsysteme auszudehnen, die für die Flüssig-Flüssig-Extraktion relevant sind, müssen die Algorithmen und numerischen Prozeduren auf die Beschreibung ternärer Systeme erweitert werden. Formal theoretisch läßt sich eine solche Erweiterung der Dichtefunktionaltheorie leicht aufschreiben. Die Probleme treten allerdings bei der numerischen Realisierung und der Konstruktion stabiler Berechnungsmethoden auf. Ausgehend von den Erfahrungen bei der Modellierung von binären Mischungen¹⁴⁸ wird der Algorithmus auf ein ternäres System erweitert.

Das Großkanonische Potential der ternären Mischung ergibt sich entsprechend Gleichung (72) für $M = 3$ Komponenten. Analog zu den binären Mischung wird der Mean Field Ansatz und die LDA-Näherung für ein System Harter Kugeln, sowie ein WCA-gesplittetes Lennard-Jones Wechselwirkungsmodell mit Barker-Henderson Hartkugeldurchmesser verwendet. Damit erhält man für die Gleichungen der chemischen Potentiale im Gleichgewicht

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_1^{\text{id}}(\{\rho_1\}) + \mu_1^0(\{\rho\}) + \int \rho_1(r'_1) u_{11}^a(r_{11}) dr'_1 + \int \rho_2(r'_2) u_{12}^a(r_{12}) dr'_2 + \int \rho_3(r'_3) u_{13}^a(r_{13}) dr'_3 \\ \mu_2 &= \mu_2^{\text{id}}(\{\rho_2\}) + \mu_2^0(\{\rho\}) + \int \rho_1(r'_1) u_{21}^a(r_{21}) dr'_1 + \int \rho_2(r'_2) u_{22}^a(r_{22}) dr'_2 + \int \rho_3(r'_3) u_{23}^a(r_{23}) dr'_3 \\ \mu_3 &= \mu_3^{\text{id}}(\{\rho_3\}) + \mu_3^0(\{\rho\}) + \int \rho_1(r'_1) u_{31}^a(r_{31}) dr'_1 + \int \rho_2(r'_2) u_{32}^a(r_{32}) dr'_2 + \int \rho_3(r'_3) u_{33}^a(r_{33}) dr'_3\end{aligned}\quad (164)$$

wobei die einzelnen Integrale Wechselwirkungsbeiträge der ersten, zweiten und dritten Komponente auf ein Teilchen der Komponente $i = 1,2,3$ enthalten. Alle 3 Gleichungen müssen simultan erfüllt sein. Die Bestimmung der Gleichgewichts-Partialdichteprofile verläuft analog zu dem in ¹⁴⁸ beschriebenen Verfahren. Für die Lennard Jones Wechselwirkungsparameter zwischen verschiedenartigen Molekülen wird analog zu den binären Mischungen die Lorentz-Berthelot-Regel mit empirischen Korrekturfaktoren verwendet. Für die Korrekturfaktoren benutzt man die der binären Randsysteme, die durch Anpassung an experimentelle Phasengleichgewichte gewonnen wurden. Alle Rechnungen werden in absoluten Längeneinheiten (Å) durchgeführt. Der betrachtete z-Bereich durch die Grenzfläche beträgt dabei $5r_{c,\text{max}}$ mit einer Unterteilung in 2000 Abschnitte, d.h. für jeden dieser Abschnitte sind die 3 Partialdichteprofile durch iterative Lösung des Gleichungssystems (164) zu ermitteln. Die Anzahl der empirischen Korrekturfaktoren der Lennard-Jones Parameter steigt mit der Anzahl der Komponenten nach $(M^2 - M)$ an, im Fall von binär zu ternär von 2 auf 6. Bei einem quarternären System sind es dann schon 12 verschiedene Parameter. Dies ist bei der Weiterentwicklung theoretischer Modelle in Hinblick auf eine bessere Beschreibung der Phasengleichgewichte zu beachten. Es deutet gleichzeitig den steigenden rechentechnischen Aufwand bei der Modellierung ternärer Systeme an.

Als ternäres Modellsystem für die Berechnungen dient die Mischung n-Heptan/Toluen/DMF. Die erhaltenen Dichteprofile sind für einen Molenbruch von DMF in *Abb. 72* dargestellt. Deutlich erkennt man eine Anreicherung von n-Heptan in der Grenzfläche bei niedrigen n-Heptan-Konzentrationen. Dabei wird DMF aus der Grenzschicht verdrängt und Toluen konkurriert mit n-Heptan um Oberflächenplätze. Dieser Effekt ist besonders deutlich bei einer geringen Gesamtkonzentration von n-Heptan und Toluen zu beobachten (*Abb. 72*). Dies entspricht auch dem experimentellen Verlauf der Oberflächenspannung (siehe *Abb. 31*).

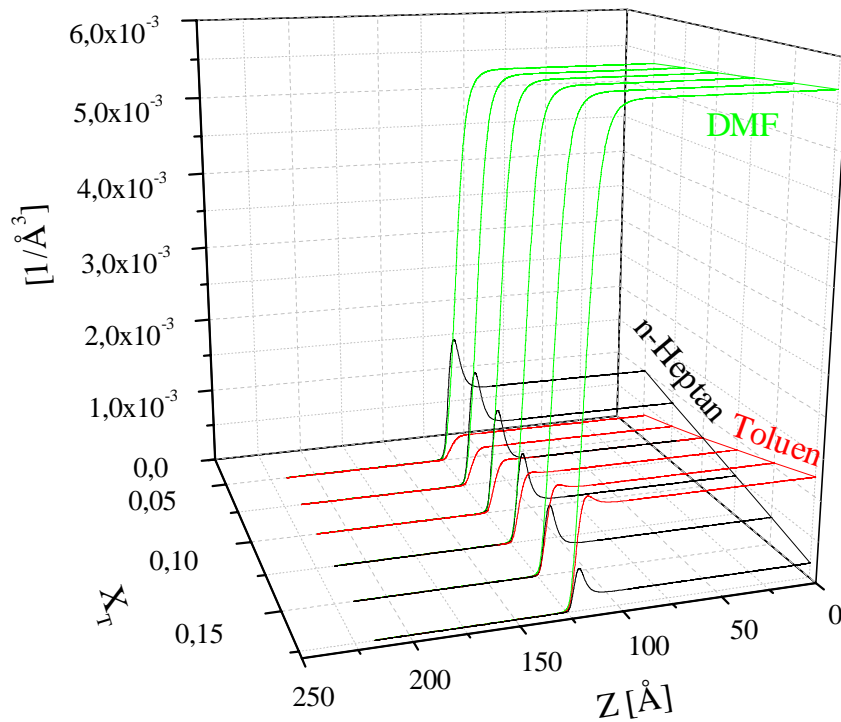


Abb. 72 Partialdichteprofile im ternären System n-Heptan/Toluen/DMF bei $x_{\text{DMF}} = 0.8$ als Funktion des Toluenmolenbruchs x_{T} bei $T = 288.15 \text{ K}$

Zur Verdeutlichung der komplexen Grenzschichtverhältnisse sind in Abb. 73 bis Abb. 76 noch einmal ausgewählte Partialdichteprofile als 2D-Schnitte dargestellt.

Die aus den Modellrechnungen ermittelten Oberflächenspannungen geben die experimentellen Werte bei geringen Konzentrationen der dritten Komponente gut wieder, wenn die Lennard-Jones Parameter an Reinstoffoberflächenspannungen angepaßt werden. Größere Abweichungen zeigen sich im mittleren ternären Bereich. Dies ist einerseits dem einfachen Potentialmodell geschuldet, das keine polaren Wechselwirkungen enthält. Auf der anderen Seite wird die Übertragung der verbesserten Rechenmodelle, zur Beschreibung der attraktiven Wechselwirkungen bei reinen simplen Fluiden, auf Mischungen, sowie die Einbeziehung von Kapillarwelleneffekten eine Verbesserung in der Beschreibung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften von Mischungen bewirken.

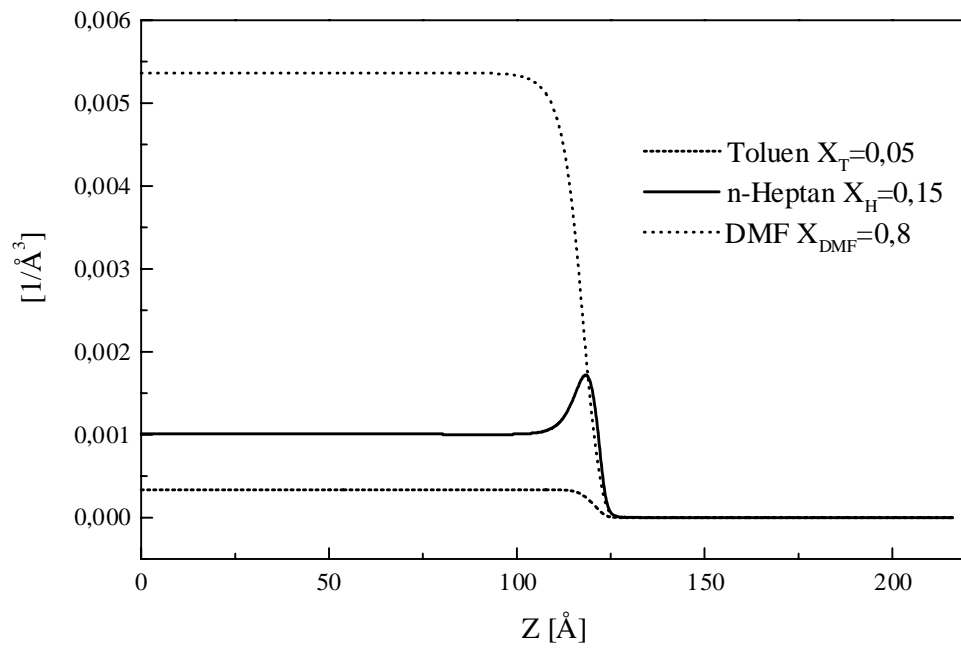


Abb. 73 Partialdichteprofile einer ternären Mischung von n-Heptan/Toluen/DMF bei $T = 288.15$ K. (2D-Schnitt).

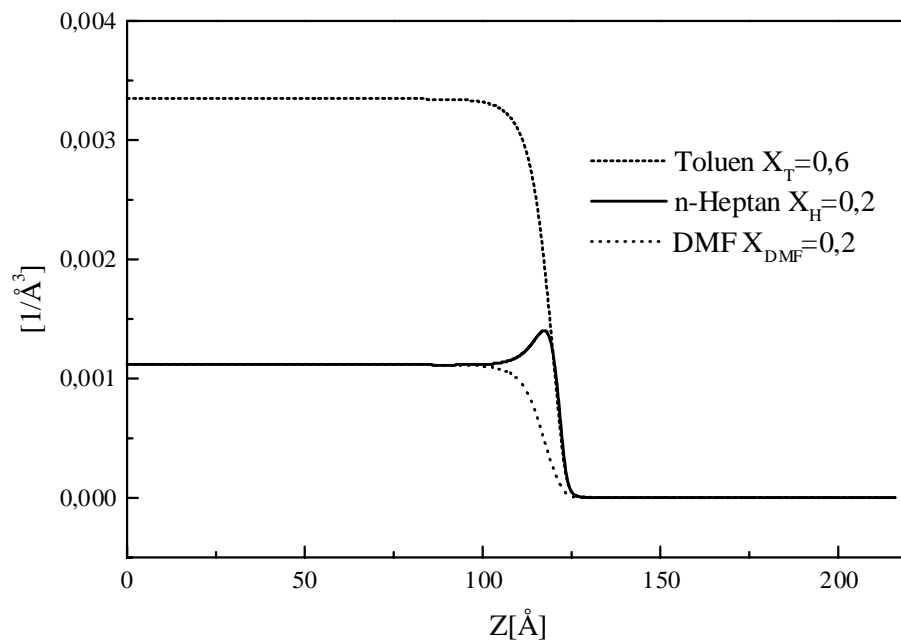


Abb. 74 Partialdichteprofile einer ternären Mischung von n-Heptan/Toluen/DMF bei $T = 288.15$ K. (2D-Schnitt).

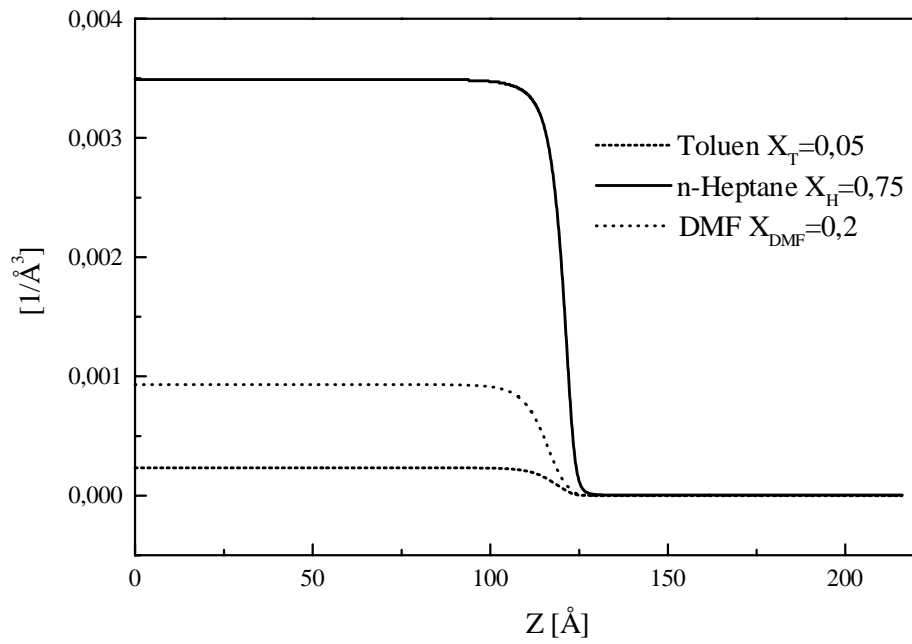


Abb. 75 Partialdichteprofile einer ternären Mischung von *n*-Heptan/Toluene/DMF bei $T = 288.15$ K. (2D-Schnitt).

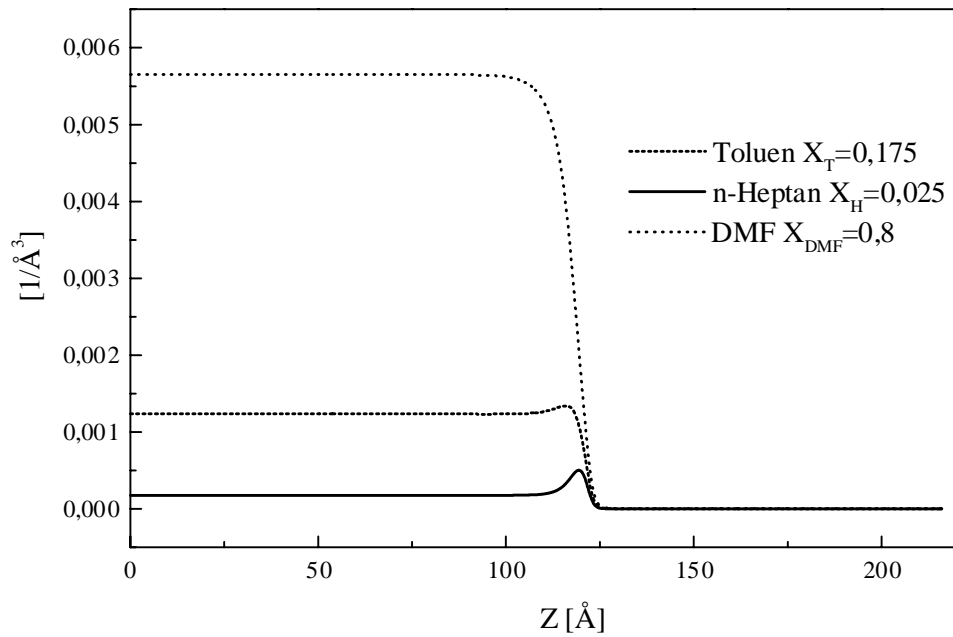


Abb. 76 Partialdichteprofile einer ternären Mischung von *n*-Heptan/Toluene/DMF bei $T = 288.15$ K. (2D-Schnitt).

5 Schlußfolgerung und Ausblick

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit umfaßt theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Struktur und Grenzflächeneigenschaften der räumlich ausgedehnten Phasengrenzschichten von Flüssigkeiten und ihren Mischungen. Die Struktur der Grenzphasen bestimmt neben den Grenzflächeneigenschaften des Systems und dem Stofftransport auch die optischen Eigenschaften der Grenzphasen. Eine besondere Rolle spielen Grenzflächeneigenschaften beim Stofftransport durch eine Grenzfläche bei Extraktionsprozessen. Dabei wird der Stoffaustausch durch eine flüssige Grenzschicht insbesondere von ihrer inneren Struktur beeinflusst. Diese manifestiert sich im Verlauf der Dichte beim Übergang von einer Phase in die andere, der damit verbundenen Grenzschichtdicke sowie im Fall von Flüssigkeitsmischungen einer möglichen Anreicherung von einzelnen Komponenten in der Grenzschicht. Die räumliche Vorstellung über die Form der Konzentrationsprofile sowie Aussagen zur An- und Abreicherung einer Komponente in der Phasengrenzschicht bilden wichtige Grundlagen für eine Modellierung der Flüssig-Flüssig Extraktion.

Die theoretischen Konzepte der Dichtefunktionaltheorie wurden auf binäre und ternäre Mischungen angewendet. Zur Beschreibung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen diente ein Lennard-Jones Potential, das nach Weeks-Chandler und Andersen aufgespalten wurde. Die Modellrechnungen erfolgten zuerst in der Local Density Approximation (LDA) mit einem Mean Field (MF) Ansatz. Bereits in der Local Density Approximation zeigen die berechneten Konzentrationsprofile eine deutliche Anreicherung der Komponente mit der niedrigeren Oberflächenspannung an der Flüssigkeitsoberfläche. Diese ist besonders bei niedrigen Konzentrationen der adsorbierten Komponente ausgeprägt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption verhält sich analog zu den relativen Gibbs-Excesskonzentrationen, die aus experimentellen Oberflächenspannungen zugänglich sind. Die Behandlung der Grenzfläche in der realistischeren Smoothed Density Approximation (SDA) in einer Variante von Kierlik und Rosinberg führt zu ausgeprägten Oszillationen der Konzentrationsprofile in der Grenzphase, die zur Bulkphase hin schnell abfallen. Diese Feinstruktur der Grenzphase hat jedoch, entgegen den Erwartungen, keinen Einfluß auf die berechneten Grenzflächeneigenschaften, die Grenzschichtdicke sowie die beobachtete Anreicherung der oberflächenaktiven Komponente.

Die strukturellen Untersuchungen in ternären Mischungen wurde dann in der LDA-MF Approximation durchgeführt. Die Adsorptionseffekte an der Flüssigkeitsoberfläche sind stärker ausgeprägt und zeigen ein komplexeres Verhalten als in den binären Mischungen. Die beiden Komponenten mit niedrigen Oberflächenspannungen konkurrieren um Oberflächenplätze, wobei die Komponente mit der niedrigsten Oberflächenspannung präferentiell angereichert wird. Dies bestätigt die experimentell im System N,N-Dimethylformamid/Toluen/n-Heptan aus Oberflächenspannungsmessungen mit der Pendant-drop Methode erhaltenen

Befunde. Die aus den Modellrechnungen ermittelten Oberflächenspannungen geben die experimentellen Werte bei geringen Konzentrationen der jeweils dritten Komponente gut wieder, wenn die Lennard-Jones Parameter an Reinstoffoberflächenspannungen angepaßt werden. Größere Abweichungen zeigen sich im mittleren ternären Bereich.

Da sowohl den Bulkeigenschaften als auch den Grenzflächeneigenschaften dieselben Wechselwirkungskräfte zugrunde liegen, sollte ein Satz von Potentialparametern genügen, beide Phänomene richtig vorherzusagen, wenn das Modell physikalisch richtig ist. Dabei hängt die Vorhersagegüte stark von der Wahl der Potentialparameter ab. Verwendet man zur Beschreibung der attraktiven Wechselwirkungen die Mean-Field Approximation, ist eine gleichzeitige richtige Beschreibung von Bulk- und Grenzflächeneigenschaften mit denselben Potentialparametern nicht möglich. Die gleichzeitige Anpassung der Potentialparameter an Flüssigdichten und Oberflächenspannungen liefert nur in engen Temperaturbereichen befriedigende Ergebnisse und scheint zudem wenig sinnvoll, da die makroskopisch meßbare Oberflächenspannung von Kapillarwellen beeinflusst wird, die nicht direkt in die Dichtefunktionalansätze eingehen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das theoretische Konzept der Dichtefunktionaltheorie deshalb auf eine exakte Beschreibung des attraktiven Teils der Freien Energie erweitert. Die Behandlung des Referenzsystems erfolgte in der LDA-Approximation. Die Paarverteilungsfunktion im attraktiven Term der Freien Energie wurde durch die Radialverteilungsfunktion der homogenen Flüssigkeit, berechnet bei einer mittleren Dichte, ersetzt.

Dieser Störungsansatz führt zu einer gleichzeitig guten Beschreibung der Koexistenzdichten und der Grenzflächeneigenschaften. Die berechneten Oberflächenspannungen des Lennard-Jones Fluids sind erstmals mit Ergebnissen von Computersimulationen vergleichbar. Die Oberflächenspannung konvergiert mit der Vergrößerung des Wechselwirkungspotential-cut-off gegen einen Grenzwert und zeigt bei einem Wert von 7.5 Teilchendurchmessern eine sehr gute Übereinstimmung mit tail-korrigierten Werten aus Molecular-Dynamics Simulationen. Leichte Abweichungen zu den Simulationsergebnissen zeigen sich im berechneten Dampfdruck und bei hohen reduzierten Temperaturen.

Im Vergleich zu experimentellen Oberflächenspannungen liegen sowohl die Computersimulationsergebnisse als auch die Dichtefunktionalberechnungen zu hoch. Zur Erklärung dieser Diskrepanz werden zum Einen die Vernachlässigung der Dreikörperwechselwirkungen zum Anderen die fehlende Einbeziehung der Kapillarwellen diskutiert. Für simple Fluide läßt sich in dieser Arbeit zeigen, daß die Berücksichtigung der Kapillarwelleneffekte die berechnete Oberflächenspannung verringert und eine gute Beschreibung der experimentellen Befunde direkt aus der Kenntnis der Schichtdicke des zugrundeliegenden Dichteprofiles möglich ist. Sie kann zur Definition des kurzwelligen cut-off, der die kleinste betrachtete Kapillarwellenlänge angibt und die Kapillarwellenbeiträge von den Beiträgen des

inneren Dichteprofiles abgrenzt, herangezogen werden. Da der cut-off nicht direkt durch die Theorie definiert ist, hängt sein Wert von der Definition der Schichtdicke ab. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf. Einen wertvollen Beitrag dazu kann die Einbeziehung zusätzlicher experimenteller Größen liefern, die Informationen über die durch Kapillarwellen hervorgerufene Oberflächenrauigkeit beinhalten.

Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit aus theoretischen Dichteprofilen spekulare Röntgenreflektivitäten vorausberechnet und mit verfügbaren experimentellen Daten simpler Fluide verglichen. Die aus den inneren Dichteprofilen berechneten Reflektivitäten sind im Vergleich zu experimentellen Werten zu hoch. Betrachtet man zusätzlich den Einfluß der Kapillarwellen auf die Reflektivität ausgehend von der Definition des kurzwelligen cut-off auf der Basis der Grenzschichtdicke, so erhält man eine befriedigende Wiedergabe der experimentellen Werte. Derselbe cut-off, der den Einfluß der Kapillarwellen auf die Oberflächenspannung bestimmt, beschreibt den Einfluß der Kapillarwellen auf die Reflektivität. Die ermittelte Rauigkeit der Flüssigkeitsoberfläche, hervorgerufen durch Kapillarwellen, ergibt sich daraus zu 1-2 Moleküldurchmessern für Temperaturen wenig oberhalb des Tripelpunktes. Leider existieren nur sehr beschränkt experimentelle Reflektivitätsdaten für simple Fluide, die zur Verifizierung der Modellansätze herangezogen werden können.

Im Gegensatz zu den Kapillarwellenbeiträgen können aus der Messung der spekularen Röntgenreflektivität keine Informationen zur Beurteilung der theoretisch berechneten Oberflächenstruktur gezogen werden. Zwar manifestiert sich die Feinstruktur des Dichteprofiles deutlich in ausgeprägten Oszillationen der Reflektivität. Die Bereiche, in denen diese Effekte auftreten liegen jedoch außerhalb des experimentell zugänglichen Gebietes.

Eine weitere experimentelle Technik, welche Informationen über die Struktur einer Grenzfläche liefern kann, ist die Ellipsometrie. Ausgehend von den LDA-MF- und SDA-MF-Ansätzen wurden Elliptizitäten für die Flüssigkeitsoberfläche von binären Mischungen vorhergesagt. Aus den berechneten Konzentrationsprofilen durch die Grenzfläche erhält man mittels Lorentz-Lorenz-Gleichung ein Brechungsindexprofil. Es bildet die Grundlage für die Berechnung des Reflexionsverhaltens der Flüssigkeitsoberfläche nach dem Crook'schen Multilayer-Algorithmus.

Die Einbeziehung der Feinstruktur in die Behandlung von binären Mischungen zeigt entgegen den Erwartungen keinen Einfluß auf ermittelte Anreicherung einer Komponente in der Grenzfläche. Man erhält sowohl für die Grenzschichtdicke als auch für die relative Gibbs-Adsorption nahezu identische Werte. Anders verhält es sich mit den berechneten Elliptizitäten. Obwohl die Winkelabhängigkeit der Elliptizität in beiden Dichtefunktionalapproximationen einen vergleichbaren Verlauf zeigt, sind die Absolutwerte bei Berücksichtigung der Feinstruktur niedriger. Die Einbeziehung von Kapillarwellenbeiträgen führt zu einer Erhöhung der Elliptizität,

wobei die auf der Basis des Feinstrukturmodells berechneten Elliptizitäten besser mit den wenigen verfügbaren Experimentaldaten übereinstimmen.

Die Adsorption einer Komponente an der Oberfläche der Flüssigkeit manifestiert sich in einem Maximum der Elliptizität bei kleinen Molenbrüchen der angereicherten Komponente. Hier erhält man für beide Dichtefunktionalapproximationen eine ähnliche Molenbruchabhängigkeit. Dies zeigt, daß in umgekehrter Richtung ein Dichteprofil nicht eindeutig nur aus der Kenntnis der Elliptizität gewonnen werden kann.

Zur Verifizierung der theoretischen Modelle und zur Gewinnung exakter Modellparameter ist eine gesicherte Datenbasis von experimentellen Ober- und Grenzflächenspannungen notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur für Präzisionsmessungen von Ober- und Grenzflächenspannungen nach dem Pendant-drop Prinzip aufgebaut. Sie ermöglicht Messungen über einen großen Meßbereich mit nahezu gleichbleibender Genauigkeit, bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 2\text{mK}$. So konnte die Messungen der Grenzflächenspannung mit der neuen Apparatur bis in die Nähe des kritischen Entmischungspunktes eines Flüssig-Flüssig Systems ausgedehnt werden, was eine Untersuchung der Gültigkeit des kritischen Potenzgesetzes ermöglicht. Dieses wurde an den binären Systemen n-Heptan/N,N-Dimethylformamid, n-Heptan/1-Methyl-2-Pyrrolidon und n-Heptan/n-Dekan überprüft.

Mit der neuen Apparatur wurden die Oberflächenspannung einer Reihe von binären Mischungen aus Alkanen und Aromaten oder einer polaren Komponente über einen breiten Temperaturbereich vermessen, und auf der Basis der Präzisionsmessungen der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten auf die relative Gibbs-Excesskonzentration untersucht. Die Einbeziehung der Aktivitätskoeffizienten hat eine geringe Auswirkungen bei Mischungen aus ähnlichen Komponenten und führt ansonsten meist zu einer Erhöhung der berechneten Adsorption bei niedrigen Konzentrationen der angereicherten Komponente. Die Untersuchungen zeigen, daß die Aktivitätskoeffizienten zur genauen Beurteilung der Adsorptionseffekte an der Flüssig-Dampf Grenzfläche herangezogen werden müssen, und erst so ein Vergleich mit theoretischen Berechnungen sinnvoll ist.

Aus den komplexen Betrachtungen zu Struktur und Grenzflächeneigenschaften fluider Systeme in dieser Arbeit zeichnen sich weitere zu lösende Fragestellungen ab. Die korrekte Behandlung des attraktiven Teils der Freien Energie ist auf flüssige Mischungen zu erweitern und die Kapillarwelleneffekte im Sinne einer komplexen Modellierung mit einzubeziehen. Die Beschreibung von Flüssig-Flüssig Grenzflächen, die für Extraktionsprozesse relevant sind, erfordert die Einführung polarer Wechselwirkungsmodelle in die theoretischen Berechnungen.

Von Hampe¹⁵⁹ wurde ein Modell einer räumlich ausgedehnten Grenzphase mit eigener Struktur geschaffen. Er führte den Strukturvektor a ein, mit dessen Hilfe der

Stofftransport und seine Kopplungen in einem makroskopischen System von Transportgleichungen beschrieben werden. Eine Verbindung des molekularen Bildes der Grenzfläche mit dem Konzept des Strukturvektors sollte zu einem tieferen Verständnis der mikroskopischen Vorgänge beim Stofftransport beitragen.

6 Anhang

Tabelle A1: Experimentell mit der Pendant-drop Methode ermittelte Oberflächenspannung verschiedener reiner Flüssigkeiten

n-Heptan	
T [K]	γ [mN/m]
277.930	21.73 \pm 0.04
282.830	21.18 \pm 0.04
287.810	20.70 \pm 0.02
292.805	20.17 \pm 0.04
297.820	19.63 \pm 0.05
302.830	19.15 \pm 0.04
307.860	18.68 \pm 0.03
312.860	18.17 \pm 0.02
317.860	17.76 \pm 0.05
322.865	17.22 \pm 0.05
327.880	16.68 \pm 0.03
332.910	16.21 \pm 0.08
337.880	15.79 \pm 0.10
342.920	15.29 \pm 0.10

Toluen	
T [K]	γ [mN/m]
277.850	30.11 \pm 0.05
287.810	28.93 \pm 0.03
297.820	27.76 \pm 0.05
302.835	27.17 \pm 0.05
307.860	26.60 \pm 0.05
312.870	26.03 \pm 0.03
317.860	25.46 \pm 0.04
327.880	24.29 \pm 0.04
337.880	23.22 \pm 0.10

Cyclohexan	
T [K]	γ [mN/m]
279.335	26.37 \pm 0.08
282.820	25.99 \pm 0.04
287.810	25.34 \pm 0.04
297.820	24.20 \pm 0.02
307.860	23.02 \pm 0.03
317.860	21.84 \pm 0.04
327.880	20.71 \pm 0.03
337.930	19.57 \pm 0.05

Tabelle A2: Experimentell mit der Pendant-drop Methode ermittelte Oberflächenspannung verschiedener reiner Flüssigkeiten

N,N-Dimethylformamid (DMF)	
T [K]	γ [mN/m]
277.850	38.16 \pm 0.05
287.810	36.96 \pm 0.07
297.820	35.83 \pm 0.07
307.860	34.65 \pm 0.05
317.860	33.37 \pm 0.10
327.890	32.03 \pm 0.10
N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)	
T [K]	γ [mN/m]
277.840	42.61 \pm 0.04
287.800	41.35 \pm 0.10
297.810	40.25 \pm 0.06
307.855	39.10 \pm 0.02
317.850	37.91 \pm 0.05
327.890	36.80 \pm 0.07
337.880	35.66 \pm 0.09
Aceton	
T [K]	γ [mN/m]
287.810	23.94 \pm 0.06
297.820	22.78 \pm 0.01
307.860	21.59 \pm 0.01
317.860	20.33 \pm 0.01
327.880	19.01 \pm 0.03

n-Heptan(1)/Toluen(2)

Tabelle A3: Experimentell mit der Pendant drop Methode ermittelte Oberflächenspannung binärer Mischungen von n-Heptan(1)/Toluen(2)

X_1	γ [mN/m]	γ [mN/m]	γ [mN/m]	γ [mN/m]	γ [mN/m]
	287.810 K	297.820 K	307.860 K	317.860 K	327.880 K
0.0000	28.93 \pm 0.03	27.76 \pm 0.05	26.60 \pm 0.05	25.46 \pm 0.04	24.29 \pm 0.04
0.1500		25.16 \pm 0.07	24.08 \pm 0.05	23.03 \pm 0.06	22.05 \pm 0.10
0.2991	24.49 \pm 0.08	23.47 \pm 0.07	22.42 \pm 0.05	21.39 \pm 0.10	20.44 \pm 0.09
0.4490	23.38 \pm 0.04	22.17 \pm 0.03	21.23 \pm 0.08	20.28 \pm 0.08	19.31 \pm 0.08
0.5945	22.41 \pm 0.06	21.35 \pm 0.05	20.31 \pm 0.06	19.37 \pm 0.05	18.43 \pm 0.05
0.7490	21.58 \pm 0.04	20.56 \pm 0.10	19.62 \pm 0.02	18.62 \pm 0.04	17.66 \pm 0.02
1.0000	20.70 \pm 0.02	19.63 \pm 0.05	18.68 \pm 0.03	17.76 \pm 0.05	16.68 \pm 0.03

Tabelle A4: Experimentell mittels Densimeter bestimmte Flüssigdichten binärer Mischungen von n-Heptan(1)/Toluen(2)

X_1	ρ [g/ccm] 278.15 K	ρ [g/ccm] 283.15 K	ρ [g/ccm] 288.15 K	ρ [g/ccm] 293.15 K	ρ [g/ccm] 298.15 K
0.0000	0.8803	0.8759	0.8714	0.8669	0.8624
0.1500	0.8437	0.8393	0.8349	0.8305	0.8260
0.2991	0.8113	0.8070	0.8027	0.7983	0.7941
0.4490	0.7820	0.7778	0.7735	0.7691	0.7647
0.5945	0.7564	0.7522	0.7479	0.7436	0.7392
0.7490	0.7326	0.7284	0.7242	0.7199	0.7156
1.0000	0.6963	0.6922	0.6880	0.6838	0.6795
X_1	ρ [g/ccm] 303.15 K	ρ [g/ccm] 308.15 K	ρ [g/ccm] 313.15 K	ρ [g/ccm] 318.15 K	ρ [g/ccm] 323.15 K
0.0000	0.8578	0.8532	0.8486	0.8439	0.8392
0.1500	0.8215	0.8170	0.8124	0.8078	0.8031
0.2991	0.7894	0.7849	0.7804	0.7758	0.7712
0.4490	0.7603	0.7558	0.7513	0.7468	0.7422
0.5945	0.7348	0.7304	0.7259	0.7214	0.7169
0.7490	0.7112	0.7068	0.7024	0.6979	0.6934
1.0000	0.6752	0.6709	0.6665	0.6621	0.6577
X_1	ρ [g/ccm] 328.15 K	ρ [g/ccm] 333.15 K			
0.0000	0.8345	0.8298			
0.1500	0.7985	0.7938			
0.2991	0.7665	0.7618			
0.4490	0.7376	0.7330			
0.5945	0.7123	0.7077			
0.7490	0.6888	0.6842			
1.0000	0.6532	0.6487			

Toluen(1)/DMF(2)

Tabelle A5: Experimentell mittels Pendant drop Methode ermittelte Oberflächenspannung binärer Mischungen von Toluen(1)/DMF(2)

X_1	γ [mN/m] 287.810 K	γ [mN/m] 297.820 K	γ [mN/m] 307.860 K	γ [mN/m] 317.860 K	γ [mN/m] 327.880 K
0.0000	36.96 ± 0.07	35.83 ± 0.07	34.65 ± 0.05	33.37 ± 0.10	32.03 ± 0.10
0.1502	35.22 ± 0.04	33.97 ± 0.02	32.84 ± 0.02	31.70 ± 0.03	30.50 ± 0.08
0.3000	33.42 ± 0.02	32.50 ± 0.02	31.20 ± 0.05	30.21 ± 0.05	29.04 ± 0.15
0.4492	32.15 ± 0.06	31.04 ± 0.09	29.86 ± 0.02	28.77 ± 0.04	27.62 ± 0.06
0.5998	31.20 ± 0.02	30.04 ± 0.04	28.98 ± 0.01	27.61 ± 0.02	26.59 ± 0.05
0.7548	30.17 ± 0.07	29.17 ± 0.03	28.06 ± 0.02	26.85 ± 0.02	25.70 ± 0.03
1.0000	28.93 ± 0.03	27.76 ± 0.05	26.60 ± 0.05	25.46 ± 0.04	24.29 ± 0.04

Tabelle A6: Experimentell mittels Densimeter bestimmte Flüssigdichte im System Toluol(1)/DMF(2)

X_1	ρ [g/ccm] 278.15 K	ρ [g/ccm] 283.15 K	ρ [g/ccm] 288.15 K	ρ [g/ccm] 293.15 K	ρ [g/ccm] 298.15 K
0.0000	0.9630	0.9583	0.9537	0.9491	0.9445
0.1502	0.9491	0.9444	0.9399	0.9353	0.9306
0.3000	0.9357	0.9311	0.9266	0.9220	0.9174
0.4492	0.9231	0.9186	0.9141	0.9095	0.9050
0.5998	0.9110	0.9065	0.9020	0.8975	0.8929
0.7548	0.8989	0.8945	0.8900	0.8855	0.8809
1.0000	0.8803	0.8759	0.8714	0.8669	0.8624
X_1	ρ [g/ccm] 303.15 K	ρ [g/ccm] 308.15 K	ρ [g/ccm] 313.15 K	ρ [g/ccm] 318.15 K	ρ [g/ccm] 323.15 K
0.0000	0.9399	0.9354	0.9309	0.9263	0.9217
0.1502	0.9261	0.9215	0.9170	0.9124	0.9078
0.3000	0.9129	0.9083	0.9038	0.8992	0.8946
0.4492	0.9004	0.8959	0.8913	0.8867	0.8820
0.5998	0.8884	0.8838	0.8792	0.8746	0.8699
0.7548	0.8764	0.8718	0.8672	0.8625	0.8579
1.0000	0.8578	0.8532	0.8486	0.8439	0.8392
X_1	ρ [g/ccm] 328.15 K	ρ [g/ccm] 333.15 K			
0.0000	0.9179	0.9132			
0.1502	0.9033	0.8990			
0.3000	0.8901	0.8857			
0.4492	0.8775	0.8730			
0.5998	0.8653	0.8607			
0.7548	0.8532	0.8485			
1.0000	0.8345	0.8298			

Cyclohexan(1)/n-Heptan(2)

Tabelle A7: Experimentell mittels Pendant drop Methode ermittelte Oberflächenspannung binärer Mischungen von Cyclohexan(1)/n-Heptan(2)

X_1	γ [mN/m]	γ [mN/m]	γ [mN/m]	γ [mN/m]	γ [mN/m]
	287.810 K	297.820 K	307.860 K	317.860 K	327.880 K
1.0000	25,34 ± 0.04	24.20 ± 0.03	23.02 ± 0.03	21.84 ± 0.04	20.71 ± 0.03
0.8980	24.39 ± 0.08	23.32 ± 0.07	22.18 ± 0.07	21.07 ± 0.05	19.98 ± 0.05
0.8054	23.84 ± 0.01	22.72 ± 0.06	21.64 ± 0.05	20.56 ± 0.05	19.48 ± 0.05
0.7003	23.08 ± 0.03	22.14 ± 0.06	21.06 ± 0.06	20.01 ± 0.06	18.95 ± 0.05
0.6002	22.62 ± 0.01	21.57 ± 0.06	20.53 ± 0.10	19.55 ± 0.06	18.44 ± 0.12
0.4984	22.27 ± 0.01	21.21 ± 0.02	20.19 ± 0.03	19.16 ± 0.07	17.99 ± 0.08
0.4010	21.88 ± 0.01	20.90 ± 0.02	19.87 ± 0.01	18.82 ± 0.06	17.52 ± 0.10
0.3078	21.65 ± 0.01	20.52 ± 0.01	19.58 ± 0.01	18.53 ± 0.01	17.41 ± 0.21
0.2022	21.31 ± 0.01	20.25 ± 0.02	19.25 ± 0.01	18.36 ± 0.01	17.05 ± 0.10
0.1022	20.91 ± 0.01	19.95 ± 0.03	18.91 ± 0.01	17.91 ± 0.04	16.83 ± 0.05
0.0000	20.70 ± 0.02	19.63 ± 0.05	18.68 ± 0.03	17.76 ± 0.05	16.68 ± 0.03

Tabelle A8: Experimentell mittels Densimeter bestimmte Flüssigdichte binärer Mischungen von Cyclohexan(1)/n-Heptan(2)

X_1	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]
	283.15 K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K
1.0000	0.7879	0.7832	0.7786	0.7739	0.7692
0.8980	0.7742	0.7697	0.7651	0.7605	0.7558
0.8054	0.7615	0.7580	0.7535	0.7490	0.7444
0.7003	0.7508	0.7464	0.7420	0.7375	0.7330
0.6002	0.7339	0.7315	0.7288	0.7256	0.7220
0.4984	0.7308	0.7265	0.7222	0.7178	0.7133
0.4010	0.7223	0.7179	0.7136	0.7092	0.7048
0.3078	0.7146	0.7104	0.7061	0.7017	0.6974
0.2022	0.7065	0.7022	0.6980	0.6936	0.6893
0.1022	0.6992	0.6950	0.6908	0.6865	0.6822
0.0000	0.6922	0.6880	0.6838	0.6795	0.6752

X_1	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]
	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K	328.15 K
1.0000	0.7644	0.7596	0.7548	0.7500	0.7452
0.8980	0.7512	0.7465	0.7418	0.7371	0.7323
0.8054	0.7398	0.7352	0.7306	0.7259	0.7212
0.7003	0.7284	0.7239	0.7193	0.7147	0.7100
0.6002	0.7181	0.7138	0.7093	0.7047	0.7001
0.4984	0.7089	0.7044	0.6999	0.6954	0.691
0.4010	0.7004	0.6960	0.6915	0.6869	0.6824
0.3078	0.6930	0.6886	0.6841	0.6796	0.6751
0.2022	0.6850	0.6806	0.6761	0.6717	0.6672
0.1022	0.6778	0.6735	0.6690	0.6646	0.6601
0.0000	0.6709	0.6665	0.6621	0.6577	0.6532

X_1	ρ [g/ccm] 333.15 K				
1.0000	0.7403				
0.8980	0.7275				
0.8054	0.7165				
0.7003	0.7053				
0.6002	0.6955				
0.4984	0.6862				
0.4010	0.6778				
0.3078	0.6705				
0.2022	--				
0.1022	0.6555				
0.0000	0.6487				

Cyclohexan(1)/Aceton(2)

Tabelle A9: Experimentell mittels Pendant drop Methode ermittelte Oberflächenspannung binärer Mischungen von Cyclohexan(1)/Aceton(2)

X_1	γ [mN/m]			
	287.810 K	297.820 K	307.860 K	317.860 K
0.0000	23.94 ± 0.06	22.78 ± 0.01	21.59 ± 0.01	20.33 ± 0.01
0.1002	23.54 ± 0.02	22.25 ± 0.03	21.03 ± 0.01	19.91 ± 0.01
0.2001	23.19 ± 0.06	22.02 ± 0.03	20.78 ± 0.03	19.63 ± 0.03
0.2993	23.23 ± 0.04	22.02 ± 0.04	20.82 ± 0.02	19.63 ± 0.01
0.3979	23.33 ± 0.02	22.08 ± 0.02	20.89 ± 0.02	19.70 ± 0.04
0.4964	23.58 ± 0.01	22.22 ± 0.02	21.14 ± 0.02	20.00 ± 0.01
0.6000	23.91 ± 0.06	22.53 ± 0.03	21.35 ± 0.03	20.30 ± 0.16
0.6975	24.31 ± 0.10	22.84 ± 0.04	21.60 ± 0.10	20.56 ± 0.04
0.7993	24.69 ± 0.06	23.24 ± 0.03	22.08 ± 0.04	21.04 ± 0.05
0.8994	25.12 ± 0.05	23.82 ± 0.13	22.58 ± 0.05	21.46 ± 0.08
1.0000	25.34 ± 0.04	24.20 ± 0.02	23.02 ± 0.03	21.84 ± 0.04

Tabelle A10: Experimentell mittels Densimeter bestimmte Flüssigdichte binärer Mischungen von Cyclohexan(1)/Aceton(2)

X_1	ρ [g/ccm]			
	288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0.0000	0.7982	0.7870	0.7754	0.7625
0.1002	0.7900	0.7797	0.7684	0.7569
0.2001	0.7866	0.7753	0.7642	0.7530
0.2993	0.7832	0.7723	0.7614	0.7502
0.3979	0.7811	0.7697	0.7596	0.7486
0.4964	0.7797	0.7692	0.7586	0.7478
0.6000	0.7789	0.7686	0.7582	0.7476
0.6975	0.7789	0.7687	0.7599	0.7483
0.7993	0.7794	0.7695	0.7596	0.7496
0.8994	0.7807	0.7711	0.7614	0.7516
1.0000	0.7832	0.7739	0.7644	0.7548

Toluen(1)/Aceton(2)*Tabelle A11: Experimentell mittels Pendant drop Methode ermittelte Oberflächenspannung binärer Mischungen von Toluen(1)/Aceton(2)*

X_1	γ [mN/m]	γ [mN/m]	γ [mN/m]	γ [mN/m]	γ [mN/m]
	287.810 K	297.820 K	307.860 K	317.860 K	327.880 K
0.0000	23.94 ± 0.06	22.78 ± 0.01	21.59 ± 0.01	20.33 ± 0.01	19.01 ± 0.03
0.1000	24.56 ± 0.04	23.28 ± 0.04	22.08 ± 0.02	20.90 ± 0.02	19.74 ± 0.07
0.2002	25.24 ± 0.05	23.78 ± 0.03	22.58 ± 0.03	21.44 ± 0.02	20.32 ± 0.06
0.3002	25.89 ± 0.01	24.36 ± 0.04	23.10 ± 0.03	22.18 ± 0.04	21.07 ± 0.08
0.3997	26.46 ± 0.02	24.93 ± 0.03	23.77 ± 0.04	22.67 ± 0.04	21.80 ± 0.08
0.4973	27.10 ± 0.04	25.55 ± 0.04	24.40 ± 0.03	23.25 ± 0.03	22.20 ± 0.06
0.6011	27.68 ± 0.05	26.00 ± 0.04	25.00 ± 0.03	24.11 ± 0.03	22.97 ± 0.08
0.7004	28.24 ± 0.05	26.50 ± 0.01	25.40 ± 0.07	24.40 ± 0.05	23.56 ± 0.01
0.7998	28.48 ± 0.02	27.10 ± 0.14	26.00 ± 0.02	24.99 ± 0.02	23.83 ± 0.03
0.8982	28.73 ± 0.01	27.33 ± 0.09	26.24 ± 0.03	25.20 ± 0.05	24.14 ± 0.04
1.0000	28.93 ± 0.03	27.76 ± 0.05	26.60 ± 0.05	25.46 ± 0.04	24.29 ± 0.04

Tabelle A12: Experimentell mittels Densimeter bestimmte Flüssigdichte in binärer Mischungen von Toluen/Aceton(2)

X_1	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]
	283.15 K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0.0000	0.8032	0.7982	0.7926	0.7870	0.7812
0.1000	0.8151	0.8098	0.8042	0.7988	0.7933
0.2002	0.8235	0.8182	0.8125	0.8071	0.8016
0.3002	0.8322	0.8268	0.8214	0.8161	0.8108
0.3997	0.8412	0.8361	0.8307	0.8256	0.8204
0.4973	0.8476	0.8426	0.8373	0.8323	0.8272
0.6011	0.8547	0.8499	0.8446	0.8397	0.8347
0.7004	0.8608	0.8560	0.8509	0.8461	0.8413
0.7998	0.8664	0.8617	0.8566	0.8519	0.8472
0.8982	0.8715	0.8669	0.8619	0.8573	0.8526
1.0000	0.8759	0.8714	0.8669	0.8624	0.8578
X_1	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]	ρ [g/ccm]
	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K	328.15 K
0.0000	0.7754	0.7696	0.7625	0.7562	0.7493
0.1000	0.7877	0.7820	0.7762	0.7702	0.7640
0.2002	--	0.7904	0.7846	0.7789	0.7732
0.3002	0.8055	0.8001	0.7946	0.7891	0.7835
0.3997	0.8151	0.8097	0.8042	0.7986	0.7929
0.4973	0.8221	0.8169	0.8116	0.8063	0.8010
0.6011	0.8297	0.8247	0.8195	0.8144	0.8092
0.7004	0.8364	0.8314	0.8264	--	0.8163
0.7998	0.8424	0.8376	0.8327	0.8277	0.8228
0.8982	0.8479	0.8432	0.8384	0.8336	0.8287
1.0000	0.8532	0.8486	0.8439	0.8392	0.8345

X_1	ρ [g/ccm] 333.15 K				
0.0000	0.7423				
0.1000	0.7573				
0.2002	0.7675				
0.3002	0.7781				
0.3997	0.7873				
0.4973	0.7956				
0.6011	0.8039				
0.7004	0.8112				
0.7998	0.8178				
0.8982	0.8238				
1.0000	0.8298				

n-Heptan/DMF

Tabelle A13: Experimentell mittels Auftriebsmethode bestimmte Koexistenzdichten und Dichtedifferenzen im Flüssig-Flüssig System n-Heptan/DMF

T [K]	ρ [g/ccm] n-Heptan-reiche Phase	ρ [g/ccm] DMF-reiche Phase	$\Delta\rho$ [g/ccm] Dichtedifferenz
298.210	0.6893	0.9060	0.2166
303.165	0.6863	0.8973	0.2109
308.120	0.6844	0.8883	0.2039
313.095	0.6831	0.8785	0.1954
318.050	0.6799	0.8679	0.1880
323.015	0.6820	0.8557	0.1737
332.935	0.6857	0.8256	0.1399
335.405	0.6884	0.8158	0.1274
337.890	0.6932	0.8052	0.1120
338.890	0.6956	0.7994	0.1037
339.885	0.6995	0.7928	0.0933
340.360	0.7005	0.7884	0.0880
340.475	0.7023	0.7877	0.0855
340.475	0.7008	0.7877	0.0870
340.870	0.7043	0.7849	0.0806
340.875	0.7023	0.7838	0.0815
340.875	0.7030	0.7838	0.0808
341.175	0.7044	0.7808	0.0764
341.460	0.7059	0.7771	0.0713
341.460	0.7053	0.7771	0.0719
341.850	0.7056	0.7802	0.0746
341.950	0.7085	0.7784	0.0698
342.050	0.7082	0.7767	0.0686
342.155	0.7103	0.7749	0.0646
342.155	0.7109	0.7755	0.0646
342.250	0.7125	0.7735	0.0610
342.250	0.7123	0.7735	0.0612
342.345	0.7171	0.7672	0.0501
342.400	0.7190	0.7659	0.0468

342.450	0.7202	0.7644	0.0443
342.505	0.7218	0.7617	0.0399
342.555	0.7196	0.7586	0.0390
342.600	0.7258	0.7558	0.0300
342.640	0.7253	0.7506	0.0253
342.640	0.7254	0.7506	0.0252

Tabelle A14: Experimentell mittels Pendant-drop Methode ermittelte Grenzflächenspannung im System n-Heptan/DMF

T [K]	γ [mN/m]
297.825	2.49 ± 0.01
302.830	2.19 ± 0.05
307.850	1.87 ± 0.03
312.850	1.59 ± 0.01
317.860	1.26 ± 0.04
322.860	0.930 ± 0.01
327.880	0.660 ± 0.02
332.880	0.420 ± 0.02
334.870	0.302 ± 0.02
336.860	0.213 ± 0.01
337.880	0.169 ± 0.008
338.880	0.122 ± 0.002
339.870	0.086 ± 0.003
340.870	0.042 ± 0.002
341.250	0.032 ± 0.003
341.880	0.020 ± 0.002
342.180	0.011 ± 0.002

n-Heptan/NMP

Tabelle A15: Experimentell mittels Auftriebsmethode bestimmte Koexistenzdichten und Dichtedifferenzen im Flüssig-Flüssig System n-Heptan/NMP

T [K]	ρ [g/ccm] NMP-reiche Phase	ρ [g/ccm] n-Heptan-reiche Phase	$\Delta\rho$ [g/ccm] Dichtedifferenz
293.155	0.9717	0.70523	0.26647
298.150	0.9621	0.70783	0.25427
298.190	0.9587	0.707	0.2517
303.150	0.9488	0.7095	0.2393
303.155	0.946	0.7059	0.2401
308.125	0.9329	0.708	0.2249
308.150	0.93519	0.7112	0.22399
313.080	0.9171	0.7143	0.2028
313.155	0.9149	0.7146	0.2003
318.045	0.8986	0.7203	0.1783
318.150	0.8944	0.7227	0.1717
322.490	0.8753	0.7323	0.143
323.255	0.8634	0.7394	0.124
324.250	0.8544	0.7457	0.1087

325.250	0.842	0.755	0.087
325.350	0.8397	0.7568	0.0829
325.450	0.8389	0.7575	0.0814
325.455	0.8448	0.7523	0.0925
325.450	0.8428	0.7543	0.0885
325.550	0.8398	0.7566	0.0832
325.650	0.8392	0.7571	0.0821
326.305	0.8279	0.7654	0.0625
326.400	0.8154	0.7742	0.0412
326.400	0.8223	0.765	0.0573
326.480	0.8195	0.7679	0.0609
326.485	0.8284	0.7675	0.0516

Tabelle A16: Experimentell mittels Pendant-drop Methode ermittelte Grenzflächenspannung im System n-Heptan/NMP

T [K]	γ [mN/m]
297.757	1.202 \pm 0.008
302.782	0.930 \pm 0.002
307.805	0.680 \pm 0.004
312.838	0.450 \pm 0.002
317.794	0.240 \pm 0.002
320.652	0.137 \pm 0.003
322.797	0.079 \pm 0.002
323.751	0.055 \pm 0.001
324.803	0.033 \pm 0.004
325.433	0.019 \pm 0.005
325.809	0.012 \pm 0.002
326.100	0.009 \pm 0.001

n-Heptan/n-Decan

Tabelle A17: Experimentell mittels Auftriebsmethode bestimmte Koexistenzdichten und Dichtedifferenzen im Flüssig-Flüssig System n-Heptan/n-Decan

T [K]	ρ [g/ccm]		$\Delta\rho$ [g/ccm] Dichtedifferenz
	n-Heptan-reiche Phase	n-Decan-reiche Phase	
298.155	0.7315	0.9256	0.1941
303.150	0.7283	0.9188	0.1905
308.150	0.7260	0.9118	0.1858
313.150	0.7238	0.9046	0.1808
318.155	0.7217	0.8970	0.1752
323.165	0.7194	0.8890	0.1697
328.150	0.7180	0.8805	0.1625
333.150	0.7163	0.8712	0.1549
338.150	0.7162	0.8614	0.1452
340.655	0.7166	0.8557	0.1391
343.150	0.7170	0.8496	0.1326

345.650	0.7177	0.8429	0.1252
348.155	0.7190	0.8357	0.1167
348.150	0.7190	0.8362	0.1173
350.655	0.7210	0.8274	0.1064
350.655	0.7210	0.8280	0.1070
353.150	0.7248	0.8177	0.0929
354.150	0.7269	0.8134	0.0866
355.150	0.7295	0.8078	0.0783
356.155	0.7333	0.8015	0.0682
357.155	0.7397	0.7926	0.0529
357.650	0.7449	0.7856	0.0407
357.750	0.7462	0.7841	0.0380
357.850	0.7463	0.7840	0.0378
357.955	0.7491	0.7809	0.0318

Tabelle A18: Experimentell mittels Pendant-drop Methode ermittelte Grenzflächenspannung im System n-Heptan/n-Dekan

T [K]	γ [mN/m]
292.781	3.78 ± 0.02
297.766	3.41 ± 0.02
302.794	3.10 ± 0.01
307.811	2.72 ± 0.01
312.793	2.40 ± 0.01
317.799	2.09 ± 0.01
322.781	1.82 ± 0.01
327.813	1.53 ± 0.01
332.811	1.24 ± 0.01
337.764	0.95 ± 0.005
342.780	0.69 ± 0.005
346.801	0.48 ± 0.004
348.322	0.37 ± 0.004
350.112	0.32 ± 0.002
352.770	0.19 ± 0.002
353.651	0.15 ± 0.004
354.755	0.105 ± 0.003
355.310	0.083 ± 0.003
355.623	0.070 ± 0.002
356.150	0.056 ± 0.003
356.720	0.035 ± 0.002
357.152	0.019 ± 0.003
357.451	0.012 ± 0.002

n-Heptan/Toluen/DMF

Tabelle A19: Experimentell mittels Auftriebsmethode bestimmte Koexistenzdichten und Dichtedifferenzen im Flüssig-Flüssig System n-Heptan/Toluen/DMF.

T [K]	ρ [g/ccm] n-Heptan-reiche Phase	ρ [g/ccm] n-DMF-reiche Phase	$\Delta\rho$ [g/ccm] Dichtedifferenz
HTD1 ($x_H = 0.4595$, $x_D = 0.4603$, $x_T = 0.0802$)			
298.150	0.7053	0.8905	0.1852
303.150	0.7036	0.8802	0.1766
308.155	0.7032	0.8690	0.1658
313.145	0.7038	0.8561	0.1523
318.155	0.7068	0.8409	0.1341
323.150	0.7128	0.8213	0.1085
324.150	0.7155	0.8164	0.1009
325.150	0.7182	0.8110	0.0928
325.655	0.7201	0.8071	0.0870
327.150	0.7269	0.7941	0.0672
328.155	0.7404	0.7762	0.0358
T [K]	ρ [g/ccm] n-Heptan-reiche Phase	ρ [g/ccm] n-DMF-reiche Phase	$\Delta\rho$ [g/ccm] Dichtedifferenz
HTD2 ($x_H = 0.4419$, $x_D = 0.4381$, $x_T = 0.1200$)			
298.150	0.7157	0.8807	0.1650
303.150	0.7157	0.8692	0.1535
308.150	0.7170	0.8555	0.1385
313.155	0.7208	0.8389	0.1181
318.155	0.7280	0.8147	0.0867
319.650	0.7350	0.8000	0.0650
320.650	0.7552	0.7835	0.0283
T [K]	ρ [g/ccm] n-Heptan-reiche Phase	ρ [g/ccm] n-DMF-reiche Phase	$\Delta\rho$ [g/ccm] Dichtedifferenz
HTD3 ($x_H = 0.3922$, $x_D = 0.4182$, $x_T = 0.1896$)			
298.155	0.7498	0.8467	0.0969
299.150	0.7509	0.8436	0.0927
300.155	0.7536	0.8384	0.0848
301.160	0.7568	0.8322	0.0754
302.155	0.7609	0.8250	0.0641
303.155	0.7721	0.8116	0.0395
T [K]	ρ [g/ccm] n-Heptan-reiche Phase	ρ [g/ccm] n-DMF-reiche Phase	$\Delta\rho$ [g/ccm] Dichtedifferenz
HTD4 ($x_H = 0.3679$, $x_D = 0.3922$, $x_T = 0.2399$)			
286.155	0.7586	0.8603	0.1017
287.150	0.7610	0.8561	0.0951
288.150	0.7660	0.8517	0.0857
289.155	0.7700	0.8467	0.0767

290.150	0.7750	0.8401	0.0651
290.650	0.7778	0.8362	0.0584
290.950	0.7793	0.8344	0.0551
291.150	0.7810	0.8316	0.0506
291.400	0.7830	0.8290	0.0460
291.650	0.7862	0.8256	0.0394
T [K]	ρ [g/ccm] n-Heptan-reiche Phase	ρ [g/ccm] n-DMF-reiche Phase	$\Delta\rho$ [g/ccm] Dichtedifferenz
HTD5 ($x_H = 0.4215$, $x_D = 0.4314$, $x_T = 0.1471$)			
298.150	0.7290	0.8675	0.1385
300.650	0.7282	0.8609	0.1327
303.155	0.7279	0.8529	0.1250
308.150	0.7350	0.8330	0.0980
310.150	0.7390	0.8231	0.0841
311.155	0.7440	0.8154	0.0714
312.150	0.7530	0.8033	0.0503

Tabelle A20: Experimentell mittels Pendant-drop Methode ermittelte Grenzflächenspannung im System n-Heptan/Toluen/DMF

T [K]	γ [mN/m]
HTD1	
297.754	1.490 ± 0.010
302.764	1.157 ± 0.003
307.789	0.883 ± 0.004
312.786	0.635 ± 0.002
317.784	0.384 ± 0.003
322.775	0.150 ± 0.005
323.784	0.115 ± 0.006
324.774	0.078 ± 0.005
325.345	0.060 ± 0.002
325.668	0.053 ± 0.010
326.223	0.036 ± 0.004
326.557	0.027 ± 0.005
327.234	0.014 ± 0.004
T [K]	γ [mN/m]
HTD2	
297.755	0.861 ± 0.005
302.768	0.605 ± 0.002
307.791	0.390 ± 0.002
312.797	0.210 ± 0.005
314.567	0.160 ± 0.004
315.468	0.120 ± 0.004
315.788	0.105 ± 0.003
316.553	0.090 ± 0.003
317.223	0.073 ± 0.004

317.786	0.055 ± 0.005
318.332	0.040 ± 0.003
T [K]	γ [mN/m]
HTD3	
296.741	0.168 ± 0.005
297.741	0.134 ± 0.004
298.747	0.110 ± 0.007
298.758	0.104 ± 0.060
299.746	0.072 ± 0.002
299.763	0.065 ± 0.030
300.748	0.050 ± 0.004
300.759	0.045 ± 0.020
301.223	0.035 ± 0.004
301.733	0.023 ± 0.006

Tabelle A21: Experimentell mittels Pendant-drop Methode ermittelte Oberflächenspannung homogener Mischungen von Heptan(1)/Toluen(2)/DMF(3)

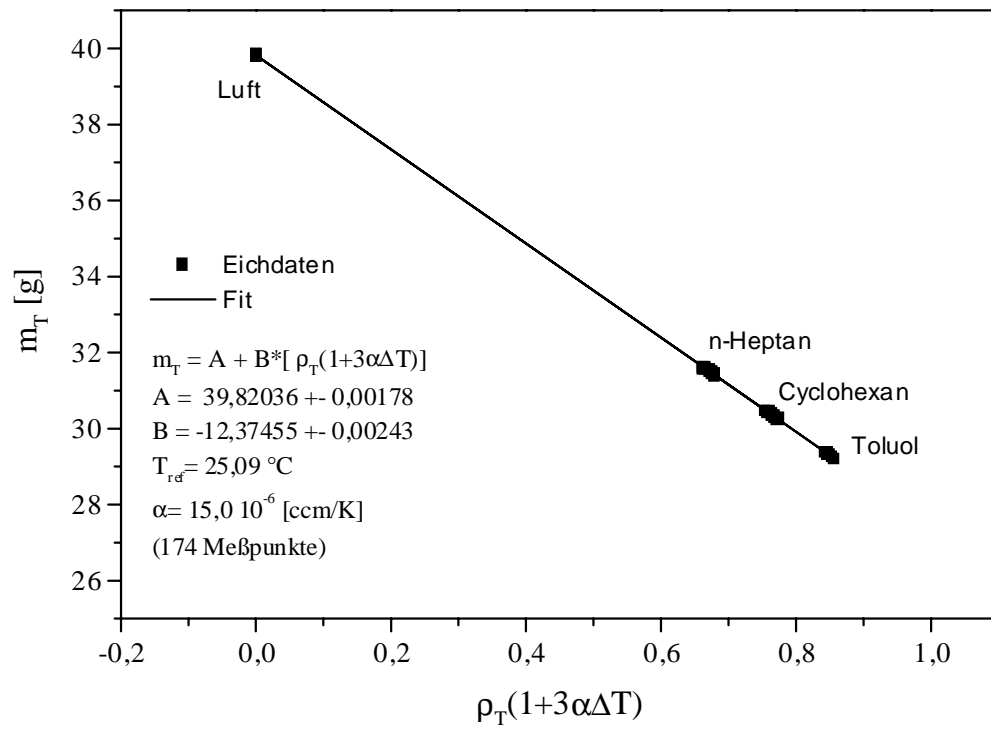
X_1	X_2	γ [mN/m]	γ [mN/m]	γ [mN/m]	γ [mN/m]
		287.810 K	297.820 K	307.860 K	317.860 K
0.8497	0.1002	21.04	19.87		18.26
0.7496	0.2000	21.76			18.85
0.6501	0.3000	22.28			19.38
0.4498	0.4999	23.52	22.47		20.06
0.0500	0.0502	30.30	28.57		27.67
0.0497	0.1496	29.78	29.69		27.44
0.0498	0.2515	29.52	28.67		27.22
0.0498	0.3508	29.85	28.39	27.59	26.99
0.1000	0.7500	27.39	26.42	25.38	24.41
0.1998	0.6488	25.73	24.74	23.86	21.77
0.2917	0.5605	24.65	23.59	22.59	21.95
0.0999	0.6504	27.31	26.35	25.76	24.93
0.2000	0.5501	25.58	24.64	23.53	22.75
0.2994	0.4493	23.61	23.30	22.56	21.56
0.0998	0.5482	27.28	26.14	25.65	24.53
0.1993	0.4485	24.98	24.22	23.47	22.58
0.1000	0.4553	27.03	26.25		23.92
0.0500	0.5496	28.86	27.86		
0.0502	0.6500	28.78	27.81		
0.0497	0.7456	28.57	27.52		
0.0521	0.8473	28.26	27.17		
0.3997	0.4499		22.69	21.73	21.07
0.5623	0.3071		21.58	20.62	19.68
0.5496	0.3998				19.98

Tabelle A22: Experimentell mittels Densimeter bestimmte Flüssigdichte in ternären Mischungen von *n*-Heptan(1)/Toluen(2)/DMF(3)

X_1	X_2	ρ [g/ccm] 288.15 K	ρ [g/ccm] 293.15 K	ρ [g/ccm] 298.15 K	ρ [g/ccm] 303.15 K
0.8497	0.1002	0.7085	0.7042	0.6999	0.6956
0.7496	0.2000	0.7230	0.7193	0.7150	0.7106
0.5496	0.3998	0.7569	0.7524	0.7480	0.7436
0.0500	0.0502	0.9348	0.9298	0.9252	0.9202
0.0497	0.1496	0.9259	0.9208	0.9160	0.9110
0.0498	0.2515	0.9175	0.9123	0.9073	0.9022
0.0498	0.3508	0.9078	0.9026	0.8977	0.8926
0.1000	0.7500	0.8598	0.8547	0.8499	0.8446
0.1998	0.6488	0.8364	0.8314	0.8265	0.8214
0.2917	0.5605	0.8160	0.8104	0.8056	0.8004
0.0999	0.6504	0.8683	0.8632	0.8582	0.8523
0.2000	0.5501	0.8477	0.8424	0.8373	0.8318
0.2994	0.4493	0.8273	0.8217	0.8161	0.8096
0.0998	0.5482	0.8733	0.8683	0.8633	0.8577
0.1993	0.4485	0.8526	0.8470	0.8405	0.8350
0.1000	0.4553	0.8818	0.8769	0.8724	0.8677
0.0500	0.5496	0.8916	0.8864	0.8811	0.8758
0.0502	0.6500	0.8837	0.8781	0.8732	0.8680
0.0497	0.7456	0.8752	0.8701	0.8650	0.8602
0.3997	0.4499	0.7913	0.7864	0.7817	0.7768
0.5623	0.3071	0.7577	0.7530	0.7483	0.7436
0.0521	0.8473	0.8650	0.8601	0.8555	0.8510
0.6501	0.3000	0.7394	0.7351	0.7307	0.7264
0.4498	0.4999	0.7752	0.7707	0.7662	0.7618
X_1	X_2	ρ [g/ccm] 308.15 K	ρ [g/ccm] 313.15 K	ρ [g/ccm] 318.15 K	ρ [g/ccm] 323.15 K
0.8497	0.1002	0.6912	0.6868	0.6823	0.6778
0.7496	0.2000	0.7062	0.7018		0.6927
0.5496	0.3998	0.7392	0.7347	0.7302	0.7256
0.0500	0.0502	0.9150		0.9074	0.8974
0.0497	0.1496	0.9058	0.8999	0.8945	0.8888
0.0498	0.2515	0.8961	0.8907	0.8849	0.8790
0.0498	0.3508	0.8873	0.8819	0.8763	0.8707
0.1000	0.7500	0.8395	0.8345	0.8295	0.8246
0.1998	0.6488	0.8161	0.8107	0.8053	0.8000
0.2917	0.5605	0.7951	0.7897	0.7843	0.7790
0.0999	0.6504	0.8473	0.8417	0.8361	0.8305
0.2000	0.5501	0.8249	0.8195	0.8132	0.8067
0.2994	0.4493	0.8082	0.7975	0.7907	0.7839
0.0998	0.5482	0.8526	0.8473	0.8420	0.8364
0.1993	0.4485	0.8292	0.8232	0.8162	0.8107
0.1000	0.4553	0.8628	0.8577	0.8500	0.8438
0.0500	0.5496	0.8704	0.8650	0.8596	0.8542
0.0502	0.6500	0.8628	0.8569	0.8517	0.8466
0.0497	0.7456	0.8552	0.8502	0.8451	0.8403
0.3997	0.4499	0.7716	0.7669	0.7617	0.7564

0.5623	0.3071	0.7388	0.7340	0.7293	0.7246
0.0521	0.8473	0.8463	0.8417	0.8370	0.8323
0.6501	0.3000	0.7219	0.7174	0.7129	0.7084
0.4498	0.4999	0.7573	0.7528	0.7483	0.7437
X_1	X_2	ρ [g/ccm] 328.15 K	ρ [g/ccm] 333.15 K		
0.8497	0.1002	0.67326	0.6686		
0.7496	0.2000	0.6882	0.6836		
0.5496	0.3998	0.7210	0.7163		
0.0500	0.0502	0.8887	0.8835		
0.0497	0.1496	0.8800	0.8751		
0.0498	0.2515	0.8721	0.8670		
0.0498	0.3508	0.8651	0.8596		
0.1000	0.7500	0.8198	0.8150		
0.1998	0.6488	0.7950	0.7902		
0.2917	0.5605	0.7740	0.7692		
0.0999	0.6504	0.8253	0.8204		
0.2000	0.5501	0.8003	0.7950		
0.2994	0.4493	0.7773	0.7717		
0.0998	0.5482	0.8316	0.8268		
0.1993	0.4485	0.8054	0.8005		
0.1000	0.4553	0.8378	0.8328		
0.0500	0.5496	0.8491	0.8443		
0.0502	0.6500	0.8417	0.8368		
0.0497	0.7456	0.8355	0.8307		
0.3997	0.4499	0.7514	0.7466		
0.5623	0.3071	0.7199	0.7152		
0.0521	0.8473	0.8276	0.8228		
0.6501	0.3000	0.7038	0.6992		
0.4498	0.4999	0.7390	0.7343		

Kalibrierung der Auftriebsmethode



7 Literaturverzeichnis

-
- ¹ F. Hirche, M. H. J. Koch, S. König, T. Wadewitz and R. U.-H. Hofmann, *Enzyme and Microb. Technol.*, 20, 453 (1997)
- ² J. S. Rowlinson in: „*J. D. van der Waals: On the continuity of the gaseous and liquid states*“, North-Holland Physics Publishing Amsterdam (1988)
- ³ H. T. Davis, *Statistical mechanics of phases and interfaces, and thin films*, VCH Publishers, Inc. (1996)
- ⁴ R. Evans, *Advances in Physics* 28, 143 (1979)
- ⁵ R. Evans in : „*Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*“ ed. By D: Henderson, Marcel Dekker (1992)
- ⁶ R. Evans in: „*Liquids at Interfaces*“, ed. By J. Charvolin, J. F. Joanny and J. Zinn-Justin, North Holland (1990)
- ⁷ P. Tarazona and R. Evans, *Mol. Phys.* 52, 847 (1984)
- ⁸ P. Tarazona, U. Marini Bettolo Marconi and R. Evans, *Mol. Phys.* 60, 573 (1987)
- ⁹ B. Q. Lu, R. Evans and M.M. Telo da Gama, *Mol. Phys.* 55, 1319 (1985)
- ¹⁰ D. E. Sullivan, *Phys. Rev. B* 20, 3991 (1979); *J. Chem. Phys.* 74, 2604 (1981)
- ¹¹ J. Fischer and M. Methfessel, *Phys. Rev. A* 22, 2836 (1980)
- ¹² J. Fischer and U. Heinbuch, *J. Chem. Phys.* 88, 1909 (1987)
- ¹³ M. Wendland, S. Salzmann, U. Heinbuch and J. Fischer, *Mol. Phys.* 67, 161 (1989)
- ¹⁴ M. Wendland, U. Heinbuch and J. Fischer, *Fluid Phase Equilibria* 48, 259 (1989)
- ¹⁵ S. Sokolowski and J. Fischer, *Mol. Phys.* 70, 1097 (1990)
- ¹⁶ R. Lovett, C. Y. Mou, F.P. Buff, *J. Chem. Phys.* 65, 570 (1976)

-
- ¹⁷ L. Blum, *Structured charged interfaces: Theory and Experiment*, 4. Liblice Conference on the Statistical Mechanics of Liquids 1994
- ¹⁸ T. A. Charepanova and A. V. Stekolovnik, *Mol. Phys.* 82, 124 (1994)
- ¹⁹ B. Tjipto-Margo, A. K. Sen, L. Mederos and D. E. Sullivan, *Mol. Phys.* 67, 601 (1989)
- ²⁰ M. L. Rosinberg, *Perturbation density functional theory for inhomogeneous polyatomic fluids*, 4. Liblice Conference on Statistical Mechanics of Liquids 1994
- ²¹ R. Evans, R. J. F. de Carvalho, J. R. Henderson and D. C. Hoyle, *J. Chem. Phys.* 100, 591 (1994)
- ²² R. Evans, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 98, 345 (1994)
- ²³ G. E. Luengo, J. Aracil, R. G. Rubio, M. Diaz Pena, *J. Phys. Chem.* 92, 228 (1988)
- ²⁴ J. Aracil, G. Luengo, B. S. Almeida, M. M. Telo da Gama, R. G. Rubio, M. Diaz Pena, *J. Phys. Chem.* 93, 3210 (1989)
- ²⁵ B. S. Almeida, M. M. Telo da Gama, *J. Phys. Chem.* 93, 4132 (1989)
- m00²⁶ M. M. Telo da Gama, R. Evans, *Mol. Phys.* 41, 1091 (1980)
- ²⁷ M. M. Telo da Gama, R. Evans, *Mol. Phys.* 48, 229 (1983)
- ²⁸ M. M. Telo da Gama, R. Evans, *Mol. Phys.* 48, 251 (1983)
- ²⁹ D. J. Lee, M. M. Telo da Gama, K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* 53, 1113 (1984)
- ³⁰ M. M. Telo da Gama, J. H. Thurtell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 82, 1721 (1986)
- ³¹ M. M. Telo da Gama, K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* 59, 227 (1986)
- ³² B. K. Peterson, K. E. Gubbins, G. S. Heffelfinger, U. Marini Bettolo Marconi and F. van Swol, *J. Chem. Phys.* 88, 6487 (1988)
- ³³ B. K. Peterson and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* 62, 215 (1987)
- ³⁴ P. Tarazona, *Phys. Rev. A* 31, 2672 (1985)

-
- ³⁵ W. A. Curtin, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* 32, 2909 (1985)
- ³⁶ Z. Tang, L. E. Scriven and H. T. Davis, *J. Chem. Phys.* 95, 2659 (1991)
- ³⁷ T. F. Meister, D. M. Kroll, *Phys. Rev. A* 31, No.6, 4055 (1985)
- ³⁸ D. M. Kroll, B. B. Laird, *Phys. Rev. A* 42, No.8, 4806 (1990)
- ³⁹ B. B. Laird, D. M. Kroll, *Phys. Rev. A* 42, No.8, 4810 (1990)
- ⁴⁰ Z. Tan, U. Marini Betollo Marconi, F. Van Swol, K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.* 90, No.7, 3704 (1989)
- ⁴¹ R. D. Groot, *Mol. Phys.* 60, No.1, 45 (1987)
- ⁴² Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. Lett.* 63, No.9, 980 (1989)
- ⁴³ Y. Rosenfeld, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 9289 (1996)
- ⁴⁴ Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Löwen, P. Tarazona, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, L577 (1996)
- ⁴⁵ E. Kierlik, M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A* 44, No. 8 5025 (1991)
- ⁴⁶ E. Kierlik, Y. Fan, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, *J. Chem. Phys.* 102, No.9, 3712 (1995)
- ⁴⁷ S. Phan, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. E* 48, No.1 618 (1993)
- ⁴⁸ E. Kierlik, M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A* 42, No.6, 3382 (1990)
- ⁴⁹ E. Kierlik, M. L. Rosinberg, J. E. Finn, P. A. Monson, *Mol. Phys.* 75, No.6, 1435 (1992)
- ⁵⁰ S. Sokolowski, J. Fischer, *J. Chem. Phys.* 96, 5441 (1992)
- ⁵¹ M. J. P. Nijmeijer, A. F. Bakker, C. Bruin, J. H. Sikkenk, *J. Chem. Phys.* 89, 3789 (1988)
- ⁵² E. Salomons, M. Mareschal, *J. Phys.: Condens. Matter* 3, 3645 (1991)

-
- ⁵³ E. Salomons, M. Mareschal, *J. Phys.: Condens. Matter* 3, 9215 (1991)
- ⁵⁴ C. D. Holcomb, P. Clancy, J. A. Zollweg, *Mol. Phys.* 78, 437 (1993)
- ⁵⁵ M. J. Haye, C Bruin, *J. Chem. Phys.* 100, 556 (1994)
- ⁵⁶ L-J. Chen, *J. Chem. Phys.* 103, 10214 (1995)
- ⁵⁷ J. Stecki, S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.* 105, 4191 (1996)
- ⁵⁸ M. Mareschal, M. Baus, R. Lovett, *J. Chem. Phys.* 106, 645 (1997)
- ⁵⁹ D. Langevin (ed.), „*Light Scattering by Liquid Surfaces and complementary Techniques*“, Marcel Dekker (1992)
- ⁶⁰ J. Als-Nielsen, G. Materlik, *Physiks Today* 12, 34 (1995)
- ⁶¹ S.A.Rice, *Nature* Vol.316, 11,July (1985)
- ⁶² D. K. Schwartz, A. Braslau, B. Ocko, P. S. Pershan, J. Als-Nielsen, J. S. Huang, *Phys. Rev. A* 38, 5817 (1988)
- ⁶³ P.S.Pershan, *Physica A* 172, 17 (1991)
- ⁶⁴ P. S. Pershan, *J. Phys.: Condens. Matter* A37, 6 (1994)
- ⁶⁵ A. Braslau, P.S. Pershan, G. Swislow, B.M. Ocko, J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. A* 38, 2457 (1988)
- ⁶⁶ B. M. Ocko, X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, M. Deutsch, *Phys. Rev. Letters* 72, 242 (1991)
- ⁶⁷ M. K. Sanyal, S. K. Sinha, K. G. Huang, B. M. Ocko, *Phys. Rev. Letters* 66, 628 (1991)
- ⁶⁸ P. S. Pershan, *Physica A* 200, 50 (1993)
- ⁶⁹ I. M. Tidswell, T. A. Rabedeau, P. S. Pershan, S. D. Kosowsky, *Phys. Rev. Letters* 66, 2108 (1991)
- ⁷⁰ A. Braslau, M.Deutsch, P.S. Pershan, A.H. Weiss, J. Als-Nielsen, J. Bohr, *Phys. Rev. Letters* 54, 114 (1985)

-
- ⁷¹ J. S. Pedersen, *J. Appl. Cryst.*, 25, 129 (1992)
- ⁷² J. S. Pedersen, I. W. Hamley, *J. Appl. Cryst.*, 27, 36 (1994)
- ⁷³ J. S. Pedersen, I. W. Hamley, *Physica B* 198, 16 (1994)
- ⁷⁴ P.S. Pershan, *Phys. Rev. E*, 50, 2369 (1994)
- ⁷⁵ D. Beaglehole, *Physica* 100B, 163-174 (1980)
- ⁷⁶ J. Meunier, *J. Physique* 48 (1987) p. 1819
- ⁷⁷ D. H. Everett, *Pure & Appl. Chem.* 59, 45 (1987)
- ⁷⁸ P. K. Chattoraj and H. S. Birdi, „*Adsorption and the Gibbs Surface Excess*“ Plenum Press, New York London, (1984)
- ⁷⁹ R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, D. H. Everett, „*Surface Tension and Adsorption*“, Longmans, Green & Co LTD (1966)
- ⁸⁰ Arthur W. Adamson; „*Physical Chemistry of Surfaces*“ J. Wiley & Sons Inc. (1990)
- ⁸¹ M. J. Schwuger; „*Lehrbuch der Grenzflächenchemie*“ Georg Thieme Verlag Stuttgart New York (1996)
- ⁸² J. P. Hansen, I. R. McDonald, „*Theorie of Simple Liquids*“, Academic Press (1986)
- ⁸³ K. Lucas, „*Angewandte Statistische Thermodynamik*“, Springer Verlag (1986)
- ⁸⁴ J. S. Rowlinson, B. Widom, „*Molecular Theory of Capillarity*“, Clarendon Press Oxford (1989)
- ⁸⁵ C. Ebner, W. F. Saam, D. Stroud, *Phys. Rev. A* 14, 226 (1976)
- ⁸⁶ N. D. Mermin, *Phys. Rev* **137**, A1441 (1964)
- ⁸⁷ J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 54, 5237 (1971)
- ⁸⁸ L. Verlet and J. Weiss, *Phys. Rev.* A5 939 (1972)

-
- ⁸⁹ G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, T. W. Leland, *J. Chem. Phys.* 54, 1523 (1971)
- ⁹⁰ E. Thiele, *J. Chem. Phys.* 39, 474 (1963)
- ⁹¹ J. L. Lebowitz, *Phys. Rev.* 133, 895 (1964)
- ⁹² H. Reiss, H. Frisch, J. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* 31, 369 (1959)
- ⁹³ E. Helfand, H. L. Frisch, J. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* 34, 1037 (1961)
- ⁹⁴ M. S. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 321 (1963)
- ⁹⁵ E. J. Thiele, *J. Chem. Phys.* 39, 474 (1964)
- ⁹⁶ W. R. Smith, D. Henderson, *Mol. Phys.*, 19, 411, (1970)
- ⁹⁷ J. Chang and S.I. Sandler, *Mol. Phys.* 81, 735 (1994)
- ⁹⁸ Y. Tang, B. C.-Y. Lu, *Mol. Phys.*, 90, 215, (1997)
- ⁹⁹ Y. Tang, B. C.-Y. Lu, *J. Chem. Phys.*, 99, 9828, (1993)
- ¹⁰⁰ G. J. Throop, R. J. Bearman, *J. Chem. Phys.* 42, 2408 (1965)
- ¹⁰¹ M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.* 65, 2377 (1976)
- ¹⁰² G. A. Chapela, G. Saville, S. M. Thompson, J. S. Rowlinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans, 2*, 82, 1763 (1986)
- ¹⁰³ F. P. Buff, R. A. Lovett, F. H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* 15, 621 (1965)
- ¹⁰⁴ J. V. Sengers, J. M. J. van Leeuwen, *J. Phys. Rev. A* 39, 6346 (1989)
- ¹⁰⁵ D. Bonn, G. H. Wegdam, *J. Phys. I France* 2, 1755 (1992)
- ¹⁰⁶ D. Beaglehole, *J. Phys. Chem.* 87, 4749 (1983)
- ¹⁰⁷ B.M. Law, D. Beaglehole, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 14, 115 (1981)
- ¹⁰⁸ D. Beaglehole, *J. Chem. Phys.* 75, 1544 (1981)

-
- ¹⁰⁹ B.Heidel, G.H.Findenegg, *J.Chem.Phys.* 87, 706 (1987)
- ¹¹⁰ B.Heidel, *Dissertation*, Bochum (1986)
- ¹¹¹ R.Süßmann, *Dissertation*, Bochum (1989)
- ¹¹² J. Als-Nielsen, K. Kjaer, in „*Phase Transitions in Soft Condensed Matter*“ pp. 113-138, New York: Plenum Press (1989)
- ¹¹³ Y. Rotenberg, L. Boruvka and A.W. Neumann; *Journal of colloid and interface science* 93, 169 (1983)
- ¹¹⁴ P. Cheng, D. Li, I. Boruvka, Y. Rotenberg and A.W. Neumann; *Colloids and Surfaces* 43, 151 (1990)
- ¹¹⁵ S.H. Anastasiadis, J.-K. Chen, J.T. Koberstein, A.F. Siegel, J.E. Sohn and J.A. Emerson; *Journal of colloid and interface science* 119, 55 (1987)
- ¹¹⁶ H.H. Girault, D.J. Schiffrin, B.D.V. Smith; *Journal of colloid and interface science* 101, 257 (1984)
- ¹¹⁷ G. Wigand, E.U. Franck; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 98, 809 (1994)
- ¹¹⁸ H. Kreuser; *Dissertation* Universität Köln (1992)
- ¹¹⁹ T. Mainzer; *Diplomarbeit* Institut für Physikalische Chemie Universität Köln (1994)
- ¹²⁰ J. M. Andreas, E.A. Hauser, W. B. Tucker; *J. Phys. Chem.* 42, 1001 (1938)
- ¹²¹ C.E. Stauffer; *J. Phys. Chem.* 69, 1933 (1965)
- ¹²² M. D. Misak; *Journal of colloid and interface science* 27, 141 (1968)
- ¹²³ S. Lahooti, O. I. Del Rio, P. Cheng and A.W. Neumann; Chap. 10 in „*Applied Surface Thermodynamics*“ Marcel Dekker Inc. N. Y. (1996)
- ¹²⁴ H. Chaar, M. R. Moldover, J. Schmidt, *J. Chem. Phys.* 85, 418 (1986)
- ¹²⁵ S. Westmeyer, „*Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden Teil2 Stoffwerte*“, VEB Deutscher Verlag für GrundstoffindustrieLeipzig (1981)

-
- ¹²⁶ J. Jasper, „The Surface Tension of Pure Liquid Compounds“, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1, No.4 (1972)
- ¹²⁷ C. L. Yaws, „*Thermodynamic and Physical Property Data*“, Gulf Publishing Company (1992)
- ¹²⁸ D. R. Lide, H. V. Kehiaian, „*CRC-Handbook of Thermophysical and Thermodynamic Data*“, CRC Press Inc. 1994
- ¹²⁹ V. Stephan, H. Hildwein, „*Recommended Data of Selected Compounds and Binary Mixtures*“, DECHEMA Chemistry Data Series (1987)
- ¹³⁰ T. Wadewitz, *Diplomarbeit*, Martin-Luther Universität Halle/Wittenberg 1995
- ¹³¹ Herrmann, *Diplomarbeit*, Martin-Luther Universität Halle/Wittenberg 1994
- ¹³² A. Paschke, H. J. Bittrich, *Chem. Tech.* 45, 1 (1993)
- ¹³³ J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, „*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*“, Vol.I, Parts 3+4, Chemistry Data Series DECHEMA (1979)
- ¹³⁴ S. C. Greer, M. R. Moldover, *Annual Rev. of Phys. Chem.* 32, 233 (1981)
- ¹³⁵ C. Richter, *Diplomarbeit* Sektion Chemie, TH Leuna-Merseburg (1981)
- ¹³⁶ O. Müller, J. Winkelmann, *Phys. Rev. E* (1999) im Druck
- ¹³⁷ R. Muijlwijk, *Physica* 32, 900 (1966)
- ¹³⁸ W. Wagner, *Cryogenics* 13, 470 (1973)
- ¹³⁹ M.J. Terry, J.T. Lynch, M. Bunclark, *J. Chem. Thermodynamics*, 1, 413 (1996)
- ¹⁴⁰ V. B. Ostromoukov, M. G. Ostronov, *Zh. Fiz. Khim.* 68, 39 (1994)
- ¹⁴¹ M. Mecke, J. Winkelmann, J. Fischer, *J. Chem. Phys.* 107, 9264 (1997)
- ¹⁴² A. Lotfi, J. Vrabec and J. Fischer, *Mol. Simul.* 5, 233 (1990)
- ¹⁴³ A. Lotfi, J. Vrabec and J. Fischer, *Mol. Phys.* 76, 1319 (1992)

-
- ¹⁴⁴ M. Mecke, A. Müller, J. Winkelmann, J. Vrabec, J. Fischer, R. Span and W. Wagner, *Int. J. Thermophysics* 17, 391 (1996)
- ¹⁴⁵ Y. Tang, C.-Y. Lu, *AIChE J.* 43, 2215 (1997)
- ¹⁴⁶ J. Winkelmann, B. Brodrecht and I. Kreft, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 98, 912 (1994)
- ¹⁴⁷ J. Winkelmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 98, 1308 (1994)
- ¹⁴⁸ T. Wadewitz and J. Winkelmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100, 1825 (1996)
- ¹⁴⁹ T. Wadewitz and J. Winkelmann, *PCCP* (1999) im Druck
- ¹⁵⁰ F. B. Sprow, J. M. Prausnitz, *Trans. Faraday Soc.* 62, 1097 (1966)
- ¹⁵¹ I. I. Sulla, V. G. Baidakov, *Zh. Fiz. Khim.* 68, 63 (1994)
- ¹⁵² C. D. Holcomb, J. A. Zollweg, *Fluid Phase Equilibria* 75, 213 (1992)
- ¹⁵³ M. Mecke, *private Mitteilungen*, MLU Halle-Wittenberg, Institut für Physikalische Chemie
- ¹⁵⁴ R. Evans, J. R. Henderson, D. C. Hoyle, A. O. Parry and Z. A. Sabeur, *Mol. Phys.* 80, 755 (1993)
- ¹⁵⁵ J. R. Henderson, *Phys. Rev. E*, 50, 4836 (1994)
- ¹⁵⁶ R. Bennes, J. M. Douillard, M. Privat, L. Tenebre, *J. Phys. Chem.* 89, 1822 (1985)
- ¹⁵⁷ J. W. Schmidt, *Phys. Rev.* A38, No.1, 567 (1988)
- ¹⁵⁸ D. Beaglehole, *J. Chem. Phys.* 73, 3366 (1980)
- ¹⁵⁹ M. J. Hampe, Dissertation TU München 1980

Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstaattlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel habe ich nicht Benutzt. Anderen Arbeiten entnommene Angaben sind als solche kenntlich gemacht worden.

Ich erkläre, daß ich mich an keiner anderen Universität um den akademischen Grad Dr. rer. nat. beworben habe.

Merseburg, 09.07.1999

T. Wadewitz

Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Angaben:	Name:	Tino Wadewitz
	Geburtsdatum:	22.04.1970
	Geburtsort:	Leisnig
	Familienstand	verheiratet
Werdegang	1976-1984	Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule Niederstrießis
	1984-1986	Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule Ebersbach Abschluß: mittlere Reife
	1986-1988	Spezialklassen für Chemie TH „Carl Schorlemmer“ Merseburg Abschluß: Abitur
	1988-1990	Wehrdienst
	1990-1995	Hochschulstudium Chemie TH „Carl Schorlemmer“ Merseburg Ab 01.04.1993 Martin-Luther- Universität Halle/ Wittenberg Diplomarbeit zum Thema: „Struktur und Grenzflächeneigenschaften binärer flüssiger Mischungen“
	seit 01.10.1995	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle/ Wittenberg