

# Mikroskopische Thermodynamik kolloidaler Teilchen

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Valentin Blickle**

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Clemens Bechinger

Mitberichter: Prof. Dr. Udo Seifert

Tag der Einreichung:

16. November 2007

Tag der mündlichen Prüfung:

01. Februar 2008

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart  
2007



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>7</b>
<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>1 Theorie</b>	<b>15</b>
1.1 Klassische Thermodynamik . . . . .	15
1.1.1 Erster Hauptsatz, Energieerhaltung . . . . .	15
1.1.2 Zweiter Hauptsatz, Entropie . . . . .	16
1.1.3 Dritter Hauptsatz, $T = 0$ . . . . .	16
1.2 Kleine Systeme . . . . .	17
1.3 Langevin-Gleichung . . . . .	18
1.3.1 Arbeit und Wärme einer Trajektorie . . . . .	19
1.4 Jarzynski-Gleichung . . . . .	21
1.4.1 Detailliertes Fluktuationstheorem . . . . .	22
1.4.2 Mikroskopischer zweiter Hauptsatz . . . . .	24
1.5 Diffusion und Dissipation . . . . .	24
1.5.1 Diffusionsgleichung . . . . .	24
1.5.2 Einstein Relation . . . . .	25
1.6 Experimentelle Erfordernisse . . . . .	26
1.7 Stand der Forschung . . . . .	27
<b>2 Kolloide</b>	<b>29</b>
2.1 Brown'sche Bewegung . . . . .	29
2.2 Wechselwirkungen in kolloidalen Suspensionen . . . . .	30
2.2.1 Gravitation . . . . .	30
2.2.2 Elektrostatische Wechselwirkung . . . . .	30
2.2.3 Hydrodynamische Wechselwirkung . . . . .	31
2.2.4 Lichtkräfte . . . . .	32
<b>3 Stochastische Thermodynamik</b>	<b>35</b>
3.1 Evaneszente Lichtstreuung . . . . .	35
3.1.1 Evaneszente Lichtfelder . . . . .	35
3.1.2 Lichtstreuung in evaneszenten Feldern . . . . .	37
3.2 Potentialbestimmung . . . . .	37
3.2.1 Absolute Abstände . . . . .	38
3.3 Versuchsaufbau . . . . .	39

3.3.1	Auflösung . . . . .	41
3.4	Kalibrierung der optischen Pinzetten . . . . .	41
3.5	Rohdaten . . . . .	42
3.6	Energieerhaltung . . . . .	44
3.7	Fluktuationstheoreme . . . . .	46
3.7.1	Jarzynski-Gleichung . . . . .	47
3.7.2	Detailliertes Fluktuationstheorem . . . . .	47
3.8	Fokker-Planck-Rechnungen . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Stationäres Nichtgleichgewicht</b>	<b>51</b>
4.1	Realisierung eines stationären Nichtgleichgewichts . . . . .	52
4.1.1	Stationäres Nichtgleichgewicht . . . . .	52
4.1.2	Experimentelle Verwirklichung . . . . .	52
4.1.3	Videomikroskopie . . . . .	55
4.1.4	Ist dieser Zustand identisch mit einem NESS ? . . . . .	56
4.1.5	Rohdaten . . . . .	56
4.2	Potentialrekonstruktion . . . . .	57
4.2.1	Theorie . . . . .	58
4.2.2	Experimentelle Überprüfung . . . . .	59
4.3	Giant Diffusion . . . . .	62
4.3.1	Theorie . . . . .	63
4.3.2	Experiment und Ergebnisse . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Fluktuationstheorem und Einstein-Relation im Nichtgleichgewicht</b>	<b>69</b>
5.1	Fluktuationstheorem für die Entropieproduktion . . . . .	69
5.1.1	Theorie . . . . .	69
5.1.2	Experiment . . . . .	70
5.2	Einstein-Relation im stationären Nichtgleichgewicht . . . . .	75
5.2.1	Verallgemeinerte Beweglichkeit . . . . .	75
5.2.2	Verletzung der Einstein-Relation . . . . .	76
5.2.3	Quantifizierung der Verletzung . . . . .	77
5.2.4	Verletzungsfunktion . . . . .	80
5.2.5	Schlussfolgerungen . . . . .	82
<b>6</b>	<b>TIRM mit magnetischen Partikeln</b>	<b>83</b>
6.1	Superparamagnetische Sondenpartikel . . . . .	83
6.2	Überprüfung der Methode . . . . .	84
6.3	Bestimmung der Magnetisierungskurve . . . . .	85
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>89</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>

# Liste der Symbole

$a$	Radius des Kolloidpartikels
$\vec{B}$	Magnetfeld
$D$	Diffusionskoeffizient
$F$	Freie Energie
$f$	Treibende Kraft
$I$	Intensität
$I_{streu}$	Intensität des Streulichtes
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$\vec{M}$	Magnetisches Moment
$n$	Brechungsindex
$p(x)$	Wahrscheinlichkeitsverteilung
$Q$	Wärme, negativ wenn vom System aufgenommen
$S$	Entropie
$s_{tot}$	Gesamtentropie (Teilchen und Wärmebad)
$s_p$	Entropie des Teilchens
$s_{med}$	Entropie des Wärmebades
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$U$	Innere Energie
$V$	Potentielle Energie
$v_s$	Mittlere lokale Geschwindigkeit
$W$	Arbeit, positiv wenn verrichtet
$w_0$	Strahlradius
$z_0$	Rayleigh-Länge
$\beta$	$\beta = \frac{1}{k_B T}$
$\eta$	Viskosität
$\gamma$	Reibungskoeffizient
$\kappa$	Inverse Debye'sche Abschirmlänge
$\lambda(t)$	Protokollparameter
$\mu$	Beweglichkeit
$\nu$	Aufnahmefrequenz der Messdaten
$\tau_s$	Dauer des Protokolls
$\tau_p$	Wartezeit zwischen zwei Pulsen
$\tau_z$	Zerfallszeit der Korrelationsfunktion $I(t)$
$\xi(t)$	Zufällige thermische Kraft

# Liste der Abkürzungen

1d	Eindimensional
2d	Zweidimensional
ER	Einstein-Relation
FDT	Fluktuations-Dissipations-Theorem
FT	Fluktuationstheorem
GG	Gleichgewicht
NESS	Stationäres Nichtgleichgewicht ( <b>N</b> on <b>E</b> quilibrium <b>S</b> ationary <b>S</b> tate)
TIRM	<b>T</b> otal <b>I</b> nternal <b>R</b> eflection <b>M</b> icroscopy

# Abstract

In coincidence with the industrial revolution of the 18th century, thermodynamics developed as an own field of physics. To establish a comprehensive knowledge of steam engines and combustion motors, the main emphasis was to understand the transformation of heat to mechanical work. However, thermodynamics is only able to describe large systems where the variety of internal degrees of freedom - one liter of gas contains approximately  $10^{23}$  particles - allows to neglect fluctuations. In accordance with miniaturization trends in general and the development of micromanipulation techniques like atomic force microscopy or optical tweezers in the late 1980's in particular, scientists have become able to investigate thermal systems on length and energy scales where fluctuations are not negligible. Today the broad variety of such systems, e.g. molecular machines, proteins, polymer molecules, and micro-mechanical motors, inspire scientists with physical, chemical, and biological background to contribute to this rapidly developing field.

Theoretically the equilibrium properties of small systems are fairly well understood. Equilibrium is described by the Gibbs-Boltzmann statistics with the Boltzmann factor  $p_s = \exp[-V/k_B T]$  connecting the probability distribution  $p_s$  with the potential energy  $V$  and  $k_B T$  being the thermal energy. The famous Einstein relation  $D = k_B T \mu$  proves the deep connection between the diffusion coefficient  $D$  and the mobility  $\mu$ . Out of equilibrium the treatment of fluctuations becomes more difficult. Based on the Langevin equation, which is a stochastic newtonian equation of motion proposed in 1907, it took almost 90 years until a consistent formulation of the first law of thermodynamics for small systems was developed by Sekimoto. Another theoretical cornerstone is provided by the Jarzynski equation  $\langle \exp[-W/k_B T] \rangle = \exp[-\Delta F/k_B T]$ . This exact relation connects the free energy difference associated with two equilibrium states  $\Delta F$  to the exponentially weighted work  $W$  averaged over many transitions between these two states. It emerges that for microscopic systems the Jarzynski relation substitutes the second law of thermodynamics.

The present experimental work is devoted to investigate colloids, which belong to another category of systems where fluctuations cannot be neglected. Colloids are small particles immersed into a solvent, with sizes between 10 nm and 10  $\mu$ m. Therefore, they are small enough to obey a random diffusive motion, the Brownian motion. Origin of this movement is the thermal motion of the solvent molecules that permanently collide with the colloidal particle.

Colloids have the advantage that fluctuations take place on length and time scales that can be observed easily using ordinary light microscopy techniques. Furthermore, their interactions can be tailored according to the experimental needs. With electrically charged particles the screened Coulomb interaction can be adjusted via the ion concentration of the solvent. Attractive depletion forces can be induced by adding small portions of polymers

or other small particles to the solvent. The interaction of dielectric particles with light delivers another powerful possibility of external manipulation. Laser tweezers provide the tools to manipulate colloidal particles in a precise, fast, and reproducible way.

This work consists of two experimental parts. In both experiments we utilize laser tweezers to drive a single, isolated colloidal particle. While forcing the particle out of equilibrium we trace its motion to get full information of the system's trajectory.

The first experiment emphasizes on the laws of thermodynamics and their generalization to microscopic systems. The particle's motion is tracked by means of an evanescent light scattering technique. TIRM (total internal reflection microscopy) utilizes the fact that the scattering intensity of a colloidal particle that is brought into an evanescent field - an exponentially decaying light field - shows the same exponential distance behavior as the field itself. We create the evanescent wave by total internal reflection of laser light at a glass-water interface. Two antiparallel coaxial laser beams confine the particle at this interface. Measuring the scattering intensity we can follow its trajectory perpendicular to the surface with a temporal resolution of  $500 \mu\text{s}$  and spatial accuracy of approximately 5 nm. To drive the bead away from equilibrium the intensity and thus the light pressure of one of the laser tweezers is varied according to the predefined symmetric protocol  $\lambda(t)$  by means of an electrooptical modulator (EOM). From its trajectory we directly determine the work  $W$ , the change in internal energy  $\Delta V$ , and the heat  $Q$  transferred from the system to the bath. Our findings show that due to fluctuations these energies have different values for every realization of the protocol  $\lambda(t)$ . However the measured energies are not completely random. To fulfill the first law of thermodynamics their values are constrained by the fact that the sum of work and heat adds up to the change in internal energy. Within the colloidal domain this is the first experimental illustration of energy conservation on a single trajectory level.

Our experiment also allows to elucidate the microscopic version of the second law of thermodynamics. When fluctuations cannot be neglected the characteristic quantity is the distribution of work values  $p(W)$  instead of a single value  $W$  measured for an individual realization of the protocol. We determine  $p(W)$  by repeating the  $\lambda(t)$  about 16 000 times. The data fulfills both the Jarzynski relation and a detailed fluctuation theorem valid for symmetric protocols only. The asymmetry of the distribution  $p(W)$  proves that the particle is driven beyond linear response, because only for non-harmonic interaction potentials and strong driving deviations from a gaussian behavior of are expected. Finally, we compare the measured distribution with theoretical Fokker-Planck calculations. The excellent agreement confirms that the equilibrium fluctuations of the thermal environment determine the stochastic forces, even though the bead is driven deep into the nonequilibrium regime.

The second experiment investigates nonequilibrium stationary states (NESS). A NESS is undoubtedly the simplest nonequilibrium situation thinkable. Characterized by its stationary probability distribution  $p_s$  a NESS is closely related to an equilibrium state, but unlike in equilibrium detailed balance is no longer fulfilled and a current  $j$  leads to permanent energy dissipation. Based on scanning laser tweezers we experimentally create a NESS by forcing a colloidal particle to circle in a three dimensional toroidal laser trap. The fast motion of the trap induces a small displacement of the particle's position every time the laser passes. As a result the particle circulates along the torus. By modulating



---

the laser intensity we additionally superimpose a stationary light distribution along the torus. As a consequence, the colloidal particle is subjected to an additional potential  $V$ , such that it moves in a tilted periodic potential  $U = V + fx$ , with the driving force  $f$  induced by the scanning motion of the laser tweezers. By means of standard video microscopy in combination with a custom made microscope we record the trajectories with a spatial and temporal accuracy of 20 nm and 50 ms respectively.

Since we are able to generate a nonequilibrium stationary state we concentrate on a generalization of Jarzynski's relation. It was predicted theoretically that by taking the total entropy production  $\Delta s_{\text{tot}}$  instead of the work  $W$ , a Jarzynski relation like fluctuation theorem can be formulated for stationary states. Our data confirms the validity of this generalization independently of whether the particle, as in the case of strong driving, is moving smoothly along the torus, or, in the case of a small driving force  $f$ , it obeys a hopping motion jumping from minimum to minimum.

Finally, we investigate two fundamental relations, the fluctuation dissipation theorem (FDT) and the Boltzmann factor, both valid in thermal equilibrium but in general violated under nonequilibrium conditions. In equilibrium the Boltzmann factor allows to directly determine a potential  $V$  by taking the negative logarithm of the probability distribution. We show that if the currents are treated properly the Boltzmann factor can be generalized to stationary states, allowing, also away from thermal equilibrium, the reconstruction of the potential by measuring  $p_s$  and  $j$  only. This nonequilibrium potential characterization method does not rely as critically on the strength of thermal fluctuations as equilibrium methods. Thus, in contrast to equilibrium measurements which are restricted to maximal potential depths of approximately  $8 k_B T$ , we can explore potential landscapes with barriers up to several hundred  $k_B T$  high.

As an integrated version of the famous fluctuation dissipation theorem the Einstein relation is only valid within the linear response regime. To analyze its breakdown we first concentrate on the diffusive motion of the particle. In equilibrium the diffusion of a free colloidal particle is always reduced when an additional potential is present. Away from equilibrium this situation is not so generical. As a function of the driving force  $f$  the measured effective diffusion  $D_{\text{eff}}$  coefficient shows a clear maximum. At its maximum  $D_{\text{eff}}$  exceeds its equilibrium value by a factor of five. For very large forces the potential becomes irrelevant and the free diffusion coefficient  $D_0$  is recovered. This behavior, known as giant diffusion is in very good agreement with the theoretical predictions.

To complete Einstein's relation the effective mobility  $\mu_{\text{eff}}$  remains to be determined. To do so, we compare two neighbouring nonequilibrium stationary states, that have the same potential  $V$  but are driven by a slightly different driving force  $f$ . The change in circulation velocity divided by the force difference gives the mobility  $\mu_{\text{eff}}$ . The observed discrepancy between  $k_B T \mu_{\text{eff}}$  and  $D_{\text{eff}}$  of almost one order of magnitude demonstrates the strong violation of Einstein's relation but it furthermore justifies that the particle is indeed driven far beyond the linear response regime. We show that the Einstein relation can be generalized for NESS by introducing an additional term which involves an integral over measurable velocity correlation functions.



# Einleitung

Einhergehend mit der industriellen Revolution des 19. Jahrhunderts entwickelte sich ein neues eigenständiges Teilgebiet der Physik, die Thermodynamik. Im Mittelpunkt des Interesses standen damals Wärmekraftmaschinen und das Verständnis der Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit. Heute sind die Arbeiten von Carnot [1] und Maxwell [2] jedem Physikstudenten aus der Anfängervorlesung bekannt. Im Rahmen der Thermodynamik lassen sich auch chemische Reaktionen oder biologische Prozesse beschreiben. Dabei bleibt sie auf große Systeme beschränkt, wo eine Vielzahl von inneren Freiheitsgraden dazu führt, dass Fluktuationen vernachlässigt werden können.

Mit zunehmender Verfeinerung und Miniaturisierung der physikalischen Prozesse im allgemeinen und der damit verbundenen Ausdifferenzierung der Manipulations- und Messmethoden erlebte das Interesse an thermodynamischen Prozessen - diesmal auf mikroskopischer Ebene - eine Renaissance. Richtungsweisend für diese Verfeinerung sind vor allem Kraftmikroskopie und optische Pinzetten, die es erlauben, Systeme auf einer Nanometer-Skala zu untersuchen. Von Bedeutung sind hierbei biologische Maschinen, Makromoleküle, oder auch miniaturisierte mechanische Bauelemente. So besitzt der aus der Biologie bekannte Kinesin-Motor, welcher sich durch die Verbrennung von ATP zu ADP entlang eines Mikrotubulus bewegt, eine Ausdehnung von ungefähr 10 nm. Ähnliche Dimensionen haben RNA-Moleküle und Polymere. Typischerweise sind die charakteristischen Energieskalen dieser Systeme von der Größenordnung her vergleichbar mit der thermischen Energie, so dass Fluktuationen nicht vernachlässigt werden können.

Als weitere Kategorie von mesoskopischen Systemen stehen kolloidale Partikel im Blickpunkt dieser Arbeit. Diese in einem Lösungsmittel suspendierte Teilchen - typischerweise liegt deren Größe zwischen 10 nm und  $10\ \mu\text{m}$  - erweisen sich dabei als ideale Objekte, um die statistischen Eigenschaften kleiner Systeme zu untersuchen. Charakteristisch für kolloidale Teilchen ist die ständige thermische Bewegung, die Brown'sche Bewegung. Diese Fluktuationen entstehen durch die fortwährenden Stöße der Lösungsmittelmoleküle mit den Kolloidpartikeln. Hierbei kombinieren kolloidale Systeme zwei Vorteile. Erstens spielen sich die Fluktuationen auf einer Längenskala ab, auf der sie mittels optischer Mikroskopie beobachtet werden können. Zweitens können Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen maßgeschneidert werden. Beispielsweise kann durch Zugabe von Ionen oder Polymeren zum Lösungsmittel die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den geladenen Partikeln abgeschirmt bzw. eine attraktive Verarmungskraft induziert werden. Die Wechselwirkung dielektrischer Kolloidpartikel mit Lichtfeldern bietet eine weitere Möglichkeit der Manipulation. Dabei eröffnen Laserpinzetten die Möglichkeit, durch Einstellung externer Parameter wie Intensität, Position, Polarisation etc., das System auf einer mikroskopischen Skala schnell und reproduzierbar von außen zu manipulieren.

Diese Eigenschaften machen Laserpinzetten zum zentralen experimentellen Hilfsmittel dieser Arbeit, um an einem einzelnen isolierten Partikel Zustandsänderungen vorzunehmen, während dessen Fluktuationen verfolgt werden

In **Kapitel 1** werden die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung mikroskopischer thermischer Systeme zusammengefasst. Das Gleichgewicht ist dabei ein sehr gut verstandener Zustand. Bereits 1905 wurde von Einstein [3] die nach ihm benannte berühmte Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Beweglichkeit hergeleitet. Nach der Formulierung der Bewegungsgleichung eines Brown'schen Teilchens durch Langevin [4] im Jahre 1908 konnte erst 90 Jahre später von Sekimoto [5] eine daraus abgeleitete konsistente Formulierung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik angegeben werden. Einen weiteren Meilenstein für das theoretische Verständnis dieser Systeme liefert die Jarzynski-Relation [6]. Diese exakte Beziehung verknüpft für jeden beliebigen thermodynamischen Übergang zwischen zwei Gleichgewichtszuständen die exponentielle Änderung der freien Energie  $\Delta F$ , mit dem Mittelwert der ebenfalls exponentiell gewichteten geleisteten Arbeit  $W$ , einer Nichtgleichgewichtsgröße.

**Kapitel 3** wendet sich der experimentellen Überprüfung dieser mikroskopischen Thermodynamik zu. Das dabei untersuchte Kolloidteilchen befindet sich vor einer Glasoberfläche und wird von zwei coaxialen antiparallelen optischen Pinzetten festgehalten. Mit Hilfe dieser kann das Partikel aus dem Gleichgewicht heraus getrieben werden, gleichzeitig wird dessen Position durch evaneszente Lichtstreuungsmikroskopie (TIRM, engl.: Total Internal Reflection Microscopy) mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung verfolgt. Sowohl die geleistete Arbeit  $W$  als auch die ins Wärmebad übertragene Wärme  $Q$  können aus der gemessenen Partikeltrajektorie direkt berechnet werden. Unter Berücksichtigung der potentiellen Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endpunkt der Trajektorie  $\Delta V$  addieren sich  $Q$  und  $W$  zu null. Somit bringt dieses Experiment den Nachweis, dass der erste Hauptsatz der Thermodynamik auch für fluktuierende Größen erfüllt ist.

Charakteristisch ist jetzt nicht mehr der Wert einer Einzelmessung  $W$ , sondern die Verteilung  $p(W)$ , die man erhält, wenn über viele Messungen gemittelt wird. Den theoretischen Vorhersagen entsprechend ist diese Verteilung asymmetrisch und nicht Gauß'sch. Dies bestätigt, dass das Partikel weit ins Nichtgleichgewicht getrieben wird und sich weit außerhalb des *linear response* Bereichs befindet. Dennoch zeigen die Experimente, dass sowohl die Jarzynski-Relation als auch das detaillierte Fluktuationstheorem erfüllt sind.

In **Kapiteln 4** und **5** wird ein Kolloidteilchen mit Hilfe einer rotierenden Laserpinzette so getrieben, dass es sich mit konstanter Geschwindigkeit auf einer Kreisbahn bewegt. Durch Modulation der Laserleistung wird ein zusätzliches schwaches sinusförmiges Potential  $V$  entlang der Kreisbahn erzeugt. Der so generierte stationäre Nichtgleichgewichtszustand wird zwar wie ein Gleichgewichtszustand durch eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung charakterisiert, besitzt im Gegensatz zu diesem jedoch einen nicht verschwindenden Strom, permanent wird Energie ins Wärmebad abgegeben. Dies führt zur Verletzung des Boltzmann-Faktors, der im Gleichgewicht das Potential mit der stationären Wahrscheinlichkeitsverteilung verknüpft. Unter Berücksichtigung des Stromes leiten wir eine Erweiterung des Boltzmann-Faktors her, so dass das Potential auch unter stationären Nichtgleichgewichtsbedingungen direkt aus der stationären Wahrscheinlichkeitsverteilung berechnet werden kann. Die experimentelle Überprüfung zeigt, dass es diese Methode im

---

Gegensatz zu Messungen im thermischen Gleichgewicht - wo Potentialbarrieren nur bis zu einer maximalen Höhe von etwa  $10 k_B T$  ausgemessen werden können - erlaubt, Potentiale von mehreren hundert  $k_B T$  Tiefe zu vermessen.

Die diffusive Bewegung des Kolloidpartikels in einem gekippten periodischen Potential unterscheidet sich fundamental von der Brown'schen Bewegung im thermischen Gleichgewicht, wo ein zusätzliches Potential  $V$  immer die Diffusionsbewegung eines freien Teilchens einschränkt. Im stationären Nichtgleichgewicht kann diese durch die Anwesenheit eines Potentials verstärkt werden. Wie die Experimente zeigen, durchläuft der Diffusionskoeffizient als Funktion der treibenden Kraft ein Maximum. In dem als *Giant Diffusion* bekannten Phänomen übersteigt, in guter Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen, der gemessene Diffusionskoeffizient seinen Gleichgewichtswert um das Fünffache.

Die beobachtete Kraftabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten hat weitreichende Konsequenzen. Die für das Gleichgewicht so fundamentale Einstein-Relation ist im stationären Nichtgleichgewicht nicht mehr gültig. Die Experimente zeigen eine Abweichung von fast einer Größenordnung. Wir zeigen, dass durch Addition einer Geschwindigkeitskorrelationsfunktion die Einstein-Relation korrigiert werden kann. Deren Gültigkeit umfasst dann auch wieder stationäre Nichtgleichgewichtszustände.

**Kapitel 6** untersucht, inwieweit sich die Methode der evaneszenten Lichtstreuung auf superparamagnetische Kolloidteilchen anwenden lässt. Es zeigt sich, dass die TIRM-Methode auch für leicht absorbierende Partikel dazu verwendet werden kann, das Teilchen-Wand-Wechselwirkungspotential auszumessen. In einem zweiten Schritt werden die magnetischen Eigenschaften dieser Partikel untersucht. Die Magnetisierungskurve wird sehr gut durch einen Langevin'schen Paramagnetismus beschrieben. Sowohl die Suszeptibilität als auch die Sättigungsmagnetisierung stimmen sehr gut mit unabhängigen Messungen überein. Im Gegensatz zu diesen Messungen werden hier nicht die magnetischen Eigenschaften eines Teilchen-Ensembles vermessen, sondern direkt die Magnetisierungskurve eines einzelnen isolierten Kolloidteilchens.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

- (1) V. Blickle, D. Babic and C. Bechinger, *Evanescent light scattering with magnetic colloids*, Applied Physics Letters, **71**, 487 (2005)
- (2) V. Blickle, T. Speck, L. Helden, U. Seifert and C. Bechinger, *Thermodynamics of a colloidal particle in a time-dependent non-harmonic potential*, Physical Review Letters, **96**, 070603 (2006)
- (3) V. Blickle, T. Speck, C. Lutz, U. Seifert and C. Bechinger, *The Einstein relation generalized to non-equilibrium*, Physical Review Letters, **98**, 201601 (2007)
- (4) V. Blickle, T. Speck, U. Seifert and C. Bechinger, *Characterizing potentials by a generalized Boltzmann factor*, Physical Review E, **75**, 060101(R) (2007)
- (5) T. Speck, V. Blickle, C. Bechinger and U. Seifert, *Distribution of entropy production for a colloidal particle in a nonequilibrium steady state*, Europhysics Letters, **79**, 30002 (2007)



# 1 Theorie

Nach einer kurzen Einführung in die Thermodynamik makroskopischer Systeme wird eine thermodynamische Beschreibung mikroskopischer Systeme vorgestellt. Im Unterschied zu makroskopischen Systemen können im Mikroskopischen thermische Fluktuationen nicht vernachlässigt werden. Dies führt dazu, dass die zu einer Zustandsänderung zugehörige Arbeit oder Wärme ebenfalls zu stochastischen Größen werden, welche durch ihre Verteilungen charakterisiert sind. Während der erste Hauptsatz der Thermodynamik direkt aus dem Makroskopischen übernommen werden kann, tritt anstelle des zweiten Hauptsatzes das Fluktuationstheorem (Jarzynski-Gleichung), das die Form der Arbeitsverteilung einschränkt.

## 1.1 Klassische Thermodynamik

Die Thermodynamik lässt sich konzeptionell nur auf makroskopische Viel-Teilchen-Systeme anwenden [7]. Für solche Systeme lassen sich trotz der großen Zahl an mikroskopischen Freiheitsgraden - die Anzahl der Teilchen in einem Liter Gas ist von der Größenordnung her vergleichbar mit der Avogadro-Zahl  $N_A \sim 10^{23}$  - makroskopische Observable finden, wie z.B. Druck, Temperatur, Volumen, mit Hilfe derer die Eigenschaften des Systems beschrieben werden können. Dabei basiert die Thermodynamik auf ihren drei Hauptsätzen. Diese können mittels statistischer Mechanik hergeleitet werden[8]. Im Folgenden beschränken wir uns auf eine phänomenologische Beschreibung.

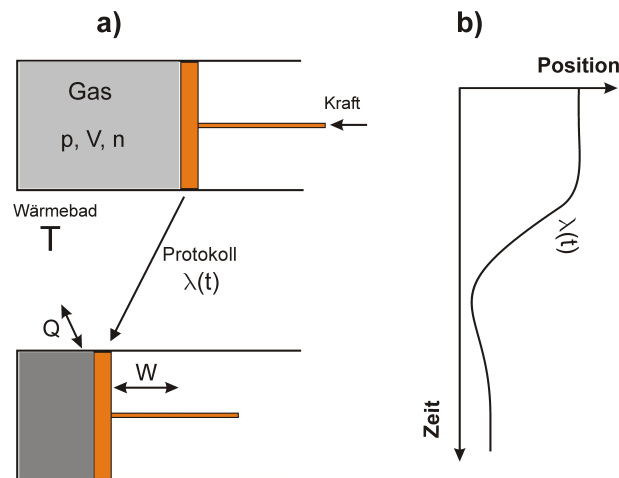
### 1.1.1 Erster Hauptsatz, Energieerhaltung

Wir betrachten ein thermodynamisches System (Abbildung 1.1), das durch Änderung eines äußeren Parameters von einem Zustand  $A$  in den Zustand  $B$  überführt wird. Die Zustandsänderung erfolgt dabei gemäß eines zeitabhängigen Protokollparameters  $\lambda(t)$ . Dieser (Kontrollparameter  $\lambda(t)$ ) quantifiziert, in welcher Weise das System von außen beeinflusst wird. Beispielsweise ist für die Kompression eines Gases -wie in Abbildung 1.1 dargestellt- der Kontrollparameter  $\lambda(t)$  gleich dem zeitlichen Verlauf der Kolbenposition.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik betrachtet dabei die Energiebilanz der Zustandsänderung. Dieser Hauptsatz entspricht dem klassischen Energieerhaltungssatz. Dabei ist die Änderung der inneren Energie  $dU$  durch die Summe von Wärme  $\delta Q$  und Arbeit  $\delta W$  gegeben.

$$dU = \delta W - \delta Q. \tag{1.1}$$

Per Definition ist die Wärme  $Q$  positiv, wenn diese vom System auf das Wärmebad übertragen wird und negativ, wenn das System Wärme aus dem Bad bezieht.



**Abbildung 1.1:** a) Kompression eines Gases als Beispiel für eine isotherme Zustandsänderung. Dabei wird durch das Hineindrücken des Kolbens die Arbeit  $W$  verrichtet und die Wärmemenge  $Q$  mit der Umgebung ausgetauscht. b) Die Zustandsänderung wird durch das Protokoll  $\lambda(t)$  charakterisiert. Hier beschreibt das Protokoll den zeitlichen Verlauf der von außen vorgegebenen Kolbenposition während des Kompressionsvorgangs.

### 1.1.2 Zweiter Hauptsatz, Entropie

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik beschäftigt sich mit der Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit. Er postuliert, dass es kein Perpetuum Mobile zweiter Art gibt, d.h. es gibt keine Maschine, die einem einzigen Wärmebad die Wärmemenge  $-\delta Q$  entnimmt und dabei Arbeit verrichtet. Mathematisch kann der zweite Hauptsatz folgendermaßen formuliert werden.

$$dS \geq -\frac{\delta Q}{T} \quad (1.2)$$

mit  $dS$  als Entropieänderung. Für reversible Prozesse kann in Gl. (1.2) das  $\geq$  Zeichen durch ein Gleichheitszeichen ersetzt werden.

Für isotherme Prozesse  $T = \text{konstant}$  ist die Änderung der freien Energie  $F = U - TS$  gegeben durch  $dF = dU - TdS$ . Mit (1.1) folgt

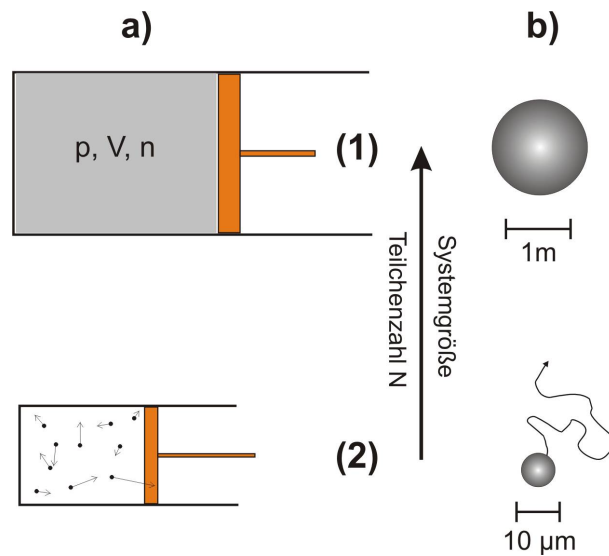
$$\delta W \geq dF. \quad (1.3)$$

Für isotherme Systeme ist die in das System hineingesteckte Arbeit mindestens gleich der Zunahme der freien Energie. Das Gleichheitszeichen gilt, wenn die Zustandsänderung adiabatisch ist, d.h. ohne Austausch von Wärme mit der Umgebung stattfindet.

### 1.1.3 Dritter Hauptsatz, $T = 0$

Der dritte Hauptsatz ist auch als Nernst'sches Theorem bekannt. Dieser besagt, dass die Entropie  $S$  bei Annäherung an den absoluten Temperaturnullpunkt  $T = 0\text{ K}$  eine





**Abbildung 1.2:** a) Im thermodynamischen Limes (1) sind in einem idealen Gas Fluktuationen irrelevant. Verkleinert man das System, bzw. besitzt das Gas nur noch wenige Moleküle (2), so können Fluktuationen nicht mehr vernachlässigt werden. b) Ein in Wasser gelöstes Partikel zeigt keine Fluktuationen solange dessen Dimension sehr groß ist (1). Unterschreitet das Partikel etwa eine Größe von zehn Mikrometer, so werden die einzelnen Stöße, die das Partikel von den Lösungsmittelmolekülen bekommt, wichtiger. Die entstandenen Fluktuationen führen zur Brown'schen Bewegung bzw. der Diffusion des Partikels (2).

universelle Konstante ist, welche auf null gesetzt werden kann. Der dritte Hauptsatz ist quantenmechanischer Natur und für die hier vorgestellten Arbeiten irrelevant.

## 1.2 Kleine Systeme

Bisher wurden nur Systeme im thermodynamischen Limes betrachtet, d.h. große Systeme mit sehr vielen Teilchen.<sup>1</sup> In solch makroskopischen Systemen sind die Fluktuationen in den Zustandsgrößen vernachlässigbar klein, da die große Zahl von inneren Freiheitsgraden dafür sorgt, dass sich diese herausmitteln. Die relativen Fluktuationen einer extensiven Zustandsgröße sind dabei proportional zu  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  [8, 9]. Verkleinert man das System, können die Fluktuationen nicht mehr vernachlässigt werden. Veranschaulichen kann man sich dies anhand von Abbildung 1.2 a). Beispielsweise betrachten wir den Druck  $p$ , der durch die Stöße der Moleküle mit den Wänden des Gefäßes zustande kommt. Aufgrund der großen Anzahl der Moleküle beobachtet man für makroskopische Systeme (1) keine Fluktuationen. Eine Verkleinerung des Systems (2) führt dazu, dass weniger Gasmoleküle mit den Wänden des Containers kollidieren, die einzelnen Stöße werden wichtiger und der Druck  $p$  zu einer fluktuierenden Größe. Komprimiert man nun ein solches Gas, so werden Fluktuationen in der zur Kompression benötigten Arbeit  $W = \int p dV$  zu beobachten sein. D.h. bei jeder Wiederholung des Protokolls  $\lambda$  muss unterschiedlich viel Arbeit  $W$  verrichtet

<sup>1</sup>Ein Liter Gas bei Normaldruck und Raumtemperatur enthält etwa  $10^{21}$  Moleküle.

werden.

Ebenfalls müssen Fluktuationen berücksichtigt werden, wenn die typischen Energieskalen von der Größenordnung her mit der thermischen Energie  $k_B T$  vergleichbar werden [9]. Für ein in Wasser gelöstes Partikel (siehe Abbildung 1.2 b)) geschieht dies ab einer Größe von ca.  $10 \mu\text{m}$ , denn dann werden die viskosen Kräfte der Flüssigkeit vergleichbar mit den Fluktuationen und es kann eine Brown'sche Bewegung beobachtet werden.

Lassen sich auch außerhalb des thermodynamischen Limes, in Analogie zu den thermodynamischen Hauptsätzen, Gesetzmäßigkeiten finden, die die Übergänge in solchen Systemen charakterisieren?

### 1.3 Langevin-Gleichung

Innerhalb dieser Arbeit werden ausschließlich Fluktuationen von einzelnen kolloidalen Partikeln in eindimensionalen Systemen untersucht. Kolloidteilchen und ihre Wechselwirkungen werden später in Kapitel 2 behandelt. Eine Beschreibung der Bewegungsgleichung, der Langevin-Gleichung, wird jedoch bereits hier vorweggenommen.

Ein suspendiertes kolloidales Partikel befinde sich in einem Potential  $V(x, t)$ , welches sowohl zeit- als auch ortsabhängig sein kann. Solche externen Potentiale können z.B. durch optische Kräfte oder durch topographische Strukturen realisiert werden. Aufgrund der ständigen Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen muss, wie in Abbildung 1.3 schematisch dargestellt, die Newton'sche Bewegungsgleichung durch eine zufällige stochastische Kraft  $\xi(t)$  erweitert werden. Es ergibt sich folgende Bewegungsgleichung

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} = F(x, t) + \xi(t), \quad (1.4)$$

mit  $x$  der Position des Teilchens der Masse  $m$ , dem Reibungskoeffizienten  $\gamma$  und der durch das Potential  $V(x, t)$  hervorgerufenen Kraft  $F(x, t) = -\partial V(x, t)/\partial x$ . Die unkorrelierten stochastischen Kräfte genügen dabei

$$\langle \xi(t)\xi(t+t') \rangle = 2k_B T \gamma \delta(t'). \quad (1.5)$$

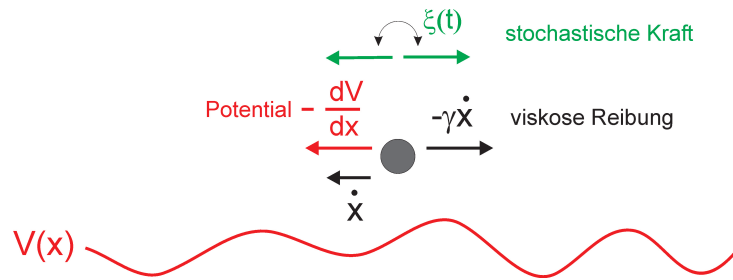
Es ist  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur und  $\langle \dots \rangle$  der Ensemble-Mittelwert, gemittelt über viele Realisierungen des thermischen Rauschens.

Für ein in Wasser gelöstes Polystyrolteilchen mit Radius  $a = 1 \mu\text{m}$  liegt die Impulsrelaxationszeit bei etwa 30 ns [10, 11]. Dies ist deutlich schneller als die experimentell zugänglichen Zeitskalen in kolloidalen Systemen <sup>2</sup>. In diesem überdämpften Fall kann der Trägheitsterm  $m\ddot{x}$  in Gleichung (1.4) vernachlässigt werden. Man erhält die Langevin-Gleichung

$$\gamma\dot{x} = -\frac{\partial V}{\partial x} + \xi(t). \quad (1.6)$$

---

<sup>2</sup>Die in Kapitel 3 vorgestellte Detektionsmethode besitzt eine Zeitauflösung von 0.1 s. Die Videomikroskopie Technik der Kapitel 4 und 5 ist um mehrere Größenordnungen langsamer.



**Abbildung 1.3:** Diffusion in einem externen Potential. Aufgrund der Stöße mit dem Lösungsmittel muss zusätzlich zu den Kräften, hervorgerufen durch das Potential und die Reibung, noch die fluktuierende stochastische Kraft in die Bewegungsgleichung aufgenommen werden.

## Hydrodynamische Rückkopplung

Bei der Bewegung des Partikels durch das Lösungsmittel wird auch die das Partikel umgebende Flüssigkeit mitbewegt und dadurch ein Flüssigkeitsfluss angeworfen. Während die Langevin-Gleichung die Trägheitskräfte der Lösungsmittelmoleküle vernachlässigt, führen diese in einer realen Flüssigkeit dazu, dass das Strömungsfeld nicht instantan der Partikelbewegung folgt. Deshalb wirken auf das Partikel zusätzliche Kräfte, hervorgerufen durch das zu einer früheren Zeit  $t$  erzeugte Strömungsfeld [12, 11]. Diese hydrodynamische Rückkopplung führt dazu, dass die Langevin-Gleichung um einem *Memory Term* erweitert werden muss. Diese zusätzliche Korrelation klingt jedoch auf einer Zeitskala  $\tau_f$  von  $\tau_f = a^2 \rho_f / \eta$  ab, wobei  $\rho_f$  die Dichte des Lösungsmittels,  $\eta$  dessen Viskosität und  $a$  der Partikelradius ist. Für ein Polystyrol-Teilchen mit  $a = 1 \mu\text{m}$  liegt diese Zeitskala mit  $\tau_f = 1 \mu\text{s}$  um einige Größenordnungen unterhalb der experimentell realisierten zeitlichen Auflösungsgrenze der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente und kann somit vernachlässigt werden.

Im Experiment von Lukic et al. [11], welches die Brown'sche Bewegung eines Kolloidteilchens mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung verfolgt, gelang es, diesen hydrodynamischen Effekt experimentell zu beobachten. (Für einen theoretischen Überblick sei neben [12] auf [13, 14] verwiesen.)

### 1.3.1 Arbeit und Wärme einer Trajektorie

Die ersten beiden Hauptsätze der Thermodynamik wurden bereits im frühen 19. Jahrhundert formuliert. Für mikroskopische Systeme konnte der erste Hauptsatz vor etwa 10 Jahren konsistent hergeleitet werden [5]. Wir starten mit der Langevin-Gleichung (1.6) und multiplizieren diese mit  $dx$

$$\gamma \dot{x} dx - \xi(t) dx + \frac{\partial V}{\partial x} dx = 0. \quad (1.7)$$

Da der letzte Term kein totales Differential ist, erweitern wir mit  $(\partial V/\partial\lambda)d\lambda$  und erhalten

$$(\gamma\dot{x} - \xi(t)) dx + \underbrace{\frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial \lambda} d\lambda}_{dV} = \frac{\partial V}{\partial \lambda} d\lambda. \quad (1.8)$$

Die rechte Seite von (1.8) ist diejenige Energie, die benötigt wird, um das Teilchen bei konstanter Position  $x$  im Potential anzuheben. Somit kann dieser Term als geleistete Arbeit  $\delta W$  identifiziert werden

$$\delta W = \frac{\partial V}{\partial \lambda} d\lambda. \quad (1.9)$$

Die linke Seite von Gleichung (1.8) setzt sich aus zwei Teilen zusammen: dem totalen Differential  $dV$  und einem zweiten Teil, der die Summe aus viskosen und stochastischen Kräften enthält. Letzterer ist die Gesamtkraft des Lösungsmittels und kann demzufolge als die Wärme  $\delta Q$ , die vom System ins Lösungsmittel fließt, aufgefasst werden.

$$\delta Q = (\gamma\dot{x} - \xi(t))dx. \quad (1.10)$$

Mit der hier verwendeten Vorzeichenkonvention ist  $\delta Q$  positiv, wenn die Wärme vom System in das Wärmebad fließt. Mithilfe der Langevin-Gleichung (1.6) kann  $\xi(t)$  in (1.10) ersetzt werden und man erhält einen von der stochastischen Kraft unabhängigen Ausdruck für  $\delta Q$ .

$$\delta Q = -\frac{\partial V}{\partial x} dx \quad (1.11)$$

Setzt man Definitionen (1.11) und (1.9) in Gleichung (1.8), so erhält man

$$\delta W = \delta Q + dV. \quad (1.12)$$

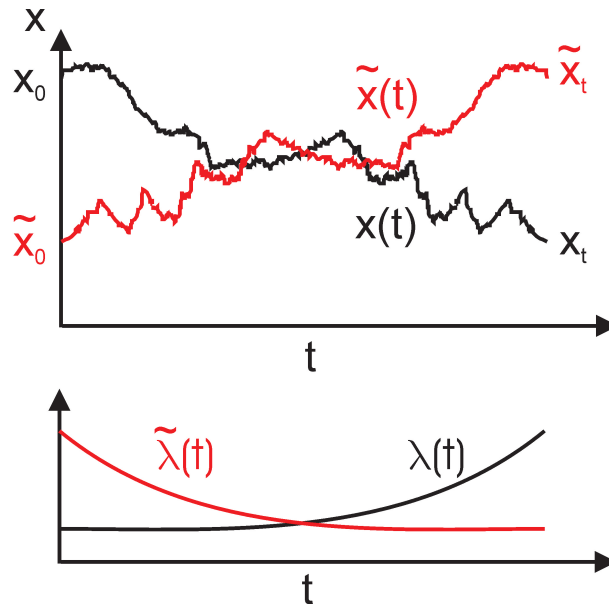
Für das hier betrachtete System eines einzelnen Kolloidteilchens in einem externen Potential ist die Änderung der potentiellen Energie  $dV$  gleich der inneren Energieänderung  $dU$ , und somit ist Gleichung (1.12) das mikroskopische Äquivalent zum ersten Hauptsatz der Thermodynamik (1.1). Gleichung (1.12) kann auch direkt, d.h. ohne Verwendung der Langevin-Gleichung abgeleitet werden. Dazu bildet man das totale Differential von  $V$  und identifiziert dann die Ausdrücke (1.11) und (1.9).<sup>3</sup>

Um nun die geleistete Arbeit bzw. abgegebene Wärme unter dem Protokoll  $\lambda(t)$  zu bestimmen, muss entlang der Trajektorie integriert werden. Wir erhalten

$$W = \int_{t_0}^{t_e} \frac{\partial V}{\partial \lambda} \dot{\lambda} dt' \quad Q = - \int_{t_0}^{t_e} \frac{\partial V}{\partial x} \dot{x} dt' \quad (1.13)$$

$$\Delta V = V(x(t_e), \lambda(t_e)) - V(x(t_0), \lambda(t_0)),$$

<sup>3</sup>Verfolgt man diesen Ansatz, wird bei der Herleitung nicht klar, welche Rolle die stochastischen Kräfte spielen und warum diese nicht explizit in (1.11) und (1.9) vorkommen.



**Abbildung 1.4:** Trajektorie  $x(t)$  und die zeitumgekehrte Trajektorie  $\tilde{x}(t)$  unter dem Protokoll  $\lambda(t)$  bzw.  $\tilde{\lambda}(t)$

wobei  $t_0$  bzw.  $t_e$  der Start- bzw. Endzeitpunkt des Protokolls  $\lambda(t)$  ist.

Mit Gleichung (1.13) können die Arbeit und Wärme einer stochastischen Trajektorie bestimmt werden. Dabei treten die stochastischen Kräfte  $\xi(t)$  nicht explizit auf, sie beeinflussen jedoch sowohl die Trajektorie  $x(t)$  als auch die von der Position  $x(t)$  abhängige potentielle Energie  $V(x(t), t)$ . Deshalb werden  $Q$  und  $W$  zu stochastischen Größen und müssen durch ihre Verteilungen beschrieben werden.

Diese Verteilungen unterliegen zusätzlichen Restriktionen, den Fluktuationstheoremen. Im Folgenden konzentrieren wir uns auf die Arbeit  $W$ . Für die Arbeitsverteilung werden die Jarzynski-Relation und ein detailliertes Fluktuationstheorem hergeleitet.

## 1.4 Jarzynski-Gleichung

Nachfolgend wird die Jarzynski-Gleichung anhand dem von Seifert [15] im Jahr 2005 vorgestellten Weg hergeleitet.

$P(x(t)|x_0)$  ist die Wahrscheinlichkeit die Trajektorie  $x(t)$  vorzufinden. Zum Startzeitpunkt  $t_0$  des Protokolls  $\lambda(t)$  befindet sich dabei das System am Startpunkt  $x_0$ .  $p(x_0)$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Startpunkt überhaupt vorliegt. In der zeitinvertierten Situation (siehe Abbildung 1.3.1) sind dies  $\tilde{P}(\tilde{x}|\tilde{x}_0)$  und  $\tilde{p}(\tilde{x}_0)$ . Für eine beliebige normierte Funktion  $p_1(\tilde{x}_0)$  gilt nach [15] folgende Normierungsbedingung:

$$\int [d\tilde{x}(t)] P[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0] p_1(\tilde{x}_0) = 1. \quad (1.14)$$

Erweitert man Gl. (1.14) mit  $P[x(t)|x_0] p(x_0)$  erhält man

$$1 = \int [d\tilde{x}(t)] \frac{P[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0] p_1(\tilde{x}_0)}{P[x(t)|x_0] p(x_0)} P[x(t)|x_0] p(x_0). \quad (1.15)$$

Da die Integration über alle Trajektorien ausgeführt wird, kann die Integrationsvariable  $[d\tilde{x}(t)]$  durch  $[dx(t)]$  ersetzt werden. Das Integral in Gleichung (1.15) ist somit der Mittelwert von  $\frac{P[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0]p_1(\tilde{x}_0)}{P[x(t)|x_0]p(x_0)}$ , gemittelt über alle Hintrajektorien. Mit

$$R \equiv \ln \frac{P[x(t)|x_0]p(x_0)}{P[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0]p_1(\tilde{x}_0)}.$$

erhält man

$$\langle e^{-R} \rangle = \int [dx(t)] \frac{P[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0]p_1(\tilde{x}_0)}{P[x(t)|x_0]p(x_0)} P[x(t)|x_0]p(x_0). \quad (1.16)$$

Noch immer können wir die Funktion  $p_1(\tilde{x}_0)$  frei wählen. Ist das System zum Startzeitpunkt  $t = 0$  des Protokolls  $\lambda$  im thermischen Gleichgewicht, so ist  $p(x_0)$  die Gleichgewichtsverteilung des Ausgangszustandes. Wir wählen  $p_1(\tilde{x}_0) = \tilde{p}(\tilde{x}_0)$  als Gleichgewichtsverteilung des Endzustandes und teilen  $R$  in zwei Teile auf

$$R = \ln \frac{P[x(t)|x_0]}{\tilde{P}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0]} + \ln \frac{p(x_0)}{\tilde{p}(\tilde{x}_0)}. \quad (1.17)$$

Im Logarithmus des ersten Terms steht der Quotient der Wahrscheinlichkeiten die Hin- bzw. Rücktrajektorie zu finden. Für Trajektorien mit Gauß'schem Gewicht ist dies gleich  $\exp(\beta Q)$  [16, 17], wobei  $\beta = 1/k_B T$  ist. Das Argument des zweiten Logarithmus ist der Quotient der Gleichgewichtsverteilungen des Anfangs- und des Endzustandes  $p(x_0)/\tilde{p}(\tilde{x}_0) = \exp[\beta(\Delta V - \Delta F)]$  [16] und

$$R = \beta[Q + \Delta V - \Delta F]. \quad (1.18)$$

Mit  $W = Q + \Delta V$  (Gl.(1.1)) kann  $R$  nun in Gleichung (1.15) eingesetzt werden, und man erhält die Jarzynski-Relation [6, 15]

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}. \quad (1.19)$$

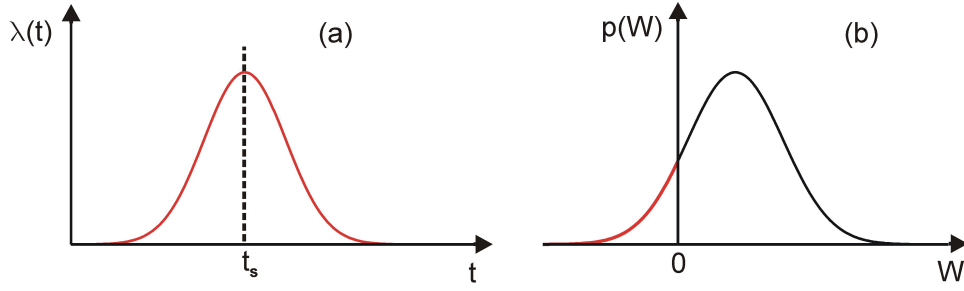
Erstaunlicherweise wird durch die Jarzynski-Relation eine Gleichgewichtsgröße, die freie Energiedifferenz  $\Delta F$ , mit einer Nichtgleichgewichtsgröße, dem exponentiell gewichteten Mittelwert der geleisteten Arbeit  $W$ , verknüpft.

### 1.4.1 Detailliertes Fluktuationstheorem

Für zeitlich-symmetrische Protokolle kann zusätzlich zum integralen Fluktuationstheorem (Gl. (1.19)) ein detailliertes Fluktuationstheorem hergeleitet werden [18]. Zeitinversionsymmetrie des Protokolls  $\lambda(t)$  ist gegeben, wenn  $\lambda(2t_s - t) = \lambda(t)$  ist (Abbildung 1.3.1). Per Definition sind für ein symmetrisches Protokoll der Anfangs- und Endzustand identisch und  $\Delta F = 0$  und somit  $R = W$  (Gl.(1.18)).

Die Wahrscheinlichkeit, dass während des Protokolls  $\lambda$  eine bestimmte Arbeit  $W^*$  verrichtet wird, ist gegeben durch

$$p(W^*) = \int [dx(t)] P[x(t)|x_0] p(x_0) \delta(W^* - W[x(t)]) = \langle \delta(W^* - W[x(t)]) \rangle. \quad (1.20)$$



**Abbildung 1.5:** a) Unter Zeitumkehr symmetrisches Protokoll.  $\lambda(2t_s - t) = \lambda(t)$ . b) Verteilung  $p(W)$  (schematisch). Für die Erfüllung der Fluktuationstheoreme sind die gekennzeichneten Ereignisse wichtig, bei denen die geleistete Arbeit negativ und kleiner der Differenz der freien Energie ist.

Die Hintrajektorie wird mit Hilfe von Gleichung 1.16 durch ihre Rücktrajektorie ersetzt. Mit  $W[x(t)] = -W[\tilde{x}(t)]$  und nach Vertauschen der Integrationsvariablen erhält man

$$\begin{aligned} p(W^*) &= \int [dx(t)] \tilde{P}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0] \tilde{p}(\tilde{x}_0) e^{\beta W} \delta(W^* - W[x(t)]) \\ &= \int [d\tilde{x}(t)] \tilde{P}[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0] \tilde{p}(\tilde{x}_0) e^{\beta W} \delta(W^* + W[\tilde{x}(t)]) = e^{\beta W} \tilde{p}(-W^*). \end{aligned} \quad (1.21)$$

Hierbei bezeichnet  $\tilde{p}(-W^*)$  die Wahrscheinlichkeit, unter den Rücktrajektorien den Arbeitswert  $-W^*$  vorzufinden. Für symmetrische Protokolle ist  $\tilde{p}(-W^*) = p(-W^*)$ , da zwischen Hin- und Rücktrajektorien nicht unterschieden werden kann. Dies führt zu folgendem detailliertem Fluktuationstheorem

$$\frac{p(W^*)}{p(-W^*)} = e^{\beta W^*}. \quad (1.22)$$

Dabei macht das Fluktuationstheorem (1.22) eine strengere Aussage über die Verteilungsfunktion der Arbeit  $p(W)$  als die Jarzynski-Relation 1.19.

Für symmetrische Protokolle kann das integrale Fluktuationstheorem, die Jarzynski-Gleichung (1.19), folgendermaßen umgeschrieben werden  $\int dW p(W) \exp(-\beta W) = 1$ . Eine Verteilung  $p(W)$  erfüllt diese Gleichung nur dann, wenn diese für negative  $W$  nicht verschwindet, denn  $\exp(-\beta W)$  ist nur für  $W \leq 0$  größer als eins. Somit fordern sowohl die Jarzynski-Relation als auch das detaillierte Fluktuationstheorem (Gleichung (1.22)) Trajektorien, bei denen negative Arbeit verrichtet wird, d.h. dem Wärmebad Energie entzogen wird. In makroskopischen Systemen verlangt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik (1.2), dass  $W \geq \Delta F$  ist. Trajektorien, bei denen weniger Arbeit als die freie Energiedifferenz verrichtet wird, würden unter einer makroskopischen Betrachtungsweise den zweiten Hauptsatz verletzen. Kann der zweite Hauptsatz der Thermodynamik auch für mikroskopische Systeme konsistent formuliert werden?

## 1.4.2 Mikroskopischer zweiter Hauptsatz

Wir beginnen mit der Jensen-Ungleichung [19], die für eine beliebige konvexe Funktion  $f(x)$  gilt:

$$f(\langle x \rangle) \leq \langle f(x) \rangle. \quad (1.23)$$

Da die Exponentialfunktion eine konvexe Funktion ist, können wir Gleichung (1.23) auf die Jarzynski Relation (1.19) anwenden und erhalten

$$e^{-\beta\langle W \rangle} \leq e^{-\beta\Delta F} \quad (1.24)$$

Des Weiteren ist die Exponentialfunktion streng monoton steigend, für die Argumente der obigen Exponentialfunktionen gilt deshalb folgende Ungleichung:

$$\langle W \rangle \geq \Delta F. \quad (1.25)$$

Gleichung (1.25) ist als die Erweiterung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik (1.3) für kleine Systeme aufzufassen. Wie wir bereits gesehen haben, wird die geleistete Arbeit in einem mikroskopischen System zu einer Arbeitsverteilung. Für eine konsistente Formulierung muss man deshalb  $W$  durch den Mittelwert  $\langle W \rangle$  ersetzen. Gleichung (1.25) beschreibt auch makroskopische Systeme korrekt, da im thermodynamischen Limes der Mittelwert dem Wert einer Einzelmessung entspricht.

Für eine Beschreibung der Thermodynamik werden Mittelungsprozesse benötigt. Für große makroskopische Systeme wird die Mittelung durch die große Zahl von inneren Freiheitsgraden erreicht, im mikroskopischen muss über einzelne Realisierungen gemittelt werden.

## 1.5 Diffusion und Dissipation

Wenden wir uns abermals der Brown'schen Bewegung zu. Wie bereits in Abschnitt 1.3 gezeigt kann diese Zufallsbewegung durch eine überdämpfte Bewegungsgleichung, die Langevin-Gleichung (1.6), wiedergegeben werden. Eine weitere Charakterisierungsmöglichkeit dieser Bewegung liefert die Diffusionsgleichung. Wie wir im Folgenden zeigen werden, sind die Diffusionskonstante und der Reibungskoeffizient über die Einstein-Relation miteinander verknüpft.

### 1.5.1 Diffusionsgleichung

Die Diffusionsgleichung ist eine Differentialgleichung für die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(x, t)$ , das Partikel zu einer bestimmten Zeit am Ort  $x$  vorzufinden. Sie wurde erstmals von Einstein im Jahr 1905 aufgestellt [3]

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}, \quad (1.26)$$



mit  $D$  als Diffusionskoeffizienten. Wählt man als Anfangsbedingung eine Deltafunktion, erhält man als Lösung der Diffusionsgleichung eine Gaussfunktion mit Varianz  $2Dt$

$$p(x, t) = \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (1.27)$$

Der Diffusionskoeffizient ist direkt mit der Breite der Verteilung  $p(x, t)$  verknüpft und charakterisiert diejenige Strecke  $\Delta x = x(t) - x(0)$ , die das Teilchen innerhalb der Zeit  $t$  im Mittel zurücklegt

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta x^2 \rangle - \langle \Delta x \rangle^2}{2t}. \quad (1.28)$$

Gleichung (1.28) erfasst nur den stochastischen Teil der Bewegung. Eine Driftbewegung wird durch den zweiten Term  $\langle \Delta x \rangle^2$  korrigiert, dieser verschwindet bei einer rein diffusiven Bewegung, da sich im Mittel das kolloidale Teilchen nicht bewegt.

### 1.5.2 Einstein Relation

Betrachtet man der Einfachheit halber ein freies Partikel ohne externes Potential, so reduziert sich die Langevin-Gleichung (1.6) auf

$$\gamma \dot{x} = \xi(t). \quad (1.29)$$

Durch Integration kann deren Lösung direkt angegeben werden

$$x(t) = x(0) + \frac{1}{\gamma} \int_0^t \xi(t') dt'. \quad (1.30)$$

Berechnen wir nun das mittlere Verschiebungsquadrat für  $\Delta x$

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{1}{\gamma^2} \left\langle \int_0^t \xi(t') dt' \cdot \int_0^t \xi(t^*) dt^* \right\rangle = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t \int_0^t \langle \xi(t') \xi(t^*) \rangle dt' dt^*. \quad (1.31)$$

Da die stochastischen Kräfte nach Gleichung (1.5) unkorreliert sind, reduziert sich der Integrand auf  $2k_B T \gamma \delta(t' - t^*)$ . Die Integration kann nun ausgeführt werden und man erhält

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\gamma} t. \quad (1.32)$$

Unter Verwendung von Gleichung (1.28) ergibt sich die Einstein-Relation [3],

$$D = k_B T \frac{1}{\gamma} = k_B T \mu. \quad (1.33)$$

Hierbei ist  $\mu \equiv \gamma^{-1}$  die Beweglichkeit des Partikels. Diese ist der Proportionalitätskoeffizient zwischen der Stokesschen Reibungskraft  $f$  und der sich dazu einstellenden Driftgeschwindigkeit  $v$

$$\mu = \frac{v}{f}. \quad (1.34)$$

Für kleine treibende Kräfte ist  $\mu$  eine von  $f$  unabhängige Konstante. Man bezeichnet diesen Bereich als *Linear Response*. Für ein freies sphärisches Partikel mit Radius  $a$  ist die Stokes'sche Kraft gegeben durch  $f = 6\pi\eta a$ , mit  $\eta$  der Viskosität des Lösungsmittels. Der freie Diffusionskoeffizient des Partikels ist dann

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}. \quad (1.35)$$

Dieser ist unabhängig von der Masse des Partikels und beträgt für ein  $a = 1 \mu\text{m}$  Partikel  $D \approx 0.2 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ .

Die Einstein-Relation setzt die Beweglichkeit in direkte Beziehung mit dem Diffusionskoeffizienten, d.h. die mikroskopische Bewegung der Lösungsmittelmoleküle ist sowohl für die Diffusion als auch für die Stokes'sche Reibung verantwortlich. Dabei ist die Einstein-Relation nur ein Spezialfall des Fluktuations-Dissipations-Theorems

$$R_A(t) = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \langle A(t)B(t') \rangle}{\partial t}. \quad (1.36)$$

Dieses verknüpft die zeitliche Ableitung der Korrelationsfunktion zwischen den Variablen  $A$  und  $B$  mit der *Response*-Funktion von  $A$ ,  $R_A(t)$ , die folgendermaßen definiert ist

$$\Delta \langle A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt' R_A(t-t')h(t'). \quad (1.37)$$

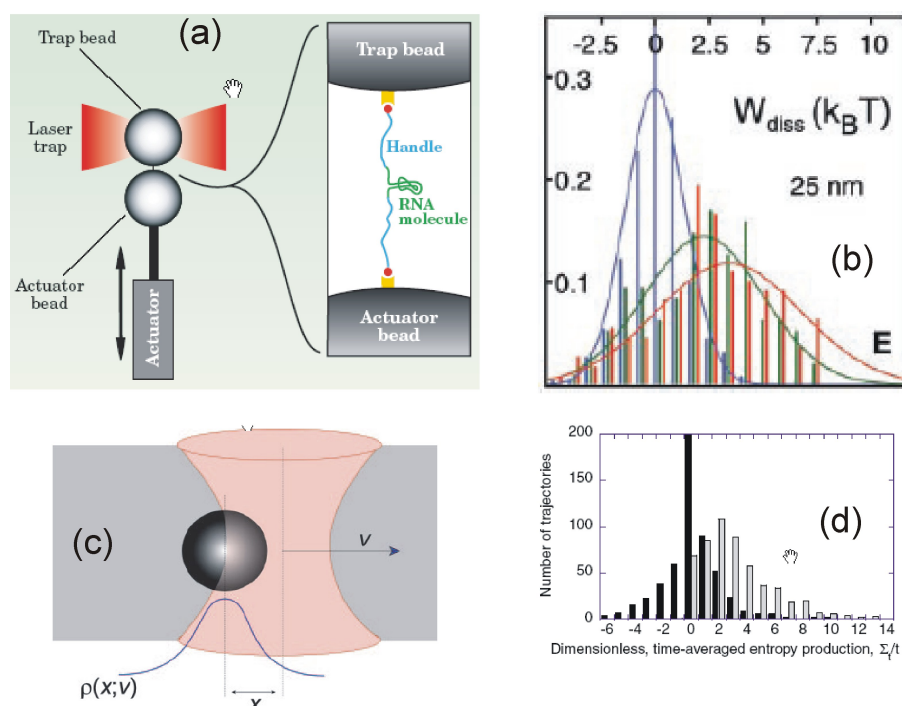
Dabei ist die Störung  $h$  so zu wählen, dass  $h \cdot B$  eine Energie ergibt. Wählt man  $A, B = x, \dot{x}$  und als Störung  $h = \Theta(t)f$  eine stufenförmige Kraft, so erhält man aus (1.36) nach Integration die Einstein-Relation (1.33)[20].

Innerhalb des *Linear Response* Bereiches, d.h. am thermischen Gleichgewicht ist die Einstein-Relation von genereller Gültigkeit. Auch wenn sich der Diffusionskoeffizient z. B. durch die Präsenz externer Potentiale bzw. die Anwesenheit weiterer Kolloidpartikel verringert, so bleibt die fundamentale Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Beweglichkeit erhalten.

## 1.6 Experimentelle Erfordernisse

Will man Fluktuationstheoreme bzw. die Thermodynamik von Systemen, in denen Fluktuationen nicht vernachlässigt werden können, experimentell untersuchen, müssen an das System einige Anforderungen gestellt werden. Das System muss klein genug sein, um Fluktuationen überhaupt beobachten zu können. Dazu müssen die relevanten Energieskalen von gleicher Größenordnung wie die thermische Energie  $k_B T$  sein.

Wie wir gezeigt haben, kann der Wärmeübertrag bzw. die am System geleistete Arbeit durch Integration entlang der Trajektorie anhand Gleichung (1.13) bestimmt werden. Dabei sind beide Integranden in (1.13) sowohl von der Trajektorie selbst als auch von den auf das System wirkenden äußeren Kräften abhängig. D.h. um  $W$  und  $Q$  messen zu können, muss neben der präzisen Verfolgung der Phasenraumtrajektorie auch die vollständige Charakterisierung der im System relevanten Wechselwirkungen gewährleistet sein. Zusätzlich sollte die Möglichkeit bestehen, das System von außen zu manipulieren bzw. es gemäß des Protokolls  $\lambda(t)$  von einem Zustand in einen anderen zu überführen.



**Abbildung 1.6:** *Experimenteller Überblick: (a) Schematische Darstellung eines Experiments zur Proteinentfaltung (Aus [21]). (b) Arbeitsverteilungen für die Dehnung des RNA-Moleküls um 25 nm, gemessen bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten (3 – 5 pN/s, 34 pN/s, 52 pN/s) (Aus [22]). (c) Kolloidpartikel, das sich in einer bewegten Laserfalle befindet (Aus [23]). (d) Arbeitsverteilung (Aus [24]).*

## 1.7 Stand der Forschung

Fünf Jahre nach der Veröffentlichung von Jarzynski 1997 gelang die erste experimentelle Überprüfung der Jarzynski-Gleichung [22]. Dabei untersuchten Liphardt et al. die Arbeit, die benötigt wird, um ein RNA-Molekül zu entfalten. Dazu werden an den Enden des Makromoleküls zwei Polystyrolpartikel angebracht (Abbildung 1.6(a)). Während das eine Partikel durch eine optische Pinzette festgehalten und dessen Position bestimmt wird, kann das andere an einer Mikropipette befestigte Kolloidteilchen von einem Aktor bewegt werden. Wird das Makromolekül durch den Aktor gestreckt, so kann anhand der Position des zweiten Partikels innerhalb der Laserfalle die auf das Molekül wirkende Kraft berechnet werden. Experimentell wurde das Protokoll  $\lambda(t)$ , d.h. die Geschwindigkeit, mit der das RNA-Molekül um 25 nm gedehnt wurde, vielfach wiederholt und durch Integration der Kraft die dazugehörige Arbeit bestimmt. Abbildung 1.6 zeigt die Arbeitsverteilung für unterschiedliche Protokolle  $\lambda$ . Mit zunehmender Geschwindigkeit wird die Verteilung breiter und  $W_{diss}$  nimmt zu. Es konnte gezeigt werden, dass die über die Jarzynski-Relation bestimmte freie Energiedifferenz mit Gleichgewichtsmessungen übereinstimmt und unabhängig vom Protokoll  $\lambda$  ist. Folglich kann die Jarzynski-Relation auch zur Bestimmung der freien Energie herangezogen werden. Dies wurde beispielsweise im Experiment von Harris [25] ausgenutzt, um die freie Energie eines Proteins mit Hilfe eines Kraftmikroskops

zu bestimmen.

Wie wir später sehen werden, konvergiert die aus der Jarzynski-Relation bestimmte freie Energiedifferenz nur sehr langsam, d.h. das Protokoll  $\lambda$  muss sehr oft wiederholt werden, was experimentell häufig nicht realisierbar ist bzw. sehr lange Messzeiten erfordert [26, 27]. Deshalb wird von Collin et al. [28] ein detailliertes Fluktuationstheorem [29] herangezogen, um die freie Energiedifferenz  $\Delta F$  zwischen einem geschlossenen und einem offenen Proteinzustand zu bestimmen.

Weitere Experimente wurden an einzelnen in Wasser gelösten Kolloidteilchen, welche mit Hilfe von Laserpinzetten manipuliert werden können, durchgeführt [24, 30, 23, 31] (siehe Abbildung 1.6(c)). So wird beispielsweise in Referenz [24] (Wang et al. 2002) die Bewegung eines Kolloidteilchens, das mit konstanter Geschwindigkeit durch eine Flüssigkeit gezogen wird verfolgt. So beobachteten Wang et al Trajektorien, bei denen eine negative Arbeit verrichtet wird, d.h. Energie aus dem Wärmebad extrahiert wird. Die Wahrscheinlichkeit, solche Trajektorien zu beobachten, nimmt jedoch mit zunehmender Trajektorienlänge exponentiell ab (siehe Abbildung 1.6(d)).

Die Gültigkeit der Fluktuationstheoreme konnte auch für makroskopische Systeme bestätigt werden [32, 33]. Ein in Öl eingebettetes Torsionspendel wird dazu zwischen zwei Gleichgewichtszuständen hin und her getrieben.

Mit optisch aktiven Fehlstellen in Diamant, einem Zweiniveausystem, dessen Übergangsrate durch einen Laser eingestellt werden kann, wurde die Gültigkeit der Fluktuationstheoreme auch für athermale Systeme bestätigt [34, 35].

Als Übersicht sei auf die Artikel [21, 9, 36, 37] verwiesen.

## 2 Kolloide

Als Kolloid (griechisch: *kolla* für Leim und *eidos* für Aussehen) bezeichnet man eine Dispersion von kleinen Teilchen, deren Größe typischerweise zwischen wenigen  $nm$  und einigen  $\mu m$  liegt, in einem Lösungsmittel. Bereits 1828 beobachtete der schottische Botaniker Robert Brown [38] die schnelle chaotische Bewegung der im Lösungsmittel dispergierten kolloidalen Teilchen, die nach ihm benannte Brown'sche Bewegung. Neben dieser ständigen thermischen Bewegung haben kolloidale Lösungen die Eigenschaft, dass die in ihnen vorkommenden Wechselwirkungen von der Größenordnung her vergleichbar mit der thermischen Energie  $k_B T$  sind. In der Regel ist die zur thermischen Energie  $k_B T$  zugehörige Längenskala so groß, dass diese Fluktuationen mit vergleichsweise einfachen experimentellen Mitteln (wie z.B. Optische Mikroskopie oder Lichtstreuung) beobachtet werden können. So fluktuiert beispielsweise ein sich im Schwerfeld der Erde befindendes einen Mikrometer großes in Wasser gelöstes Polystyrolpartikel auf einer Längenskala von etwa  $2 \mu m$ .

In dieser Arbeit werden ausschließlich Experimente an einzelnen isolierten Kolloidteilchen vorgestellt. Deshalb werden im folgenden nur Wechselwirkungen betrachtet, die für die hier behandelten Systeme relevant sind. Übersichtsartikel zu kolloidalen Partikeln finden sich unter [39]

### 2.1 Brown'sche Bewegung

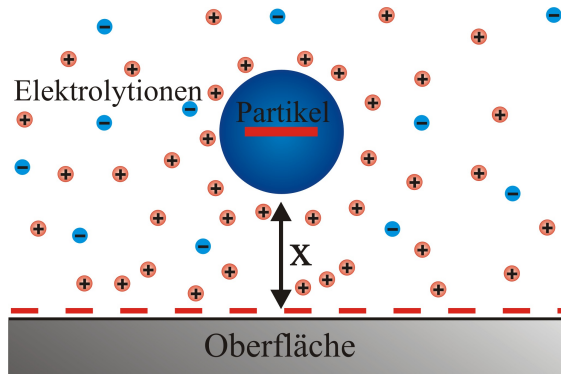
Unabhängig von der Beobachtung durch Brown [38] untersuchte sein französischer Kollege Adolphe Brongniart [40] fast zeitgleich die Zitterbewegung von Kolloidpartikeln. Ursache für die Brown'sche Bewegung ist die thermische Bewegung der Lösungsmittelmoleküle, deren Geschwindigkeiten nach Boltzmann folgendermaßen verteilt sind

$$p(E_{kin}) \propto \exp\left[-\frac{E_{kin}}{k_B T}\right]. \quad (2.1)$$

Durch Stöße zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Kolloidpartikeln findet ein permanenter Energieaustausch statt, die kinetische Energie eines Kolloidpartikels besitzt die gleiche Energieverteilung wie die der Flüssigkeitsmoleküle (2.1). In Anwesenheit eines Potentials  $V(x)$  und unter Verwendung des Äquipartitionstheorems wird die räumliche Verteilung  $p(x)$  durch den Boltzmann-Faktor

$$p(x) \propto \exp\left[-\frac{V(x)}{k_B T}\right] \quad (2.2)$$

wiedergegeben.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung eines Teilchens umgeben von Gegenionen und Elektrolytionen.

Theoretisch lässt sich die Brown'sche Bewegung durch eine Newton'sche Bewegungsgleichung beschreiben. Durch eine zusätzliche zufällige Kraft werden dabei die thermischen Fluktuationen in die Bewegungsgleichung eingearbeitet. An dieser Stelle sei auf die Abschnitte 1.3 und 1.5 verwiesen. Dort wurde eine ausführliche Beschreibung dieser Bewegungsgleichung, der Langevin-Gleichung, bereits vorweggenommen. Für ausführliche Übersichtsartikel siehe auch [41, 42].

## 2.2 Wechselwirkungen in kolloidalen Suspensionen

### 2.2.1 Gravitation

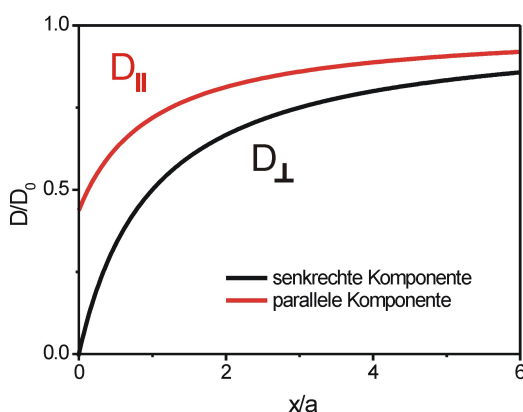
Das Schwerfeld der Erde wirkt sowohl auf kolloidale Partikel, als auch auf die Moleküle des Lösungsmittels. Ist die Dichte des Lösungsmittels kleiner als die des Kolloides, so sinkt dieses nach unten (Sedimentation). Die auf das Kolloidteilchen wirkende Kraft entspricht einem Gravitationspotential von:

$$V_{grav}(x) = \frac{4}{3}\pi a^3(\rho_p - \rho_s)gx, \quad (2.3)$$

dabei ist  $g = 9.81 \text{ m/s}^2$  die Erdbeschleunigung,  $\rho_p$  bzw.  $\rho_s$  die Dichte des Partikels bzw. des Lösungsmittels und  $\frac{4}{3}\pi a^3$  das Volumen des Partikels.

### 2.2.2 Elektrostatische Wechselwirkung

In wässriger Umgebung sind sowohl die Kolloidpartikel als auch alle Glasoberflächen innerhalb des Messzelle negativ geladen. Die negativen Ladungen entstehen durch Dissoziation von Oberflächenendgruppen, wenn diese in Kontakt mit Wasser kommen (Eine Sulfatgruppe hinterlässt zum Beispiel eine negativ geladene  $SO_4^-$ , während ein Proton in Lösung übergeht.  $SO_4H \rightarrow SO_4^- + H^+$ ). Infolge der Eigendissoziation von Wasser oder durch eine mögliche Zugabe von Salz sind im Lösungsmittel neben den Gegenionen weitere Ionen enthalten. Abbildung 2.1 zeigt die typische Situation des Experimentes. Das



**Abbildung 2.2:** Normierter Diffusionskoeffizient als Funktion des normierten Abstandes  $x/a$  zwischen dem Partikel und der Oberfläche. Gezeigt sind die Komponenten senkrecht  $D_{\perp}$  und parallel  $D_{||}$  zur Oberfläche.

negativ geladene Partikel (Radius  $a$ ) befindet sich vor der ebenfalls negativ geladenen Oberfläche und wird von dieser aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung abgestoßen. Die in der Lösung vorhandenen Ionen schirmen die Ladungen ab und verringern die elektrostatische Wechselwirkung. Innerhalb einer linearisierten Poisson-Boltzmann-Theorie [43] ergibt sich folgendes elektrisches Wechselwirkungspotential [44].

$$V_{el} = B e^{-\kappa x}, \quad (2.4)$$

wobei der Vorfaktor  $B$  von den Oberflächenladungsdichten von Partikel und Wand abhängig ist, während in  $\kappa$  der inversen Debye'schen Abschirmlänge die Ionenkonzentration eingeht.

### 2.2.3 Hydrodynamische Wechselwirkung

Die hydrodynamische Wechselwirkung hat ihren Ursprung im Strömungsfeld, das infolge der Bewegung des Kolloidpartikels im Lösungsmittel entsteht. Befindet sich ein zweites Partikel innerhalb des Strömungsfeldes, so erfährt dieses eine Kraft. Auf der kolloidalen Längenskala im Mikrometer-Bereich sind in einer inkompressiblen Flüssigkeit alle Strömungen laminar und die hydrodynamischen Kräfte zeitinversionssymmetrisch. In erster Näherung, der sogenannten Oseen-Approximation, ist diese Wechselwirkung reziprok proportional zum Abstand zwischen den Partikeln. Für eine ausführliche Beschreibung hydrodynamischer Effekte siehe [45, 10].

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Experimente werden an einem einzelnen, isolierten Kolloidpartikel durchgeführt. Befindet sich dieses, wie in den Experimenten der Kapitel 4 und 5, fernab jeglicher Oberflächen, so wirken neben der Stokes'schen Reibungskraft keine weiteren hydrodynamischen Kräfte. Zusätzliche hydrodynamische Kräfte müssen jedoch berücksichtigt werden, wenn sich das Partikel - wie in dem in Kapitel 3 vorgestellten Experiment - in der Nähe einer Oberfläche befindet. Die hydrodynamische Wechselwirkung

führt dann dazu, dass nahe der Oberfläche die Bewegung des Partikels eingeschränkt ist. Dies äußert sich in einem ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D(x)$ , wobei sowohl dessen senkrechte ( $\perp$ ) als auch die parallele ( $\parallel$ ) Komponente nahe der Oberfläche verringert wird [46].

$$\begin{aligned} D_{\perp}(x) &\approx D_0 \cdot \left[1 + \frac{a}{x}\right]^{-1} \\ D_{\parallel}(x) &\approx D_0 \cdot \left[1 - \frac{9}{16} \left(\frac{a}{x+a}\right)\right], \end{aligned} \tag{2.5}$$

mit  $x$  dem Abstand zwischen der Partikeloberfläche und der Wand. Abbildung 2.2 zeigt die Abstandsabhängigkeit der parallelen und senkrechten Komponente des Diffusionskoeffizienten. Man beachte, dass  $D_{\perp}$  beim Kontakt zwischen Partikel und Wand null ist. Eine experimentelle Bestätigung dieser Abstandsabhängigkeit findet sich in Referenz [47].

## 2.2.4 Lichtkräfte

Lichtkräfte entstehen, wenn kolloidale Teilchen unter dem Einfluss von fokussierten Lichtfeldern stehen. Sie wurden erstmals 1970 von A. Ashkin [48, 49] verwendet, um dielektrische Partikel mit Hilfe von fokussierten Laserstrahlen fest zu halten, dabei spricht man von optischen Pinzetten. Heutzutage werden optische Pinzetten nicht nur in kolloidalen Systemen [50], sondern ferner auch zur Manipulation von biologischer Materie [51] und zum Einfangen von Atomen [52, 53] verwendet. Sogar makroskopische,  $100 \mu\text{m}$  [54] große Teilchen können auf diese Weise festgehalten werden. Eine ausführliche Referenzliste zu optischen Pinzetten findet sich unter [55].

Befindet sich ein dielektrisches Teilchen mit Brechungsindex  $n_p$  in einem fokussierten Laserstrahl (siehe Abbildung 2.3), so wirken auf dieses zwei verschiedene Kraftbeiträge, die Gradientenkraft und der Lichtdruck. Ursprung der Gradientenkraft ist die elektrische Dipol-Wechselwirkung. Ist das Kolloid im Bereich des Laserstrahles, so wird es durch das elektromagnetische Feld der Lichtwelle polarisiert und im Partikel wird ein elektrisches Dipolmoment induziert. Dieser induzierte Dipol erfährt im inhomogenen elektrischen Feld des Laserfokusses eine Kraft, die in Richtung des Laserfokus zeigt, die Gradientenkraft. Das resultierende Potential  $V_{grad}$  ist gegeben durch [56]

$$V_{grad} = -\alpha \int_V \mathcal{I} dV \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{n_p^2}{n_m^2} - 1. \tag{2.6}$$

Dabei ist  $n_m$  der Brechungsindex des umgebenden Lösungsmittels und  $\mathcal{I}$  die Energiedichte des Laserfeldes, die über das gesamte Partikelvolumen  $V$  integriert wird.

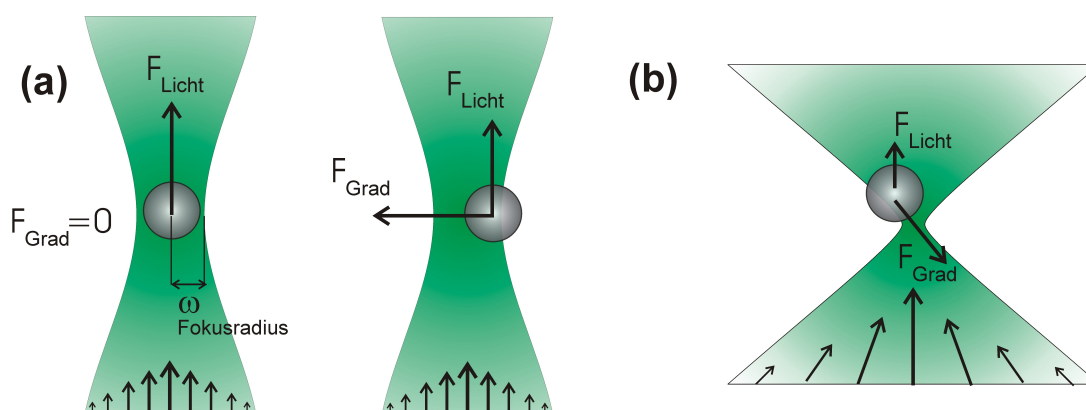
Die maximale Gradientenkraft, mit der das Teilchen im Fokus gehalten wird, ist [56]

$$F_{grad} \propto \alpha I \frac{a^3}{w_0}, \tag{2.7}$$

mit  $I$  der Leistung und  $w_0$  dem Radius des Gauß'schen Strahls.

Zusätzlich wird vom Partikel Licht gestreut und absorbiert. Dadurch wird ein Teil des in Ausbreitungsrichtung zeigenden Photonenimpulses absorbiert bzw. auf andere Raumrichtungen umverteilt. Dadurch wirkt auf das Teilchen eine Kraft, die in Ausbreitungsrichtung





**Abbildung 2.3:** (a) Schematische Darstellung eines Kolloidteilchens in einem Laserfokus. Auf das Partikel wirken zwei Kräfte. Der Lichtdruck, welcher in Ausbreitungsrichtung des Lichtes zeigt und die Gradientenkraft, die zur ansteigenden Lichtintensität hin gerichtet ist. (b) Wird der Laserstrahl sehr stark fokussiert, so kann auch in Ausbreitungsrichtung die Gradientenkraft den Lichtdruck überwiegen. Das Teilchen wird dann in allen drei Raumdimensionen vom Laserfokus festgehalten.

des Lichtes zeigt. Diese Kraft bezeichnet man als Lichtdruck. Dieser ist proportional zur Laserleistung  $P$  und zur Querschnittsfläche des Teilchens [48]

$$F_{rad} \propto 4 \alpha^2 I \frac{a^2}{w_0^2}. \quad (2.8)$$

### Dreidimensionale optische Pinzette

Damit das Teilchen in allen drei Raumdimensionen festgehalten werden kann (dreidimensionale optische Pinzette Abb. 2.3), muss die Gradientenkraft den Lichtdruck vollständig überkompensieren. Bildet man den Quotienten zwischen Lichtdruck 2.8 und Gradientenkraft 2.7, so ist dieser proportional zu  $\alpha$  und zu  $w$

$$\frac{F_{rad}}{F_{grad}} \propto \alpha w_0. \quad (2.9)$$

Für die Funktionsweise einer dreidimensionalen optischen Pinzette ist es deshalb von Vorteil, wenn neben einer starken Fokussierung des Laserstrahles (kleines  $w$ ) der Brechungsindex des Partikels so gewählt wird, dass dieser nahe bei dem des Lösungsmittels liegt (kleines  $\alpha$ ). Will man eine dreidimensionale Laserpinzette experimentell realisieren, ist hilfreich, wenn der Laserstrahl von unten auf das Kolloidteilchen fokussiert wird. Dann wird der Lichtdruck teilweise durch die Gravitationskraft kompensiert, so dass dessen Ausgleich durch die Gradientenkraft erleichtert wird.



# 3 Stochastische Thermodynamik

Im Folgenden werden thermodynamische Prozesse an einem einzelnen kolloidalen Teilchen untersucht. Zwei koaxiale, antiparallele Laserstrahlen werden dazu verwendet, das Teilchen vor einer Glasoberfläche festzuhalten und um es von einem Gleichgewichtszustand zu einem anderen zu treiben. Gleichzeitig wird die vertikale Position des Partikels mit hoher zeitlicher und räumlicher Genauigkeit mittels evaneszenter Lichtstreuung bestimmt. Neben der Arbeit  $W$  werden auch der Wärmeübertrag  $Q$  und die innere Energie  $U$  direkt aus den Rohdaten bestimmt. Ausgehend von einer einzelnen Trajektorie demonstrieren wir die in Abschnitt 1.3.1 vorgestellte mikroskopische Formulierung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik.

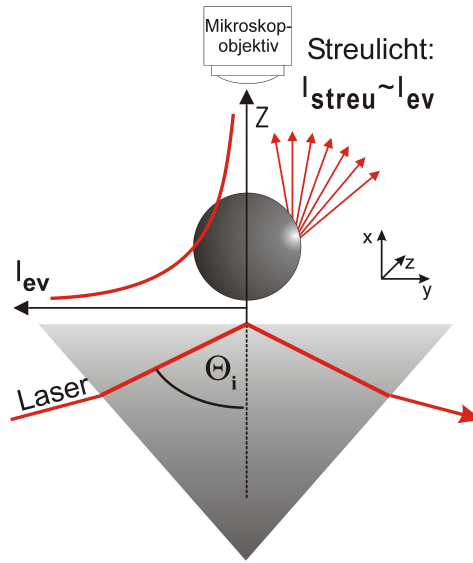
Im Gegensatz zu anderen experimentellen Arbeiten [24, 30] befindet sich das Kolloidteilchen in einem nichtharmonischen Potential. Wie theoretisch vorhergesagt [57], führt dies zu einer nicht Gauß'schen, asymmetrischen Verteilung von  $W$ . Sowohl die Gültigkeit der Jarzynski-Relation (Gl. (1.19)) als auch die des detaillierten Fluktuationstheorems (Gl. (1.22)) bleiben von dieser Asymmetrie unberührt. Abschließend vergleichen wir die gemessene Arbeitsverteilung mit theoretischen Vorhersagen basierend auf Fokker-Planck-Rechnungen. Die gute, ohne Verwendung eines *Fit*-Parameters erzielte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt, dass die Bewegung eines überdämpften Kolloidpartikels auch außerhalb des thermischen Gleichgewichts durch die Gleichgewichtsfluktuationen des Wärmebades beschrieben werden kann. Des Weiteren verdeutlicht es die Vorteile kolloidaler Systeme, deren Wechselwirkung durch Verwendung von optischen Pinzetten präzise von außen eingestellt werden kann.

## 3.1 Evaneszente Lichtstreuung

Die evaneszente Lichtstreuungsmikroskopie (**T**otal **I**nternal **R**eflection **M**icroscopy **TIRM**) ist eine sehr präzise Methode zur Bestimmung des Abstandes zwischen einem Kolloidpartikel und einer Oberfläche. Die von Prieve et al. [58] entwickelte Technik macht sich den Effekt zu nutze, dass die Helligkeit eines kolloidalen Teilchens unter evaneszenter Beleuchtung exponentiell mit dem Partikel-Wand-Abstand abnimmt. Durch Messung der Streuintensität kann dieser Abstand mit einer Genauigkeit von ca. 5 nm bestimmt werden.

### 3.1.1 Evaneszente Lichtfelder

Geht eine elektromagnetische Welle von einem Medium mit Brechungsindex  $n_1$  in ein anderes mit Brechungsindex  $n_2$  über, so wird diese an der Grenzfläche in einen gebrochenen und einen reflektierten Teilstrahl aufgeteilt. Der Einfallswinkel  $\Theta_i$  und der Brechungswinkel  $\Theta_t$  sind über das Snelliussche-Brechungsgesetz (Gl. 3.1) miteinander verknüpft [59].



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur evaneszenten Lichtstreuung.

$$\frac{\sin \Theta_i}{\sin \Theta_t} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.1)$$

Ist  $n_1 < n_2$ , wird das einfallende Licht beim Überschreiten eines kritischen Winkels  $\Theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$  an der Grenzfläche totalreflektiert [59]. Für  $\Theta_i > \Theta_c$  existiert keine reelle Lösung von Gleichung 3.1. Im optisch dünneren Medium mit Brechungsindex  $n_2$  entsteht eine Welle mit rein imaginärer x-Komponente des Wellenvektors. Eine solche Welle nennt man evaneszente Welle. Die x-Komponente des Wellenvektors  $k_{tx}$  ist:

$$k_{tx} = \pm i k_t \left[ \frac{n_1}{n_2} \sin^2 \Theta_i - 1 \right]^{\frac{1}{2}} =: \pm i \frac{\alpha}{2}. \quad (3.2)$$

mit: 
$$\alpha^{-1} = \frac{\lambda_0}{4\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \Theta_i - \sin^2 \Theta_c}}. \quad (3.3)$$

$\lambda_0$  ist die Vakuumwellenlänge des Lichtes und  $k_t = \frac{\lambda_0 n_2}{2\pi}$  der Betrag des Wellenvektors  $\vec{k}_t$  und  $\alpha^{-1}$  die Eindringtiefe. Die Intensität dieser Welle ist gegeben durch:

$$I_{ev} = |\vec{E}|^2 = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.4)$$

Die Amplitude der evaneszenten Welle klingt mit zunehmendem x exponentiell ab. Offensichtlich kann keine Energie in diese Richtung, weg von der Grenzschicht, transportiert werden. Bringt man nun ein drittes Medium mit Brechungsindex  $n_3 < n_2$  in das evaneszente Feld, so kann die Totalreflexion teilweise unterdrückt werden. Diese Phänomen der *frustrierten Totalreflexion* wurde bereits im 17. Jahrhundert durch Newton experimentell nachgewiesen [60].

### 3.1.2 Lichtstreuung in evaneszenten Feldern

Wird ein kolloidales Teilchen in ein evaneszentes Feld gebracht, so kann es dieses Feld streuen. Dadurch wird aus der evaneszenten Welle ein Teil der Intensität ausgekoppelt und in propagierendes Streulicht umgewandelt. Im Rahmen der Mie-Theorie [61] konnte gezeigt werden, dass die gestreute Intensität als Funktion des Abstandes zwischen Oberfläche und Partikel dasselbe exponentielle Verhalten aufweist wie die Intensität des evaneszenten Feldes. Experimentell wurde dieser Zusammenhang für Polystyrolpartikel ( $a = 1 - 15 \mu\text{m}$ ) in Lösung vor einer Glasoberfläche durch Prieve et al. [62] bestätigt.

$$I_{ev} \propto I_{streu} = I_0 e^{-\alpha x} \quad \Leftrightarrow \quad x = \alpha^{-1} (\ln I_0 - \ln I_{streu}) \quad (3.5)$$

Somit liefert gemäß Gleichung (3.5) die Intensität des von einem Kolloidteilchen gestreuten Lichts präzise Informationen über dessen Abstand zur Oberfläche. Je nach experimenteller Situation kann der Teilchen-Wand-Abstand auf etwa 5 nm genau bestimmt werden. Dabei ist die Auflösung sowohl von der Eindringtiefe als auch von der verwendeten Teilchensorte abhängig. Für große Brechungsindizes und kleine Eindringtiefen ist die Streuintensität  $I_0$  am größten und somit die Auflösung der Methode am besten.

Die exponentielle Abstandsabhängigkeit von Gleichung (3.5) ist jedoch nicht uneingeschränkt gültig. Für große Eindringtiefen  $\alpha^{-1} > 300 \text{ nm}$  werden Abweichungen vom exponentiellen Verhalten beobachtet [63]. Diese werden zusätzlich verstärkt, wenn das evaneszente Feld s-polarisiert ist. Deshalb wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen mit kleinen Eindringtiefen  $\alpha^{-1} \approx 200 \text{ nm}$  und unter p-Polarisation aufgenommen, in diesem Parameterbereich sind die Abweichungen von Gleichung (3.5) vernachlässigbar klein.

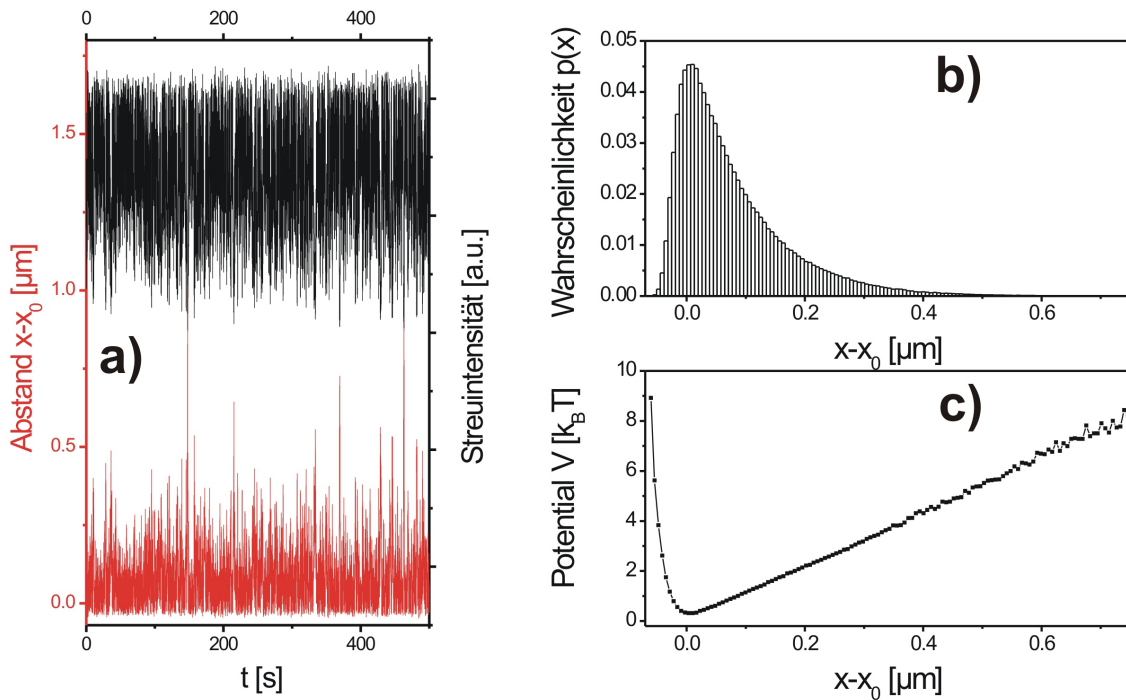
## 3.2 Potentialbestimmung

Ein typischer Rohdatensatz, der die Streuintensität als Funktion der Zeit zeigt, ist in Abbildung 3.2 a) dargestellt. Diese wird üblicherweise für eine Zeitspanne von 600 – 2000 s mit einer Messfrequenz von 200 Hz aufgenommen. Die Intensitätsfluktuationen entstehen aufgrund der Brown'schen Bewegung des Teilchens senkrecht zur Oberfläche. Dabei ist die Helligkeit des gestreuten Lichtes ein eindeutiges Maß für den Teilchen-Wand-Abstand, welcher mit Gleichung (3.5) direkt aus den Rohdaten bestimmt wird (Abbildung 3.2 a) rot). Die Häufigkeitsverteilung  $p(x)$ , gezeigt in Abbildung 3.2, gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Intervall  $x+dx$  anzutreffen ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist  $p(x)$  durch den Boltzmannfaktor

$$p(x) = p_0 e^{-\frac{V(x)}{k_B T}} \quad (3.6)$$

gegeben. Dabei ist  $p_0$  eine Normierungskonstante, so dass das Integral über  $p(x)$  eins beträgt. Logarithmieren liefert das Teilchen-Wand-Wechselwirkungspotential

$$\frac{V(x)}{k_B T} = -\ln p(x) + \text{konst.}, \quad (3.7)$$



**Abbildung 3.2:** Potentialbestimmung für ein  $a=1.5 \mu\text{m}$  Polystyrol-Partikel, gehalten von einer optischen Pinzette. a) Intensitätsrohdaten (schwarz) und die dazugehörigen Partikel-Wand-Abstände (rot). Die Fluktuationen repräsentieren die Brown'sche Bewegung in  $x$ -Richtung. b) Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(x)$ . c) Das aus b) über den Boltzmann-Faktor berechnete Teilchen-Wand-Potential.

welches in Abbildung 3.2 c) dargestellt ist. Für kleine Abstände beobachtet man die elektrostatische Abstoßung zwischen dem Partikel und der gleichnamig geladenen Oberfläche. Für große Abstände ist diese Wechselwirkung abgeklungen, es wirken nur noch die konstanten Kräfte Lichtdruck (Gl. (2.8)) und Gravitationskraft (Gl. (2.3)) auf das Partikel.

Die TIRM-Methode erreicht eine Potential-Auflösung von etwa  $\pm 0.1 k_B T$  [64], die dazugehörige Kraftauflösung liegt bei etwa 10 fN [65]. Damit besitzt die Totalreflexionsmikroskopie eine um Größenordnungen bessere Auflösung als beispielsweise die Kraftmikroskopie, deren Genauigkeit sich im Pico- bis Nannonewton-Bereich [66] befindet.

### 3.2.1 Absolute Abstände

Gleichung 3.5 verknüpft die Streuintensität  $I_{streu}$  mit dem Kolloid-Wand-Abstand  $x$ . Ist die Konstante  $I_0$  unbekannt, so kann der Nullpunkt der  $x$ -Skala im allgemeinen nicht bestimmt werden. Auch wenn der Nullpunkt der Abstandsachse nicht bekannt ist, werden jedoch die relativen Abstände innerhalb einer Messreihe mit identischen Parametern korrekt wiedergegeben.

Am Ende einer Messreihe kann, durch Zugabe von Salz zum Lösungsmittel, das Kol-

loidpartikel dazu gebracht werden, fest an der Oberfläche zu haften. Dabei wird, hervorgerufen durch die zusätzlichen Salzionen, die elektrostatische Wechselwirkung komplett abgeschirmt und das Kolloidteilchen aufgrund der van-der-Waals- Wechselwirkung an die Oberfläche gebunden.  $I_0$  kann nun direkt durch Messung der Streuintensität des an der Oberfläche haftenden Teilchens bestimmt werden, die absolute Abstandskala ist nun festgelegt.

### 3.3 Versuchsaufbau

#### Messzelle

Abbildung 3.3 zeigt die TIRM-Messapparatur. Die kolloidale Suspension befindet sich innerhalb der Messzelle (1). Diese besteht aus einem Aluminiumrahmen, in dem zwei durch eine Silikon-Dichtung (Dicke: 2 mm) getrennte Glasplatten (*fisher scientific premium microscope slides 12-544-4*) aufeinandergepresst werden. Über eine Kanüle lässt sich die Zelle mit der Suspension befüllen. Dabei ist diese so stark verdünnt, dass sich nur etwa 5 bis 10 Teilchen ( $a = 2 \mu\text{m}$ , Polystyrol Partikel) in der Zelle befinden. Durch Zugabe von Salz (NaCl) zum Lösungsmittel wurde eine Ionenkonzentration von  $250 \mu\text{mol/l}$  eingestellt. An der Unterseite der Messzelle ist ein Prisma mit Immersionsöl angebracht. Mithilfe des Prismas lässt sich ein Laserstrahl in die Zelle einkoppeln, so dass dieser an der Glas-Wasser-Grenzfläche im Inneren der Zelle totalreflektiert wird und dort ein evaneszentes Feld entsteht. Um störende Reflexe zu vermeiden, wird der reflektierte Laserstrahl von einem Absorptionsplättchen absorbiert.

#### Evaneszentes Feld und Detektion

Zur Erzeugung des evaneszenten Feldes dient ein fasergekoppelter Festkörperlaser (*Point Source*, iFLEX,  $\lambda = 658.5 \text{ nm}$ , 13 mW). Dieser ist zusammen mit einer Teleskopoptik und einem Polarisationsstrahlteiler rotierbar an der Messapparatur befestigt. Dies ermöglicht die Variation des Einfallswinkels und somit ein präzises Einstellen der Eindringtiefe.

Das vom Kolloid gestreute Licht wird von einem Mikroskopobjektiv (*Zeiss Epiplan*, 50x, NA 0.5,  $\infty$ ) gesammelt. Die Tubuslinse erzeugt ein Bild des Partikels auf dem Chip der CCD-Kamera. Ein Teil des Lichtes wird von einem 50:50 Strahlteilerwürfel umgeleitet und auf den Photomultiplier (*Hammamatsu E717-21*) fokussiert. Das verstärkte Ausgangssignal des Photomultipliers wird mit einer Frequenz  $\nu = 2 \text{ kHz}$  aufgenommen und vom Messrechner gespeichert. Ist man nur am Wechselwirkungspotential (Abschnitt 3.2) interessiert, genügt eine Messfrequenz von 200 Hz.

#### Optische Pinzetten

Im Versuchsaufbau stehen zwei optische Pinzetten zur Verfügung (siehe Ausschnitt Abb. 3.3). Für die obere optische Pinzette wird der Lichtstrahl eines Nd:YAG-Lasers (*Soliton*,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ , 50 mW) über einen dichroitischen Spiegel in den Strahlengang des Mikroskopes eingekoppelt. Der über das Mikroskopobjektiv fokussierte Strahl hat einen Durchmesser von  $2w_0 \simeq 1.4 \mu\text{m}$  bei einer Fokustiefe von  $2z_0 \simeq 3.0 \mu\text{m}$ . Vor der Glasoberfläche wirkt

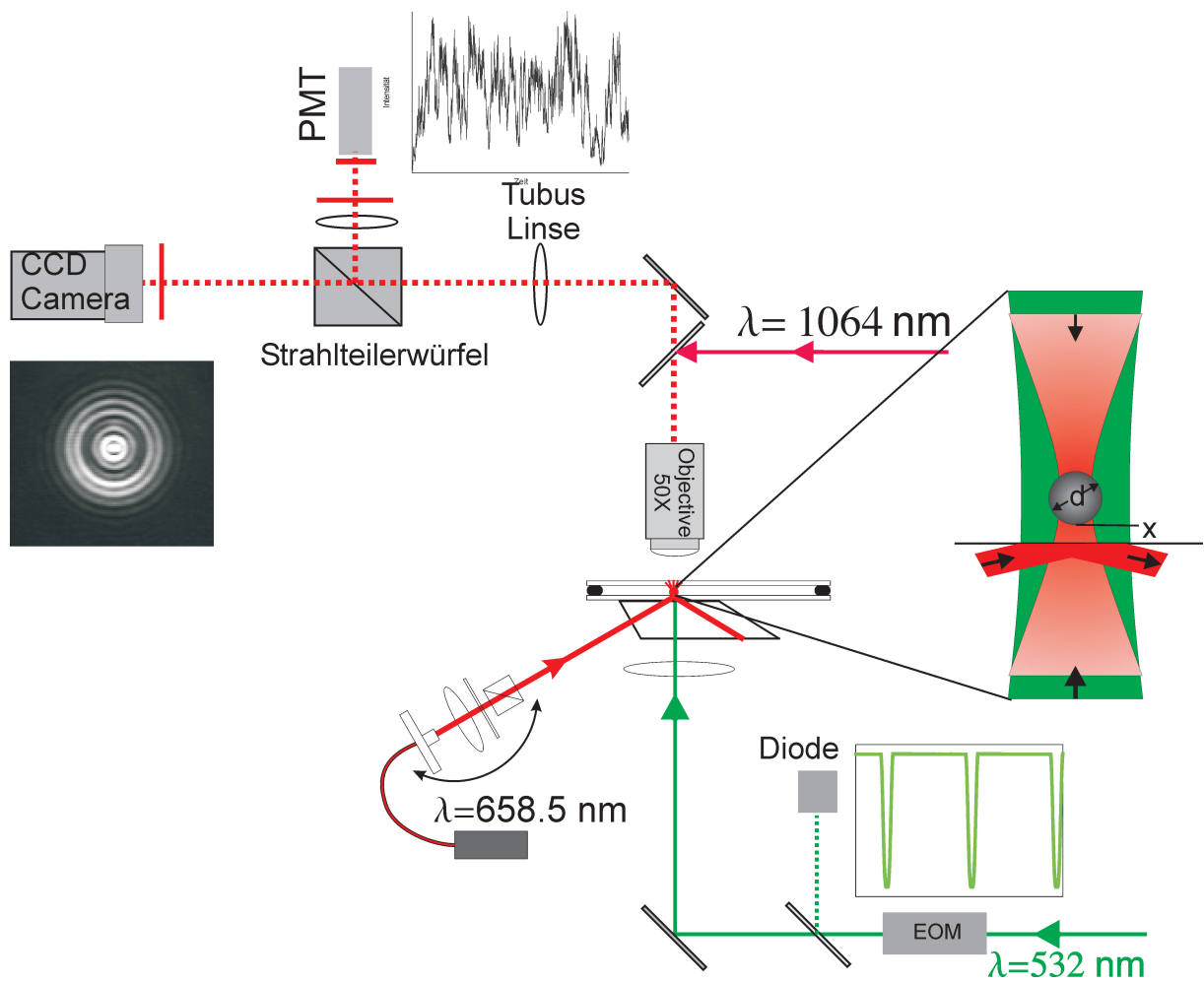


Abbildung 3.3: Experimenteller TIRM-Aufbau. Die ausschnittsweise Vergrößerung veranschaulicht die Wirkungsweise der optischen Pinzetten.



diese Laserpinzette als zweidimensionale optische Falle. D.h. das Kolloidteilchen wird aufgrund der Gradientenkräfte in  $y$ - $z$ -Richtung festgehalten und vom Lichtdruck gegen die Oberfläche gedrückt. Bei einer Fokussierung mit NA 0.5 können die Gradientenkräfte in Ausbreitungsrichtung vernachlässigt werden. Senkrecht zur Oberfläche fluktuiert das Teilchen auf einer Längenskala von ungefähr einem  $\mu\text{m}$ . Diese Fluktuationen sind deutlich kleiner als die Fokustiefe der oberen Pinzette. Der auf das Teilchen wirkende Lichtdruck ist somit eine von der Position  $x$  unabhängige Konstante.

Als zweite optische Pinzette dient ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (*Coherent*, Verdi,  $\lambda = 532\text{ nm}$ , 2W). Dieser wird mittels einer  $f = 50\text{ mm}$  Linse von unten auf das Partikel fokussiert. Aufgrund der schwachen Fokussierung durch die Linse bildet der Laserstrahl einen sehr großen Fokus mit  $2w_0 \simeq 17\ \mu\text{m}$  und  $2z_0 \simeq 850\ \mu\text{m}$  aus. Jegliche Gradientenkräfte der unteren Laserpinzette können vernachlässigt werden, auf das Kolloidpartikel wirkt nur ein zusätzlicher räumlich konstanter Lichtdruck von unten. Um das Kolloidteilchen zwischen zwei Zuständen hin und her zu treiben, kann die Intensität dieser Laserpinzette mit einem elektrooptischen Modulator (EOM), verbunden mit einem computergesteuertem Frequenzgenerator, variiert werden.

#### Elektrooptischer Modulator

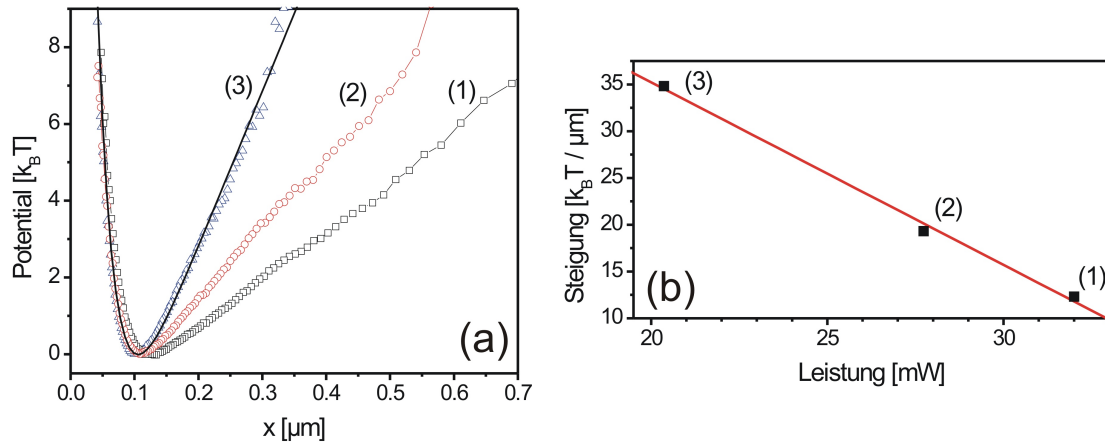
Der EOM besteht aus zwei Teilen. Einem elektrooptisch aktivem Medium, welches abhängig von der angelegten Spannung die Polarisationsrichtung des einfallenden Laserstrahles dreht und einem Polarisationsstrahlteiler. Der Drehwinkel der Polarisationssebene ist proportional zur einfallenden Spannung. Aus diesem Grund besitzt die Intensität nach dem Polarisationsstrahlteiler eine  $\cos^2$ -förmige Abhängigkeit bezüglich der am EOM angelegten Spannung. Die Intensität des modulierten Laserstrahles wird während einer Messung synchron zur Streuintensität mitgemessen. Hierfür wird nach dem EOM ein 4% Reflex über ein Glasplättchen ausgekoppelt und auf eine Photodiode fokussiert.

#### 3.3.1 Auflösung

Die Auflösung, d.h. die Genauigkeit mit der die Partikelposition bestimmt werden kann, wird im Wesentlichen durch die Leistungsstabilität des Laser, der zur Erzeugung des evaneszenten Feldes dient, bestimmt. Ähnlich wie der absolute Partikel-Wand-Abstand im Abschnitt 3.2.1 kann die Positionsauflösung mittels eines fest an der Oberfläche haftenden Partikels bestimmt werden. Dann spiegeln die Fluktuationen in der Streuintensität jedoch nicht mehr die Brown'sche Bewegung wieder, sondern werden durch das Rauschen des Lasers und der Messelektronik verursacht. Umgewandelt in Abstände ergibt sich eine Genauigkeit von  $\Delta x = \pm 4\text{ nm}$ .

### 3.4 Kalibrierung der optischen Pinzetten

Im folgenden konzentrieren wir uns auf die Charakterisierung des kompletten Teilchen-Wand-Potentials. Weil die Intensität der oberen Pinzette konstant 2 mW ist, genügt eine Eichung der unteren Laserpinzette.



**Abbildung 3.4:** (a) Partikel-Wand-Potentiale für drei verschiedene Leistungen (20 mW, 28 mW und 32 mW) der unteren Laserpinzette (abnehmende Leistung von (1) nach (3)). Die durchgezogene Linie zeigt einen Fit gemäß Gleichung (3.2) mit  $\kappa^{-1} \approx 25 \text{ nm}$ . (b) Lichtdruck und Intensität der unteren optischen Pinzette zeigen eine lineare Abhängigkeit.

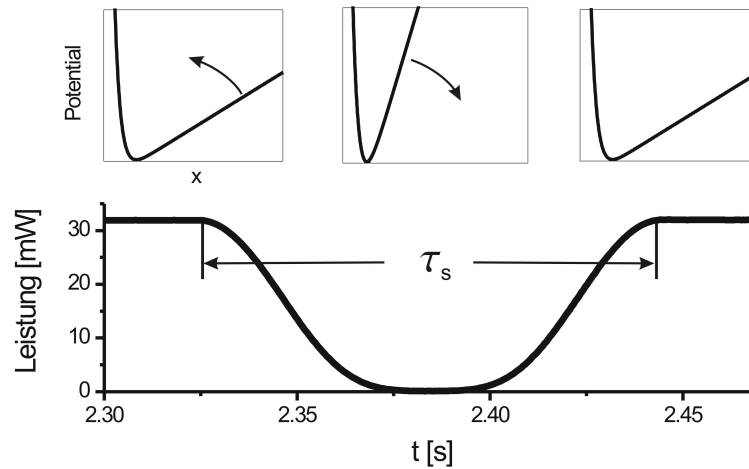
Das Teilchen-Wand-Wechselwirkungspotential ist gegeben durch

$$V(x, t) = A_0 e^{-\kappa x} + B_0 x + C_0 I(t) x. \quad (3.8)$$

Der erste Term beschreibt die elektrostatische Abstoßung zwischen dem Partikel und der Oberfläche (siehe Abschnitt 2.2.2). Der zweite Term berücksichtigt die Gewichtskraft und den Lichtdruck der oberen optischen Pinzette. Die Kräfte der unteren optischen Pinzette werden vom dritten Term erfasst. Abbildung 3.4 (a) zeigt das Wechselwirkungspotential, gemessen für drei unterschiedlichen Leistungen der unteren optischen Pinzette. Die durchgezogene Linie zeigt einen *Fit* gemäß Gleichung 3.8. Daraus bestimmt sich eine Abschirmlänge von  $\kappa^{-1} = 25 \text{ nm}$ . Wie schon durch andere Arbeiten gezeigt [62, 67], verringert sich angesichts des nach oben zeigenden Lichtdrucks die Steigung des linearen Teils des Potentials mit zunehmender Laserleistung. Diese Steigung ist eine lineare Funktion der Laserleistung und in Abbildung 3.4 (b) wiedergegeben. Anhand der linearen Ausgleichsgeraden (rot) lassen sich die Werte  $B_0$  ( $y$ -Achsenabschnitt) und  $C_0$  (Steigung) bestimmen. Das Wechselwirkungspotential ist nun vollständig charakterisiert.

### 3.5 Rohdaten

Um den Übergang von einem Gleichgewichtszustand zu einem anderen untersuchen zu können, wird die Intensität der unteren optischen Pinzette gemäß eines symmetrischen Protokolls  $\lambda(t)$  während der Zeitdauer  $\tau_s$  moduliert. Dann wird nach einer Wartezeit  $\tau_p$  das gleiche Protokoll wiederholt. Damit das Teilchen stark ins Nichtgleichgewicht getrieben wird, muss die Zeitspanne  $\tau_s$  kleiner als die Relaxationszeit  $\tau_r$  sein. Andererseits muss

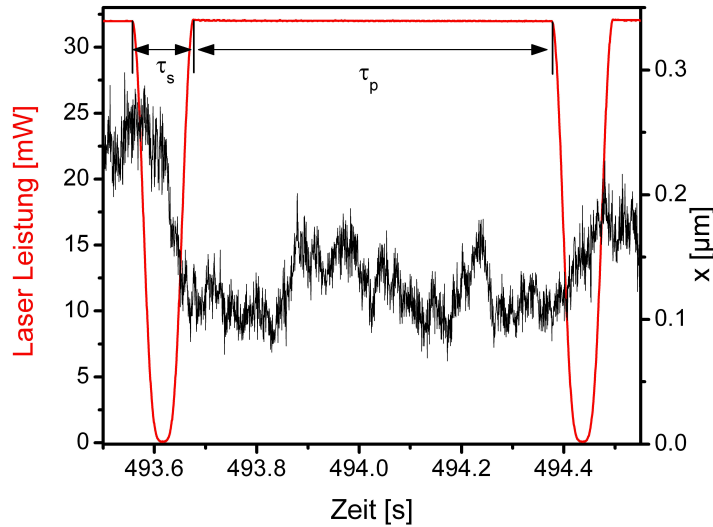


**Abbildung 3.5:** *Intensitätsmodulation der unteren Laserpinzette. Während des  $\tau_s = 120$  ms andauernden symmetrischen Pulses wird die untere Laserpinzette aus- und wieder eingeschaltet. Aufgrund des wegfallenden Lichtdruckes von unten wird dabei der lineare Anteil des Potentials nach oben geklappt.*

gewährleistet sein, dass sich das System nach der Wartezeit  $\tau_p$  im thermischen Gleichgewicht befindet, d.h. die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(x)$  der Gleichgewichtsverteilung entspricht. Der Zerfall der Positions-Autokorrelationsfunktion des Anfangszustandes liefert eine Relaxationszeit von  $\tau_r = 480$  ms. Um beide obigen Bedingungen zu erfüllen, wurden  $\tau_s$  und  $\tau_p$  auf 120 bzw. 700 ms festgelegt.

Abbildung 3.5 zeigt das Protokoll der unteren optischen Pinzette. Während des Protokolls wird die untere optische Pinzette aus- und wieder eingeschaltet, d.h. für diese Zeit wird der Lichtdruck der unteren Laserpinzette verringert. Folglich wird der lineare Anteil des Potentials nach oben geklappt. Da die am EOM angelegte Spannung während des Pulses cosinusförmig ist, wird die funktionale Abhängigkeit der Intensität durch eine  $\cos^2(\cos)$  Funktion beschrieben. Um eine hinreichende Messstatistik zu erreichen, wird das Protokoll 16 000 mal wiederholt.

Abbildung 3.6 zeigt die Partikeltrajektorie getrieben vom zeitabhängigen Potential (3.8). Während das Partikel vom ersten Puls gegen die Wand gedrückt wird, sind die zufälligen thermischen Fluktuationen während des zweiten Protokolls so gerichtet, dass sich das Partikel entgegengesetzt der von außen angelegten Kraft von der Wand weg bewegt. Dieses Verhalten zeigt, dass das kolloidale Partikel sehr gut an das Wärmebad angekoppelt ist. Das wenn auch seltene Vorkommen von Trajektorien, für die das Teilchen gegen die äußere Kraft läuft, verdeutlicht, dass das System nicht zu stark ins Nichtgleichgewicht getrieben wird. Ansonsten wäre die Wahrscheinlichkeit, diese extremen Fluktuation zu beobachten, sehr klein. Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, muss während des ersten Pulses Arbeit am System verrichtet werden ( $W > 0$ ), während das zweite Protokoll eine negative Arbeit liefert ( $W < 0$ ) (siehe Gl. (1.13)).



**Abbildung 3.6:** Laserleistung und Partikelposition für zwei aufeinanderfolgende Pulse. Dabei wird das Teilchen durch den ersten Puls gegen die Oberfläche gedrückt, beim zweiten bewegt es sich gegen die äußere Kraft von dieser weg.

## 3.6 Energieerhaltung

Als erstes konzentrieren wir uns auf die mikroskopische Formulierung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik (1.12). Es gilt nun anhand der gemessenen Trajektorien Arbeit, Wärme und innere Energie zu bestimmen und zu vergleichen.

### Datenanalyse

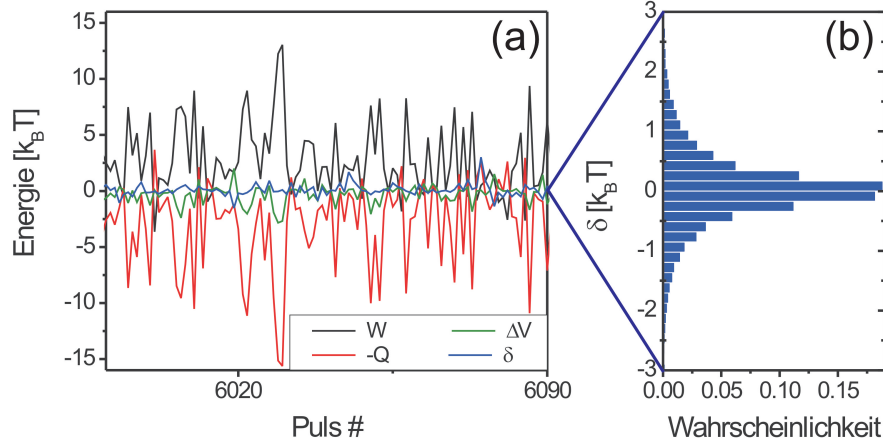
Infolge der diskreten Datenaufnahme muss, zur Bestimmung der Arbeit  $W$ , das Integral in Gleichung (1.13) durch eine Summe ersetzt werden. Mit  $\nu$  der Messfrequenz und  $C_0$  dem oben bestimmten Potentialparameter aus Gleichung (3.8) ergibt sich

$$W[x(t)] = \int_{\tau_0}^{\tau_e} \frac{\partial V}{\partial t} dt = \frac{C_0}{\nu} \sum_i \dot{I}(t_i) x(t_i), \quad (3.9)$$

mit  $t_i$  der zum  $i$ -ten Messpunkt zugehörigen Zeit  $t_i = i \frac{1}{\nu}$ .

Die Wärmemenge  $Q$  kann auf ähnliche Weise bestimmt werden, jedoch enthält der Integrand in Gleichung (1.13) die momentane Partikelgeschwindigkeit  $\dot{x}$ . Da die Geschwindigkeits-Relaxationszeit des Partikels etwa  $0.1 \mu\text{s}$  [10] beträgt, kann  $\dot{x}$  nicht durch Ableiten der mit einer Zeitaufösung von  $0.5 \text{ ms}$  gemessenen Trajektorie, bestimmt werden. Leitet man die Trajektorie ab, so erhält man anstelle von  $\dot{x}$  die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{\dot{x}}$ , gemittelt über das Messzeitintervall  $\delta t$

$$\bar{\dot{x}}(t_i) = \nu \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt \dot{x}(t). \quad (3.10)$$



**Abbildung 3.7:** (a)  $W$ ,  $-Q$ ,  $\delta V$  und  $\delta$  für etwa 100 Wiederholungen des Protokolls. (b) Die Verteilung von  $\delta = W - Q - \Delta V$ , der experimentell beobachteten Abweichung vom 1. Hauptsatz.

Beginnen wir mit Gleichung (1.13) und ersetzen die Integration durch eine Summe von Integralen der Länge  $\delta t$

$$Q = - \int_{\tau_0}^{\tau_e} \frac{\partial V}{\partial x} \dot{x} dt = - \sum_{t_i} \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt \frac{\partial V}{\partial x} \dot{x}. \quad (3.11)$$

Da sich  $\frac{\partial V}{\partial x}$  auf einer Zeitskala, die viel länger als das als das Messzeitintervall  $\delta t$  ist, ändert, kann es aus dem Integral herausgezogen werden. Man erhält

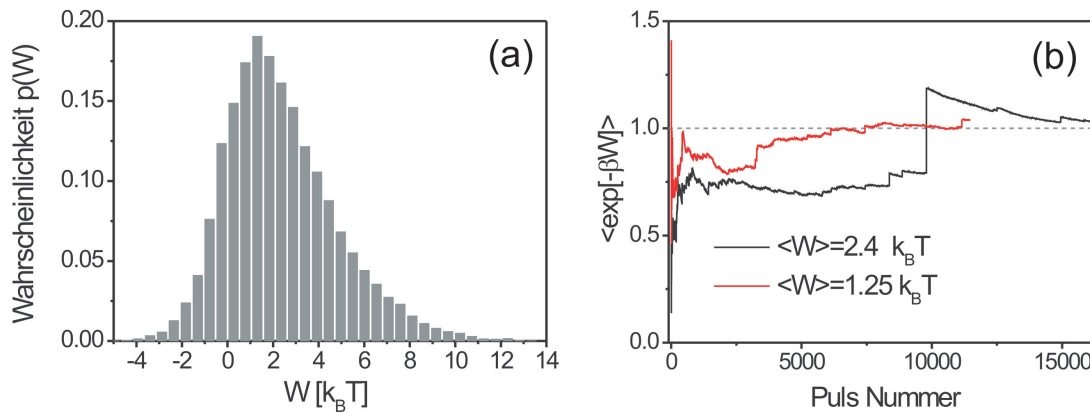
$$Q = - \sum_{t_i} \frac{\partial V}{\partial x} \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt \dot{x}. \quad (3.12)$$

Im Integrand steht jetzt der Ausdruck (3.10). Daher kann zur Bestimmung der Wärme  $Q$  auch die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{\dot{x}}$  verwendet werden.  $Q$  kann ebenfalls anhand der Partikeltrajektorie über

$$Q = - \frac{1}{\nu} \sum_i \frac{\partial V}{\partial x}(x(t_i), t_i) \bar{\dot{x}}(t_i) \quad (3.13)$$

bestimmt werden.

Die Änderung der inneren Energie in einem Einteilchensystem ist gleich der Differenz  $\Delta V = V(x(\tau_p), \tau_p) - V(x(0), 0)$  der potentiellen Energie, die das Partikel zu Beginn und am Ende des Protokolls besaß. Für unser System lassen sich daher alle relevanten Energiebeiträge anhand der Trajektorien bestimmen. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Energieerhaltung (erster Hauptsatz) in einem mikroskopischen, fluktuierendem System zu untersuchen.



**Abbildung 3.8:** (a) Arbeitsverteilung  $p(W)$ . Die asymmetrische nicht Gauß'sche Verteilung ist zu größeren Werten hin verzerrt. (b) Jarzynski-Mittelwert als Funktion der Messstatistik: für kleinere  $\langle W \rangle$  konvergiert dieser Wert schneller gegen eins.

Abbildung 3.7 (a) zeigt  $W$ ,  $Q$  und  $\Delta V$  für etwa 100 Wiederholungen des Protokolls  $\lambda(t)$ . Für  $W$  und  $Q$  werden Maximalwerte von bis zu  $15 k_B T$  beobachtet, derweil sich die Werte von  $\delta V$  zwischen  $-2$  und  $2 k_B T$  bewegen. Klar erkennt man, dass  $W$  und  $Q$  nicht unabhängig voneinander sind. Im Allgemeinen beobachtet man, dass Trajektorien, bei denen viel Arbeit  $W$  dissipiert wird, mit einem großen Wert von  $Q$  verbunden sind. Aber nur wenn alle drei Energieterme berücksichtigt, besitzt die Abweichung  $\delta = W - Q - \Delta V$  eine um null zentrierte symmetrische Verteilung der Breite  $0.7 k_B T$  (Abbildung 3.7 (b)). Vorausgesetzt die Beiträge aus Wärme, Arbeit und Potentialdifferenz zum gesamten Messfehler sind gleich, kann die im Experiment erreichte Energieauflösung von etwa  $0.25 k_B T$  abgeschätzt werden.

Somit wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals gezeigt, dass ausgehend von einzelnen Trajektorien alle Energiebeiträge berechnet werden können und diese dem ersten Hauptsatz genügen.

### 3.7 Fluktuationstheoreme

Betrachten wir nun die Arbeit  $W$ , die in unserem mikroskopischen System zu einer stochastischen Größe wird. Bei einem Mittelwert von  $2.4 k_B T$  können einzelne Werte  $10 k_B T$  überschreiten, aber auch negativ werden. In makroskopischen Systemen kann ein solches Verhalten nicht beobachtet werden, es kann jedoch durch eine mikroskopische Beschreibung der Thermodynamik erklärt werden (siehe Abschnitt 1.4). Anstelle der im makroskopischen erwarteten festen positiven Werte für  $W$  charakterisiert im mikroskopischen die Verteilung  $p(W)$  den Übergang.

### 3.7.1 Jarzynski-Gleichung

Abbildung 3.8 (a) zeigt die Arbeitsverteilung  $p(W)$ . Dabei handelt es sich um keine Normalverteilung mit einer Asymmetrie zu größeren Werten hin. Grund für dieses nicht Gauß'sche Verhalten ist das zugrundeliegende zeitabhängige anharmonische Potential [57]. Die Asymmetrie der Verteilung zeigt zudem, dass das Partikel stark ins Nichtgleichgewicht getrieben wird, denn für kleine Störungen im *Linear Response* Bereich ist die Verteilung  $p(W)$  immer eine Gauß-Verteilung [57].

Mit einer mittleren Arbeit von  $2.4 k_B T$  wird der mikroskopische zweite Hauptsatz (1.25)  $\langle W \rangle \geq \Delta F$  erfüllt. Für ein symmetrisches Protokoll mit  $\Delta F = 0$  reduziert sich die Jarzynski-Gleichung (1.19) auf

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = 1 \quad (3.14)$$

und stimmt gut mit dem aus den Messdaten berechnetem Mittelwert von  $\langle \exp(-\beta W) \rangle = 1.03$  überein. Zu beachten ist jedoch, dass es sich bei dem Jarzynski-Mittelwert um eine hochgradig nichtlineare Mittelung handelt. Negative Werte von  $W$ , für die der Exponent positiv und  $\exp(-\beta W)$  sehr groß wird, tragen den größten Teil zum Mittelwert bei. Jedoch sind diese Fluktuationen sehr selten, nur wenige Ereignisse liefern den größten Beitrag zum Mittelwert. Dadurch konvergiert der  $\langle \exp(-\beta W) \rangle$  als Funktion der Messstatistik nur sehr langsam [26]. Der in Abbildung 3.8 (b) als Funktion der Messstatistik gezeigte Mittelwert ist immer noch sehr stark von einzelnen Ereignissen abhängig. Berücksichtigt man beispielsweise den größten negativen Wert von  $W$  mit  $-8.2 k_B T$  nicht, so sinkt der resultierende Jarzynski-Mittelwert auf 0.8. Verringert man die Amplitude des Protokolls  $\lambda(t)$ , so wird das Teilchen weniger stark getrieben und der Mittelwert  $\langle W \rangle$  wird kleiner. Die rote Linie (Abb. 3.8 (b)) zeigt den Jarzynski-Mittelwert für eine Messreihe, bei der im Mittel nur  $1.25 k_B T$  Arbeit geleistet wurde. Wie theoretisch erwartet [26, 68], konvergiert  $\langle \exp[-\beta W] \rangle$  schneller, denn die Verteilung  $p(W)$  ist schmaler und die extremen Fluktuationen liefern keinen so großen Beitrag zum Mittelwert.

### 3.7.2 Detailliertes Fluktuationstheorem

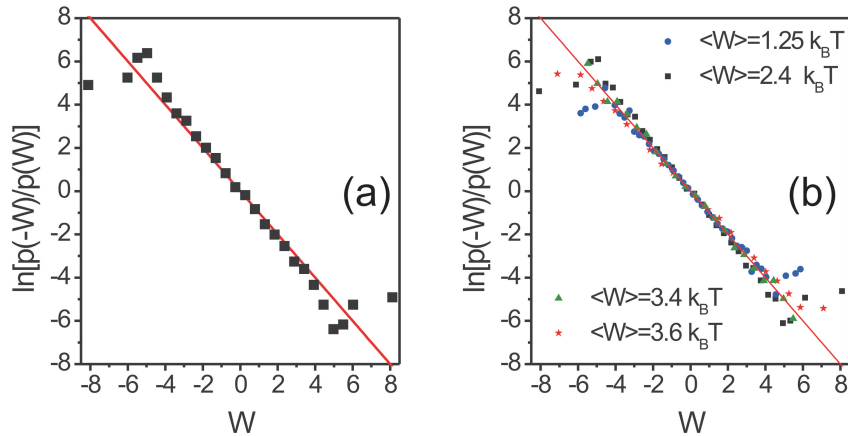
Zusätzlich zum integralen Fluktuationstheorem (Jarzynski-Gleichung) überprüfen wir die Gültigkeit eines stärkeren detaillierten Fluktuationstheorems (siehe Abschnitt 1.4.1)

$$\frac{p(-W)}{p(W)} = e^{-\beta W} \quad \leftrightarrow \quad \ln \left[ \frac{p(-W)}{p(W)} \right] = -\beta W. \quad (3.15)$$

Dies vergleicht für zeitumkehrbare Protokolle die Wahrscheinlichkeiten Trajektorien mit positiver bzw. negativer Arbeit vorzufinden. Die rote Linie in Abbildung 3.9 zeigt die erwartete Theoriekurve gemäß Gleichung (3.15). Die kleine zu beobachtende Abweichung zwischen den Messwerten und der Theorie hat zwei Ursachen.

Ist  $W > 4 k_B T$  wird die Wahrscheinlichkeit  $p(-W)$  sehr klein. Die Messstatistik reicht nicht aus, diese mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Die Abweichungen für große  $W$  sind somit statistischer Natur.

Für kleine Werte von  $W$  zeigen die Messdaten eine lineare Abhängigkeit mit einer Steigung von 1.08. Ursache für die kleine Abweichung vom Theoriewert 1 ist eine fehlerbehaftete Energieeichung. Ein Fehler bei der Bestimmung der Konstanten  $C_0$  (Gl. (3.8))



**Abbildung 3.9:** (a) Logarithmus des Quotienten der Wahrscheinlichkeiten, Trajektorien mit positiver bzw. negativer Arbeit vorzufinden. Die Linie zeigt die theoretische Vorhersage gemäß Gleichung (1.22). (b) wie (a) nur für verschiedene Messungen, bei denen das Partikel unterschiedlich stark getrieben wurde.

erhält die lineare Abhängigkeit, führt jedoch zu einer Änderung der Geradensteigung. Im Mittel über unterschiedliche Messreihen verschwindet dieser Fehler. Wie durch Abbildung 3.9 (b) wiedergegeben zeigt das detaillierte Fluktuationstheorem keine systematische Abweichung für Messungen mit unterschiedlichem Protokoll  $\lambda(t)$ . Für die Messreihen mit  $\langle W \rangle = 1.25, 2.4, 3.4$  und  $3.6 k_B T$  ist im Mittel keine Abweichung von der roten Geraden gemäß Gleichung (3.15) erkennbar.

### 3.8 Fokker-Planck-Rechnungen

Um die gemessene Arbeitsverteilung mit theoretischen Vorhersagen vergleichen zu können, wurde von Thomas Speck (II. Institut für theoretische Physik der Universität Stuttgart) die Verteilung mittels numerischer Lösung der Fokker-Planck-Gleichung bestimmt.

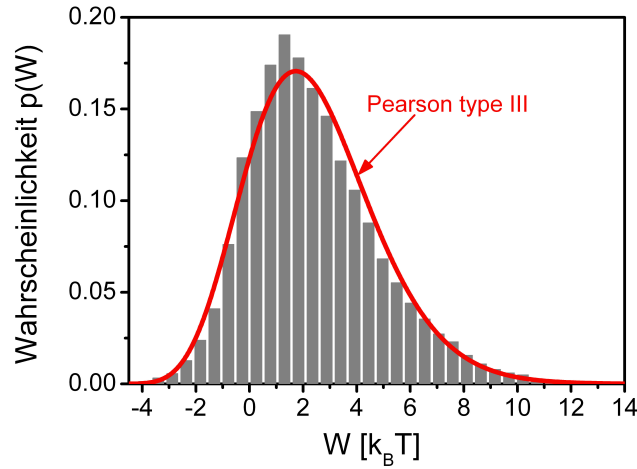
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \mathcal{L} \rho - \frac{\partial V}{\partial t} \frac{\partial \rho}{\partial W}$$

mit

$$\mathcal{L} = \frac{\partial}{\partial x} D_{\perp}(x) \left[ \beta \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \right] \quad (3.16)$$

$\rho(x, t, W)$  ist die Verbundwahrscheinlichkeit das Teilchen zum Zeitpunkt  $t$  am Ort  $x$  anzutreffen, wobei bis zu diesem Zeitpunkt die Arbeit  $W$  verrichtet wurde. Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 behandelt, führt die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikel und Wand dazu, dass der Diffusionskoeffizient  $D_{\perp}$  eine Funktion des Partikel-Wand-





**Abbildung 3.10:** Wie Abbildung 3.8. Die rote Linie zeigt die Pearson type III Verteilung, bestimmt aus den ersten drei berechneten Momenten.

Abstandes ist [46]

$$D_{\perp}(x) \approx D_0 \left[1 + \frac{a}{x}\right]^{-1}. \quad (3.17)$$

Durch die Anwesenheit der Oberfläche reduziert sich der Diffusionskoeffizient im Vergleich zur freien Diffusion mit  $D_0 = 0.1 \mu\text{m}^2/\text{s}$  um etwa 90%.

Die Experimente starten aus dem thermischen Gleichgewicht. Die dadurch festgelegte Anfangsbedingung von  $\rho$  ist die Gleichgewichtsverteilung  $\rho(x, t = 0, W) = \exp[-\beta V]\delta(W)$ . Der Faktor  $\delta(W)$  berücksichtigt, dass bis zum Zeitpunkt  $t = 0$  keine Arbeit verrichtet wurde. Die singuläre Anfangsbedingung erlaubt keine direkte Bestimmung von  $p(W)$ , die ersten drei Momente dieser Verteilung hingegen können berechnet werden. Tabelle 3.1 zeigt die numerisch und experimentell bestimmten ersten drei Momente. Die Theoriekurve in Abbildung 3.10 zeigt eine Pearson-Type-III-Verteilung [69] erzeugt mit den theoretisch berechneten Momenten. Hervorzuheben ist, dass die sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ohne freie Parameter erreicht wurde. Zusätzlich zeigt dies, dass die Beschreibung der Brown'schen Bewegung durch einen Markov-Prozess auch im Nichtgleichgewicht von Gültigkeit ist. Somit wird auch ausserhalb des thermischen Gleichgewichtes die Brown'sche Bewegung durch die Gleichgewichtsfuktuationen des Wärmebades angetrieben.

	$m_1 [k_B T]$	$m_2 [(k_B T)^2]$	$m_3 [(k_B T)^3]$
Exp.	2.4	11.7	67.8
Theo.	2.4	11.6	63.7

**Tabelle 3.1:** Vergleich zwischen den berechneten und den gemessenen Momenten der Arbeitswahrscheinlichkeitsverteilung.

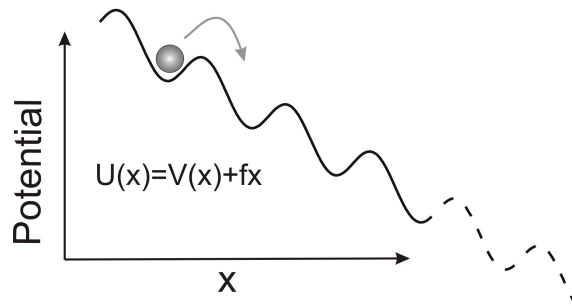


## 4 Stationäres Nichtgleichgewicht

Die Jarzynski-Relation beschreibt die Fluktuationen der Arbeit bei einem Übergang zwischen zwei Gleichgewichtszuständen. Fluktuationstheoreme beschränken sich nicht nur auf Situationen, bei denen Anfangs- und Endzustand Gleichgewichtszustände sind. Wie wir in Kapitel 5 sehen werden, lassen sich in einem stationären Nichtgleichgewicht Fluktuationstheoreme für die totale Entropieproduktion herleiten. Im Gegensatz zu den bisher kennengelernten Fluktuationstheoremen ist dabei der Ausgangszustand ein Nichtgleichgewichtszustand. Um diese Relationen überprüfen zu können, benötigen wir einen präzise definierten Nichtgleichgewichtszustand.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Erzeugung und Charakterisierung des einfachsten denkbaren Nichtgleichgewichtszustandes, dem stationären Nichtgleichgewicht (NESS). Wie ein Gleichgewichtszustand besitzt auch dieser Nichtgleichgewichtszustand eine zeitunabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung, jedoch ist, im Gegensatz zum thermischen Gleichgewicht, die detaillierte Balance gebrochen, d.h. das System besitzt einen zeitunabhängigen von null verschiedenen Strom  $j$ , was zu einer andauernden Energie-dissipation ins Medium führt. Experimentell realisieren wir dies mittels eines kolloidalen Teilchens, welches sich in einer *gescannten* ringförmigen dreidimensionalen Laserfalle befindet. Die schnelle Bewegung der Laserfalle sorgt dafür, dass bei jedem Umlauf der Laserpinzette das Kolloidteilchen ein kleines Stückchen in Rotationsrichtung mittransportiert wird. Zusätzlich erzeugen wir entlang der toroidalen Laserfalle ein periodisches Potential  $V$ , so dass das Kolloidteilchen sich in einem gekippten periodischen Potential befindet. Obwohl ein NESS durch eine stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung charakterisiert wird, ist es nicht möglich, das Potential  $V$  durch Invertieren des Boltzmann-Faktors zu bestimmen. Diese Beziehung ist auf Gleichgewichtszustände beschränkt. Der Boltzmann-Faktor kann jedoch so modifiziert werden, dass auch im stationären Nichtgleichgewicht das Potential aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung berechnet werden kann. Während bei einer Gleichgewichtsmessung durch Invertieren des Boltzmann-Faktors Potentiale mit einer maximalen Tiefe von etwa  $8 k_B T$  untersucht werden können [70, 71], ermöglicht es die auf einer Messung im stationären Nichtgleichgewicht basierende Methode, Potentiale mit einer Tiefe von mehreren  $100 k_B T$  zu vermessen. Verglichen mit anderen Nichtgleichgewichtsmethoden zur Charakterisierung tiefer Potentiale [51, 72, 73, 74] werden bei der hier vorgestellten Methode thermische Fluktuationen nicht vernachlässigt. Deshalb ist diese nicht auf einen Bereich beschränkt, in dem die durch das Potential  $V$  hervorgerufenen Kräfte deutlich größer als die zufälligen thermischen Kräfte sind.

Mit einem vollständig charakterisierten Potential untersuchen wir nun die Diffusion im stationären Nichtgleichgewicht. Das experimentell beobachtete Maximum im Diffusionskoeffizienten als Funktion der treibenden Kraft ist in sehr guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen von Reimann et al. [75, 75].



**Abbildung 4.1:** Stationäres Nichtgleichgewicht. Ein kolloidales Partikel befindet sich in einem gekippten periodischen Potential. In solch einem stationären Zustand ist die detaillierte Balance gebrochen, das Teilchen bewegt sich mit konstanter Rate nach rechts.

## 4.1 Realisierung eines stationären Nichtgleichgewichts

### 4.1.1 Stationäres Nichtgleichgewicht

Ein stationäres Nichtgleichgewicht (**Non-Equilibrium-Steady-State: NESS**) ist der einem Gleichgewichtszustand am nächsten stehende Nichtgleichgewichtszustand. In Analogie zu einem Gleichgewichtszustand kann ein NESS durch eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s$  charakterisiert werden. Aber im Gegensatz zum thermischen Gleichgewicht ist die detaillierte Balance gebrochen, was zu einem Strom  $j$  und einer andauernden Dissipation von Energie ins Wärmebad führt. Ein NESS kann durch folgendes Potential realisiert werden.

$$U(x) = V(x) + f x \quad (4.1)$$

Dabei ist  $V(x)$  ein periodisches Potential, das durch eine zusätzliche konstante Kraft  $f$  gekippt wird. Die Situation ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. In einem gekippten unendlich ausgedehnten periodischen Potential existiert kein globales Minimum, das sich in diesem Potential befindende Teilchen kann nicht thermalisieren. Bei der Bewegung des Teilchens nach rechts ist die detaillierte Balance gebrochen und potentielle Energie wird mit konstanter Rate in Wärme umgewandelt.

### 4.1.2 Experimentelle Verwirklichung

Der experimentelle Versuchsaufbau wird in Abbildung 4.2 vorgestellt. Die Messzelle besteht aus einem Objektträger (*Paul Marienfeld KG*), in den eine Vertiefung eingeschliffen wurde (Durchmesser: 5 mm, Tiefe: 0.8 mm). Die Vertiefung wird mit einer stark verdünnten kolloidalen Suspension (*Bangs Laboratories*, Silica Partikel mit hydroxilierte Oberfläche,  $a = 0.925 \mu\text{m}$ ) befüllt und mit einem Deckgläschen (*PräzessionsGlas & Optik*

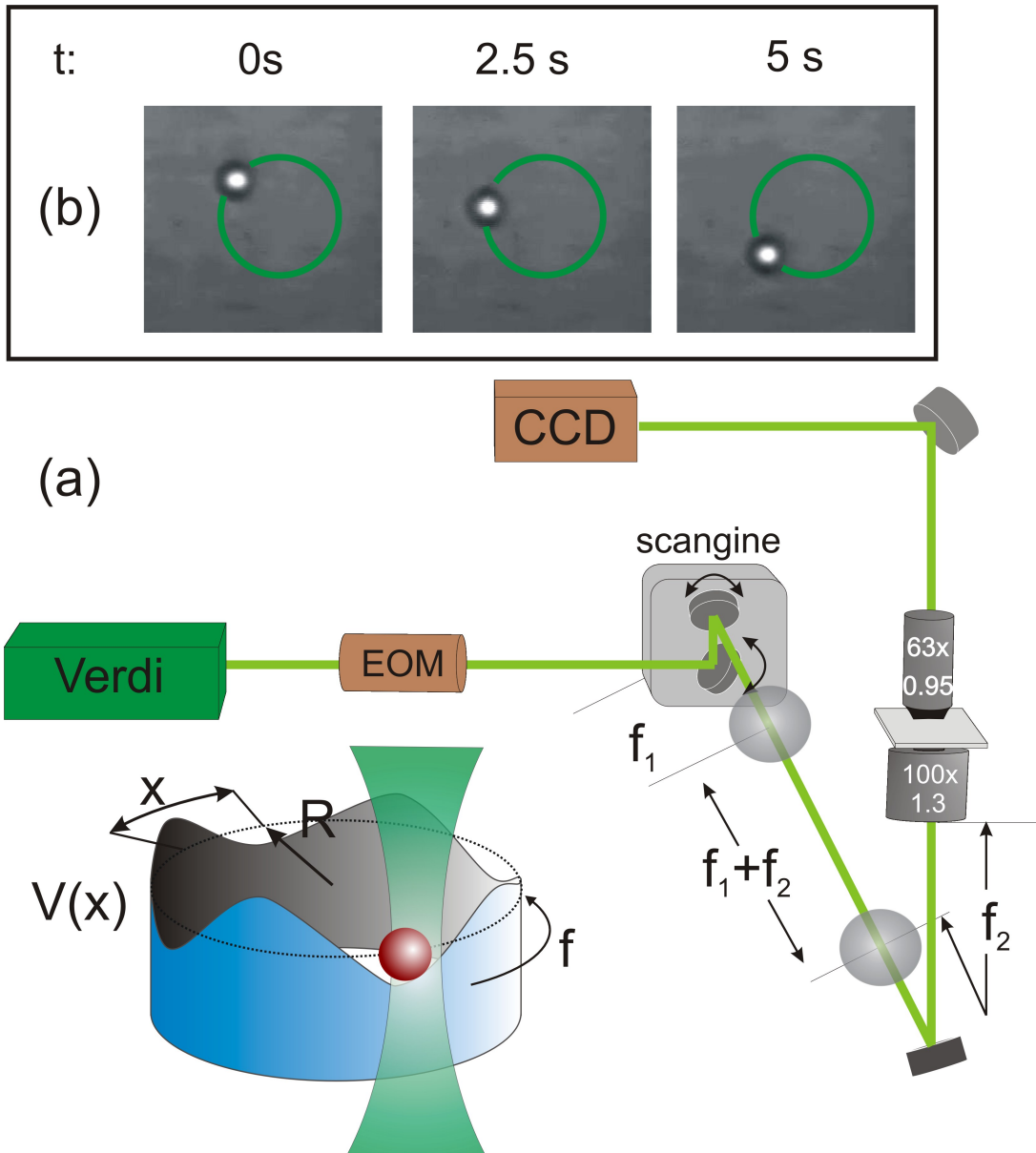


Abbildung 4.2: (a) Versuchsaufbau. (b) Zeigt drei in mit einem Abstand von je 2.5s aufgenommene Bilder. Der Torus, auf dem sich das Partikel bewegt, ist durch die grüne Linie angedeutet.

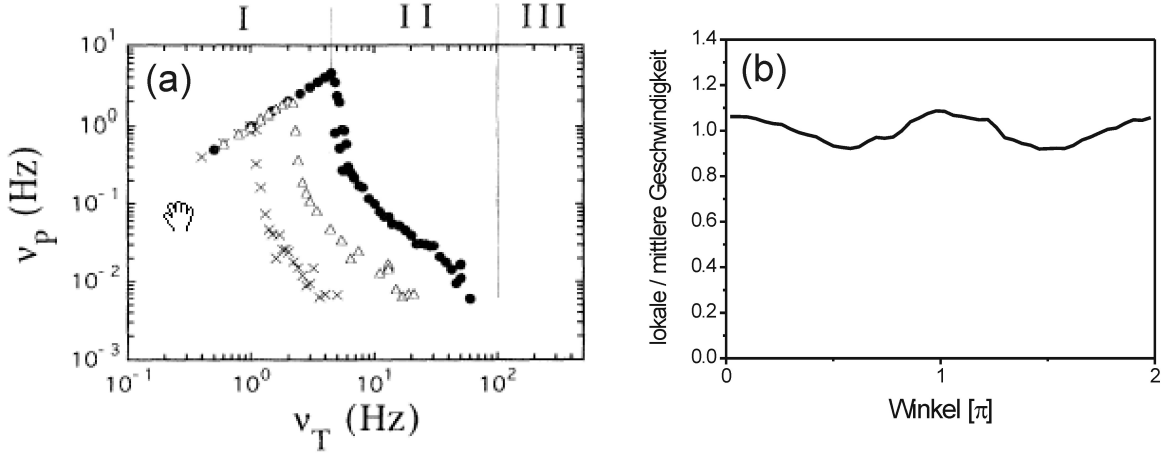
GMBH, 22x22 mm, Dicke: 0.1 mm) verschlossen. Danach wird die Zelle mit UV-Klebstoff abgedichtet (Norland Products Inc., Norland Optical Adhesive 68).

Ein einzelnes, sich im Zentrum der Messzelle befindendes isoliertes Kolloidpartikel wird von einer dreidimensionalen optischen Pinzette gehalten. Dazu wird der Strahl eines NdYAG-Lasers (Coherent, Verdi,  $\lambda = 532$  nm, 2 W) über ein Ölimmersionsobjektiv (Nikon, Plan Fluor, 100x, 1.3) in einem beugungsbegrenzten Fokus mit  $2w_0 \simeq 340$  nm kollimiert. Der Laserstrahl ist stark genug fokussiert, um eine dreidimensionale optische Laserfalle auszubilden (siehe Abschnitt 2.2.4). Diese befindet sich etwa  $40 \mu\text{m}$  oberhalb der Substratoberfläche.

Vor dem Objektiv wird der Laserstrahl durch zwei computergesteuerte gekreuzte galvanometrische Spiegel (Scanlab, Scangine 10) abgelenkt. Der Drehpunkt der Spiegel wird über eine Teleskopoptik auf die Rückapertur des Objektivs abgebildet. Dies erlaubt es, den Laserfokus durch Ansteuerung der galvanometrischen Spiegel mit einem Computer innerhalb der Zelle horizontal zu bewegen. Im Experiment werden die Spiegel so angesteuert, dass sich der Fokus mit einer Frequenz  $\nu_t$  entlang einer Kreisbahn mit Radius  $R$  bewegt. Das Verhalten eines Kolloidteilchens in einer *gescannten* Laserfalle wurde von Faucheux et al 1995 untersucht [76]. Abhängig von der Rotationsfrequenz der Laserfalle  $\nu_t$  konnten drei unterschiedliche Bewegungsmodi des Partikels beobachtet werden (siehe Abbildung 4.3 (a)).

- I Ist die Rotationsfrequenz der Falle klein, so ist die Stokes'sche Reibungskraft kleiner als die maximale Fallenkraft. Das Teilchen ist innerhalb der Laserfalle gefangen und bewegt sich mit einer Umlauffrequenz von  $\nu_p = \nu_t$ .
- II Überschreitet die Rotationsfrequenz eine kritische Frequenz  $\nu_c$ , ist die Falle nicht stark genug, um das Teilchen gegen die Stokes'schen Reibungskräfte durch die Flüssigkeit zu ziehen und innerhalb der Falle zu halten. Bei jedem Umlauf des Laserstrahles wird das Teilchen jedoch ein kleines Stück mit diesem mitgezogen. Zwischen zwei Kicks kann das Kolloidpartikel frei diffundieren, doch es hat nicht genügend Zeit den Kreis zu verlassen, bevor der Laserstrahl zurückkehrt. Zwar ist die Länge dieser Kicks eine stochastisch verteilte Größe; im Mittel rotiert das Partikel jedoch mit einer konstanten Umlauffrequenz  $\nu_p$ . In diesem Bereich, dem sogenannten *Phase Slip Regime*, sind die Frequenzen  $\nu_t$  und  $\nu_p$  antiproportional zueinander.
- III Wird die Falle sehr schnell rotiert, strebt die mittlere Umlauffrequenz des Partikels gegen null. Das Partikel bleibt aber innerhalb der Torusfalle gefangen, da es bei jedem Umlauf des Strahls zurück in dessen Fokus gezogen wird. In diesem Regime beobachtet man eine freie Diffusion des Teilchen entlang des eindimensionalen Rings.

Der für diese Arbeit relevante Bereich ist das II. Regime, bei dem das Teilchen langsam entlang des Kreises rotiert und bei jedem Umlauf der Laserpinzette ein kleines Stück mitgezogen wird. Typischerweise liegt die  $\nu_t$  in einem Bereich zwischen 100 und 500 Hz und das Teilchen umläuft den Torus mit einer Frequenz  $\nu_p$  zwischen 0.01 und 1 Hz. Die Verschiebung, die das Teilchen im Mittel durch einen Kick der Laserpinzette erfährt, ist etwa 10 nm.



**Abbildung 4.3:** (a) Umlauffrequenz eines Kolloidpartikels  $\nu_p$  in einer rotierenden Laserfalle als Funktion der Fallenumlaufgeschwindigkeit  $\nu_t$ ; gemessen für unterschiedliche Laserleistungen  $P$  ( $P_0$  ( $\times$ ),  $2P_0$  ( $\Delta$ ),  $4.7P_0$  ( $\bullet$ )). (Aus Referenz [76]). (b) zeigt die auf eins normierte lokale mittlere Geschwindigkeit als Funktion der Partikelposition (Winkel). Zur Mittelung wurden etwa 100 Umläufe des Partikels herangezogen.

Die Bewegung des Teilchens mit konstanter Geschwindigkeit wird durch ein lineares gekipptes Potential  $U = fx$  beschrieben. Bei konstanter Frequenz  $\nu_t$  lässt sich die Geschwindigkeit des Kolloidteilchens und somit die treibende Kraft  $f$  durch die eingestrahelte Laserleistung  $P$  einstellen (siehe Abb. 4.3 (a)). Abbildung 4.3 (b) zeigt die mittlere lokale Partikelgeschwindigkeit. Bis auf eine Variation von  $\pm 10\%$  bewegt sich das Partikel in guter Näherung mit konstanter Geschwindigkeit. Auslöser dieser Abweichung ist ein optischer Abbildungsfehler, der dadurch entsteht, dass die beiden galvanometrischen Spiegel nicht den selben Drehpunkt besitzen. Der Laserfokus innerhalb der Messzelle ist mit einem minimalen Astigmatismus behaftet. Hinzu kommen unvermeidliche Justagefehler und Verunreinigungen im Strahlengang, wodurch die Strahlqualität vermindert wird.

Zusätzlich wird die Intensität der Laserpinzette schwach entlang des Torus moduliert. Dazu wird mit einem elektrooptischen Modulator, dessen Modulationsfrequenz mit der Spiegelbewegung synchronisiert ist, die Laserleistung so variiert, so dass dem Torus eine stationäre Intensitätsverteilung aufgeprägt wird. Demzufolge befindet sich das Kolloidpartikel in einem zusätzlichen stationären Potential, hervorgerufen durch die aufgrund der Intensitätsmodulation entstandenen Lichtkräfte. Das Gesamtpotential entspricht jetzt dem in Gleichung (4.1) vorgestellten gekippten periodischen Potential. Das Partikel befindet sich in einem stationärem Nichtgleichgewichtszustand.

### 4.1.3 Videomikroskopie

Die Bewegung des Kolloidteilchens wird mit Videomikroskopie beobachtet. Das obere Mikroskopobjektiv (Zeiss, Achroplan 63x, NA 0.95, Wasser immersion) erzeugt dabei ein Bild des Teilchens auf dem Chip einer CCD-Kamera (Teli, CS 8310). Das Kamerabild (Abbildung 4.2 (b)) wird von einer Framegrabber-Karte (IDS, EAGLE) digitalisiert und vom

Computer mit einer Messfrequenz zwischen 10 und 20 Hz abgespeichert. Zur Bestimmung der Partikelposition wird der aufgrund der Linsenwirkung des Partikels entstandene helle Fleck (siehe Abbildung 4.2(b)) von einer Bildanalysesoftware (*Visiometrics*, IPS) detektiert und die Position dessen Schwerpunktes berechnet. Kennt man die Pixelvergrößerung  $m_{\text{pix}}$  [ $\mu\text{m}/\text{Pixel}$ ], so kann die Partikelposition bestimmt werden.

Die theoretische Auflösung  $\Delta x$  dieser Technik lässt sich nach Crocker et al. [77] auf folgende Weise berechnen

$$\Delta x = \frac{m_{\text{pix}}}{\sqrt{n_{\text{pix}}}} \approx \pm 10 \text{ nm}, \quad (4.2)$$

hierbei ist  $n_{\text{pix}}$  die Anzahl der von der Bildanalysesoftware detektierten Pixel. Die experimentell erreichte Auflösung beträgt aufgrund zusätzlicher Vibrationen im Versuchsaufbau etwa  $\pm 20$  nm. Eine detaillierte Beschreibung videomikroskopischer Techniken lässt sich unter [77, 78] finden.

#### 4.1.4 Ist dieser Zustand identisch mit einem NESS ?

An dieser Stelle soll auf die Frage eingegangen werden, inwieweit eine *gescannte* Laserfalle zu einem stationären Nichtgleichgewichtszustand führt.

Bei einer maximalen zeitlichen Auflösung von 50 ms können die einzelnen Kicks nicht von unserem Videomikroskopiesystem aufgelöst werden. Folglich bewegt sich in unserem System das Teilchen so, als ob es mit einer konstanten Kraft  $f$  entlang eines Kreises getrieben wird, was einem stationären Nichtgleichgewichtszustand gerecht wird [79]. Darüber hinaus wird das Partikel im Mittel bei jedem Überstreichen des Laserstrahls über eine Strecke von etwa 10 nm mitgezogen. Mit einer Auflösungsgrenze von 20 nm können die diskreten Schritte nicht durch Videomikroskopie aufgelöst werden. Auf der Detektionsseite ist diese Bewegung also nicht von einer mit einer Bewegung mit konstanter treibender Kraft zu unterscheiden. Das Kolloidteilchen befindet sich in einem NESS.

Zu klären ist jedoch, inwieweit diese Bewegung angetrieben von einer diskreten treibenden Kraft korrekt durch eine Langevin-Gleichung mit konstanter treibenden Kraft beschrieben werden kann. Da zwischen der stochastischen Kraft  $\xi$  und der treibenden Kraft keinerlei Korrelationen bestehen, wird die experimentelle Situation auch durch eine Langevin-Gleichung mit konstanter treibender Kraft korrekt beschrieben.

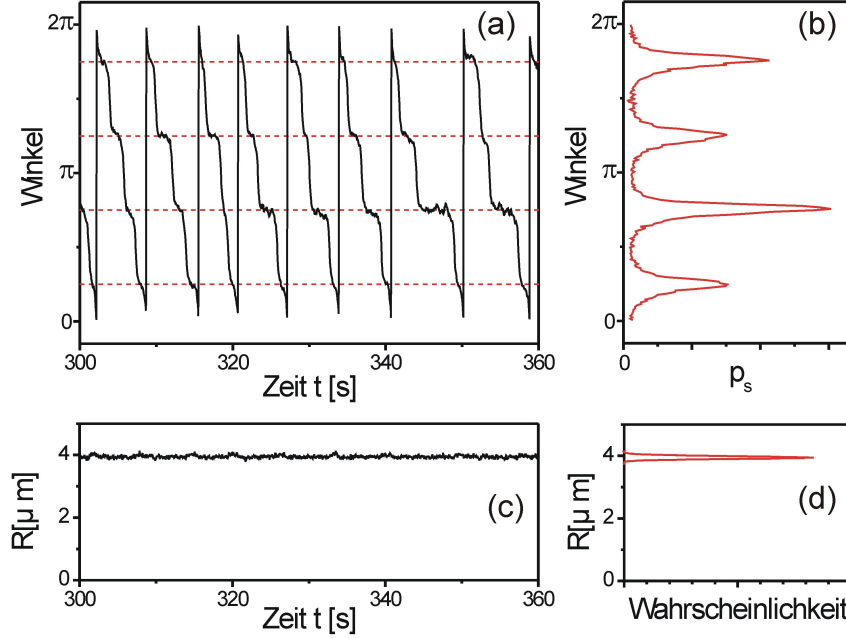
#### 4.1.5 Rohdaten

Für die Experimente im NESS wird der elektrooptische Modulator ausschließlich im linearen Bereich betrieben, d.h. die transmittierte Intensität ist proportional zur angelegten Spannung. Zuerst erzeugen wir einen Torus mit Radius  $R = 3.95 \mu\text{m}$  auf den wir eine vierzählige sinusförmige Intensitätsverteilung aufprägen.

$$I(x) = I_0 + I_m \sin\left(n \frac{2\pi x}{L}\right); \quad (n = 4) \quad (4.3)$$

Um aus der Intensitätsverteilung das Laserpotential berechnen zu können, muss über das Partikelvolumen integriert werden. Ist die Intensitätsverteilung sinusförmig, so führt





**Abbildung 4.4:** (a) Trajektorienausschnitt der getriebenen Bewegung des Kolloidpartikels. Die vierzählige Symmetrie des Potentials ist klar erkennbar. (b) Stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s$ . (c) und (d) zeigt das dazugehörige Verhalten der radialen Komponente  $R$ .

die Integration ebenfalls zu einem sinusförmigen Potential [56, 71]

$$V(x) = \frac{V_0}{2} \sin\left(4\frac{2\pi x}{L}\right). \quad (4.4)$$

Abbildung 4.4 (a) zeigt einen Ausschnitt der Partikeltrajektorie für ein  $a = 0.95 \mu\text{m}$  Kolloidpartikel und  $I_0 = 44$  und  $I_m = 10 \text{ mW}$ . Die vierzählige Symmetrie des Potentials kann identifiziert werden. In den durch die gestrichelte Linie gekennzeichneten Bereichen hat das Teilchen eine im Mittel geringere Geschwindigkeit. Dort befinden sich die flachen Bereiche des Gesamtpotentials. Deutlicher wird die Symmetrie in Abbildung 4.4 (b). Die stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s$  weist vier Maxima auf. Die radialen Fluktuationen senkrecht zur Bewegungsrichtung des Partikels betragen etwa  $\pm 45 \text{ nm}$  (siehe Abb. 4.4 (c) und (d)). Diese sind sehr viel kleiner als der Radius des Torus von  $3.95 \mu\text{m}$ , der durch die Laserpinzette erzeugte Kanal ist somit quasi eindimensional.

## 4.2 Potentialrekonstruktion

Obwohl ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s$  charakterisiert wird, kann das Potential  $V$  nicht durch Logarithmieren dieser

bestimmt werden. Der Boltzmann-Faktor  $p \propto \exp[-V/\beta]$  ist außerhalb des thermischen Gleichgewichtes ungültig. Im folgenden wird gezeigt, wie sich der Boltzmann-Faktor auf stationäre Nichtgleichgewichtszustände erweitern lässt. Das Potential  $V$  lässt sich dann aus der stationären Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s$  und dem Strom  $j$ , welcher in der eindimensionalen experimentellen Situation eine Konstante ist, bestimmen.

### 4.2.1 Theorie

Zwar lässt sich unser System nicht mehr durch eine Gibbs-Boltzmann Verteilung beschreiben, jedoch besteht weiterhin die Möglichkeit, das Potential  $V$  direkt aus der stationären Nichtgleichgewichtswahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s$  zu berechnen. Um auch in einem stationären Nichtgleichgewicht eine Art Boltzmann-Faktor zu erhalten, definieren wir das Pseudopotential  $\phi(x)$  als  $p_s(x) = \exp[-\phi(x)]$ . In einem stationären eindimensionalen System ist der durch den Ring fließende Strom  $j$  eine zeit- und ortsunabhängige Konstante.

$$j = \frac{1}{\gamma} [F(x)p_s(x) - k_B T p'_s(x)], \quad (4.5)$$

mit  $F(x) = -V'(x) + f$  als der auf das Kolloidteilchen wirkenden Gesamtkraft und  $\gamma$  dem Reibungskoeffizienten gegeben durch  $\gamma = (6\pi\eta a)$ . Der erste Term in Gleichung 4.5 beschreibt  $F(x)p_s(x)$  die deterministische Drift, während der zweite Term  $D_0 p'_s(x)$  dem Diffusionsstrom entspricht. Die mittlere lokale Geschwindigkeit [80]  $v_s(x)$  ist durch

$$v_s(x) = \frac{j}{p_s(x)} \quad (4.6)$$

gegeben. Unter Verwendung der Definition des Pseudopotentials  $\phi(x)$  erhält man durch Einsetzen von Gleichung (4.6) in (4.5)

$$\gamma v_s(x) = F(x) + k_B T \frac{p'_s(x)}{p_s(x)} = -V'(x) + f + k_B T \phi'(x). \quad (4.7)$$

Nach einer Integration entlang des Torus erhält man

$$V(x) \Big|_0^x = k_B T \phi \Big|_0^x + \int_0^x [f - \gamma v_s(x)] dx. \quad (4.8)$$

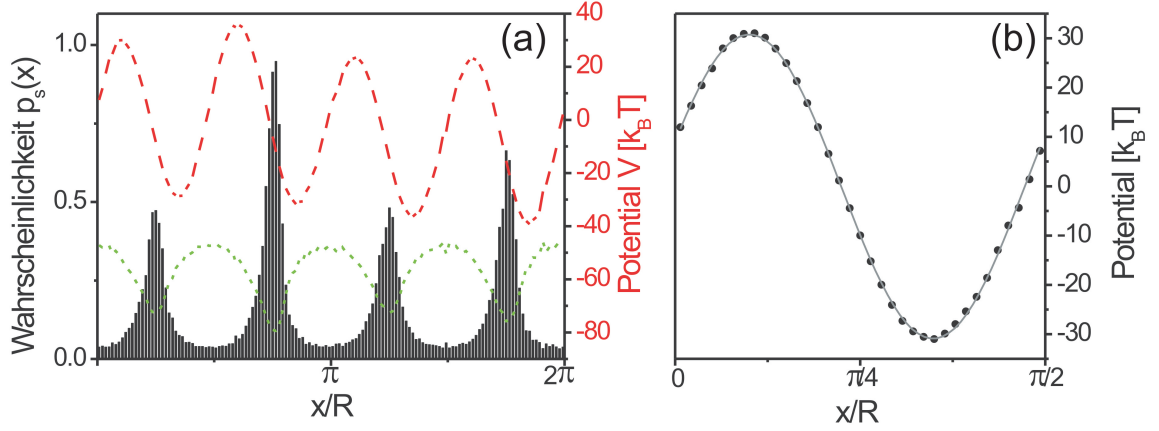
Bis auf eine irrelevante additive Konstante wird das Potential durch

$$V(x) = k_B T \phi(x) + \int_0^x [f - \gamma v_s(x)] dx \quad (4.9)$$

bestimmt. Verwendet man die Definitionen von  $\phi(x)$  und  $v_s(x)$  ergibt sich

$$V(x) = -k_B T \ln p_s(x) + fx - \gamma j_s \int_0^x p_s^{-1}(x) dx. \quad (4.10)$$

Damit ist gezeigt, dass das Potential  $V(x)$  aus dem Strom  $j_s$  und der stationären Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s(x)$  berechnet werden kann, sofern die treibende Kraft  $f$  bekannt ist. Im allgemeinen ist die treibende Kraft  $f$  unbekannt. Zur Bestimmung von  $f$



**Abbildung 4.5:** (a) Stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s(x)$  (schwarze Balken), das Pseudopotential  $\phi(x)$  (grün gepunktet) und das Potential  $V(x)$  (rot gestrichelt), gemessen bei einer treibenden Kraft  $f = 34 k_B T / \mu\text{m}$ . Man beachte, dass  $\phi(x)$ , der besseren Übersichtlichkeit halber, mit dem Faktor 10 multipliziert und vertikal verschoben wurde. (b) Mittleres Potential (Punkte). Die graue Kurve zeigt einen sinusförmigen Fit gemäß Gleichung (4.4).

setzt man bei der obigen Integration die obere Integrationsgrenze zu  $x = L$ , d.h. integriert wird entlang des gesamten Rings. Da Potential und Pseudopotential periodisch sind, reduziert sich Gleichung (4.9) auf

$$f = \frac{\gamma j_s}{L} \int_0^L p_s^{-1}(x) dx. \quad (4.11)$$

### Grenzfälle

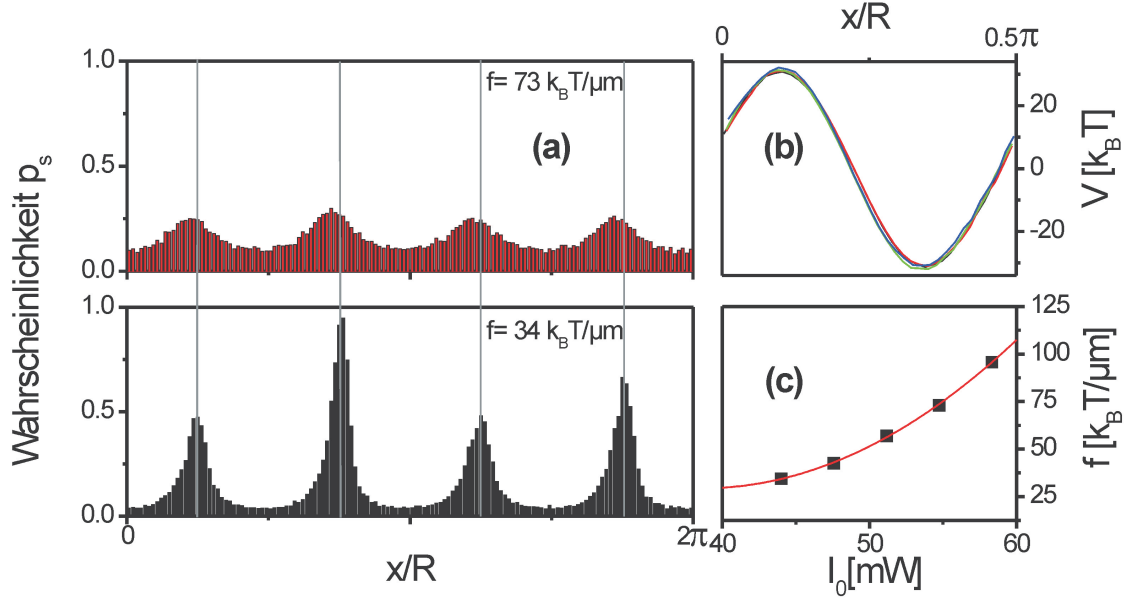
Im thermischen Gleichgewicht gilt die detaillierte Balance, und der Strom  $j_s$  ist null. Konsistent wird auch die treibende Kraft nach (4.11) null und Gleichung (4.10) reduziert sich auf den invertierten Boltzmann Faktor.

Verschwindet das Potential  $V(x) = \text{const.}$ , ist die mittlere Geschwindigkeit  $v_s(x)$  eine Konstante. Gleichung (4.11) wird dann zu  $f = \gamma v_s$ , also der Stokes'schen Beziehung zwischen Geschwindigkeit und treibender Kraft.

Somit kann Gleichung (4.10) in Verbindung mit (4.11) als Erweiterung des Boltzmann-Faktors im stationären Nichtgleichgewicht angesehen werden.

### 4.2.2 Experimentelle Überprüfung

Abbildung 4.5 (a) zeigt die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s(x)$ , das Pseudopotential  $\phi(x)$  und das unter Verwendung von Gleichung (4.10) bestimmte Potential  $V(x)$ , gemessen bei einer treibenden Kraft von  $f = 34 k_B T / \mu\text{m}$ . Man beachte,  $f$  zeigt in negative  $x$ -Richtung.



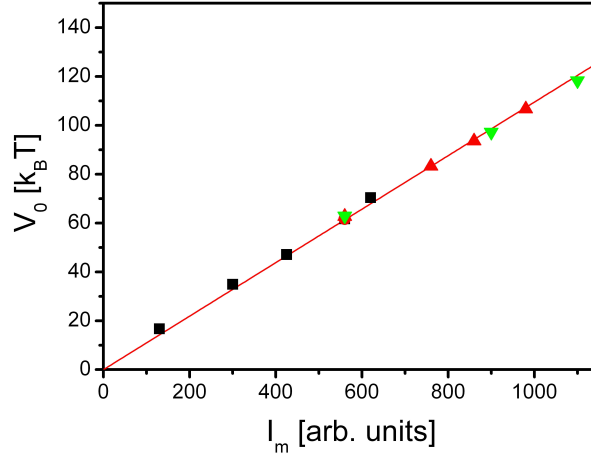
**Abbildung 4.6:** (a) Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s$  für unterschiedliche treibende Kraft  $f$ , bei gleichem Potential  $V$ . (b) gemitteltetes Potential für  $f = 34, 43, 57, 73 \text{ k}_B T/\mu\text{m}$ . (c) treibende Kraft  $f$  als Funktion der Laserleistung  $I_0$ .

Offensichtlich stimmen  $\phi(x)$  und  $V(x)$  nicht überein, die Variationen in  $\phi(x)$  sind deutlich kleiner. Ursache hierfür ist die im Vergleich zum Gleichgewicht verbreiterte Verteilung  $p_s(x)$  im NESS. Das Teilchen wird durch die Kraft  $f$  über das Potential getrieben und dringt in Bereiche vor, die durch thermische Fluktuationen alleine nicht erreicht werden können, die Verteilung  $p_s$  schmiert aus. Das Potential  $V(x)$  weist, zusätzlich zu der durch die Intensitätsmodulation (Gl. (4.3)) erzeugten sinusförmigen Potentialform, eine leichte  $2\pi$  periodische Abweichung auf. Grund hierfür sind kleinste optische Justagefehler, die dazu führen, dass der Laserstrahl nicht perfekt die Rückapertur des Objektivs trifft.

Für die nachfolgende Betrachtung ist diese Verzerrung nicht von Interesse, deshalb können wir auch das über die vier lokalen Minima gemittelte Potential betrachten. Das in Abbildung 4.5 (b) als schwarze Punkte dargestellte mittlere Potential ist in sehr guter Übereinstimmung mit einem für eine sinusförmigen Intensitätsmodulation theoretisch erwartete sinusförmigen Potential (graue Linie) nach Gleichung (4.4).

Um die Konsistenz der Potentialbestimmungsmethode zu zeigen, messen wir das selbe Potential  $V(x)$  für unterschiedlich starke Treibstärken  $f = 34, 43, 57$  und  $73 \text{ k}_B T/\mu\text{m}$ . Dazu wird  $I_0$  variiert,  $I_m$  bleibt unverändert bei 10 mW (siehe Gleichung (4.3)).

Abbildung 4.6 (a) zeigt neben der Wahrscheinlichkeitsverteilung aus Abb. 4.5 ( $f = 34 \text{ k}_B T/\mu\text{m}$ ) die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s(x)$ , gemessen bei einer treibenden Kraft von  $73 \text{ k}_B T/\mu\text{m}$ . Mit zunehmender Kraft  $f$  wird die Verteilung  $p_s$  breiter, die weniger stark ausgeprägten Maxima sind in ihrer Position nach links verschoben. Dennoch führen diese stark unterschiedlichen Verteilungen zum selben Potential  $V$ , wie in Abbildung 4.6



**Abbildung 4.7:** Potentialtiefe  $V_0$  als Funktion der Modulationsamplitude  $I_m$ . Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen die treibende Kraft  $f$  für die die Daten aufgenommen wurden (■:  $43 k_B T/\mu\text{m}$ ; ▲:  $57 k_B T/\mu\text{m}$ ; ▼:  $73 k_B T/\mu\text{m}$ ).

(b) dargestellt. Abbildung 4.6 (c) zeigt die treibende Kraft als Funktion von  $I_0$ . Innerhalb des experimentellen Parameterbereiches, bei dem die Umlauffrequenz  $\nu_t$  der Laserpinzette deutlich größer als die kritische Frequenz  $\nu_c$  ist, beobachten wir, gemäß der theoretischen Vorhersage von Faucheax [76], eine quadratische Abhängigkeit (rote Linie in Abb. 4.6 (c)).

Auf ähnliche Weise kann die Amplitude  $V_0$  durch Variation von  $I_m$  geändert werden. Wie Abbildung 4.7 zeigt, finden wir die theoretisch erwartete lineare Abhängigkeit zwischen  $V_0$  und  $I_m$ . Dabei ist es irrelevant, bei welcher treibenden Kraft  $f$  (gekennzeichnet durch unterschiedliche Symbole in Abb.4.7) das Potential ausgemessen wurde. Die aus den Trajektorien bestimmten Werte für  $f$  (Gl. (4.11)) sind von  $I_m$  unabhängig, aus ihrer Variation ergibt sich ein Fehler von  $\Delta f = \pm 1 k_B T/\mu\text{m}$ .

An dieser Stelle sei darauf hinzuweisen, dass die treibende Kraft  $f$  nicht völlig frei wählbar ist. Um das Potential rekonstruieren zu können, muss  $p_s$  mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Dies führt dazu, dass die treibende Kraft auf einen bestimmten Wertebereich eingeschränkt werden muss. Das untere Limit der Kraft ist erreicht, wenn es das Partikel nur noch sehr selten schafft, die Potentialbarriere zu überwinden. Mit zunehmender Kraft  $f$  wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s$  flach; um  $V(x)$  mit hinreichender Genauigkeit bestimmen zu können, benötigt man eine sehr gute Statistik und deshalb sehr lange Messzeiten.

Während im thermischen Gleichgewicht Potentiale durch Invertieren des Boltzmann-Faktors nur bis zu einer Tiefe von ca.  $8 k_B T$ <sup>1</sup> ausgemessen werden können [70, 71], liefert die hier vorgestellte Methode die Möglichkeit neben Potentialen mit einer Tiefe von wenigen  $k_B T$  auch sehr große Potentialtiefen  $V_0 > 100 k_B T$  auszumessen.

Tiefe Potentiale lassen sich auch anderweitig charakterisieren. Üblicherweise wird dabei

<sup>1</sup>Fluktuationen größer als  $8 k_B T$  können nicht mit hinreichender Statistik beobachtet werden.

die Stokes'sche Beziehung ausgenutzt, welche die Driftgeschwindigkeit eines kolloidalen Partikels mit der auf das Partikel wirkenden viskosen Reibungsraft in Beziehung setzt. Beispielsweise lässt sich aus der Driftgeschwindigkeit eines Partikels, das in einen Potentialtopf hineinfällt, das Potential rekonstruieren [81, 76, 72]. Alternativ kann auch die Messzelle mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegt werden. Das Potential kann dann aus der Verschiebung der mittleren Teilchenposition, hervorgerufen durch die Reibungskräfte der Flüssigkeit, berechnet werden [51, 73, 74, 82].

Im allgemeinen vernachlässigen die eben beschriebenen dynamischen Methoden thermische Fluktuationen. Deshalb erlauben diese auch nur die Charakterisierung von Potentialen, bei denen die durch das Potential hervorgerufenen Kräfte in ihrer Größenordnung vergleichbar mit den zufälligen Fluktuationen sind. Unsere Potentialbestimmungsmethode basiert jedoch nicht auf dieser Vereinfachung, thermische Fluktuationen werden voll mitgenommen und sehr flache Potentiale können ausgemessen werden.

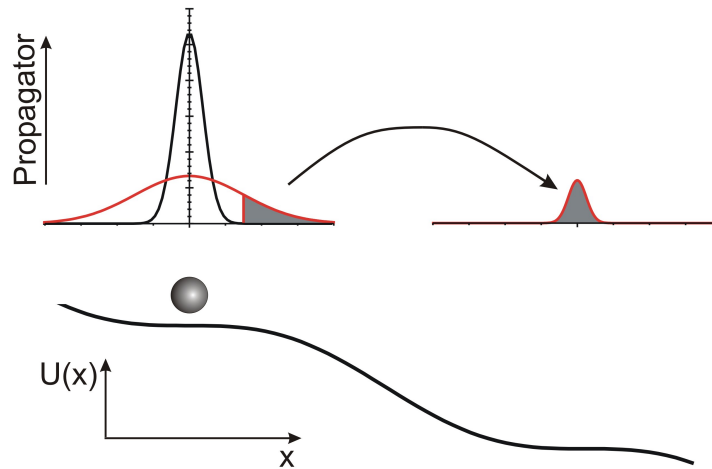
### Absolute Falltiefe

Die Daten aus Abbildung 4.7 können auch dazu herangezogen werden, die absolute Tiefe der Laserfalle zu bestimmen. Die absolute Tiefe der Laserfalle ist diejenige Energie die ein freies Partikel gewinnt, wenn es auf der toroidalen Laserfalle gefangen wird.

Wird der lineare Zusammenhang zwischen  $I_m$  und  $V_0$  extrapoliert, so entspricht der Funktionswert der Geraden an der Stelle  $I_0$  der absoluten Tiefe des Potentials. Wenngleich diese Abschätzung aufgrund der endlichen Größe des Kolloidpartikels nur eine untere Schranke von  $200 k_B T$  für die absolute Falltiefe liefert, ist dieser Wert recht genau, denn die Periode des Potentials ist mit  $L/4 = 6.2 \mu\text{m}$  deutlich größer als der Durchmesser des Kolloidpartikels von  $1.85 \mu\text{m}$ .

## 4.3 Giant Diffusion

Im thermischen Gleichgewicht wird die diffusive Bewegung eines freien Kolloidteilchens durch den Diffusionskoeffizienten  $D_0$  charakterisiert. Befindet sich das Teilchen in einem zusätzlichen Potential, so führt dies zu einer Einschränkung der Bewegung des Partikels. Wie durch Lifson et al. [83] gezeigt, hat im thermischen Gleichgewicht ein zusätzliches Potential immer eine Reduzierung des Diffusionskoeffizienten zur Folge. Im Nichtgleichgewicht wird die Situation deutlich komplexer. Die theoretischen Arbeiten von Reimann et al. [84, 75] zeigen, dass im stationären Nichtgleichgewicht der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  als Funktion der treibenden Kraft  $f$  ein ausgeprägtes Maximum besitzt. Dabei kann  $D_{\text{eff}}$  den freien Diffusionskoeffizienten  $D_0$  um mehrere Größenordnungen übersteigen. Experimentell wurde dieses als *Giant Diffusion* bekannte Phänomen 2006 erstmals von Lee et al. [85] mit kolloidalen Teilchen in optischen Vortices beobachtet. Das dabei beobachtete Maximum in  $D_{\text{eff}}$  stimmt jedoch nicht mit theoretischen Vorhersagen überein. Ohne die Möglichkeit, das Potential  $V(x)$  zu präzise zu charakterisieren, liefert das Experiment von Lee et al. [85] nur qualitative Einsichten zum Thema *Giant Diffusion*.



**Abbildung 4.8:** Schematische Situation der Bewegung in einem gekippten Potential für  $f = f_c$ . Oben dargestellt ist der Propagator eines Teilchen, welches am Sattelpunkt gestartet ist. Für kurze Zeiten (schwarze Kurve) spürt das Teilchen kein Potential. Diffundiert das Teilchen länger (rote Kurve), so wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung breiter. Befindet sich das Partikel am Rand der Verteilung (grau), so spürt es eine Kraft nach rechts, die es zum nächsten Sattelpunkt transportiert. Der Propagator wird breiter,  $D_{\text{eff}}$  übersteigt den Gleichgewichtswert  $D_0$ .

### 4.3.1 Theorie

Der effektive Diffusionskoeffizient ist gegeben durch

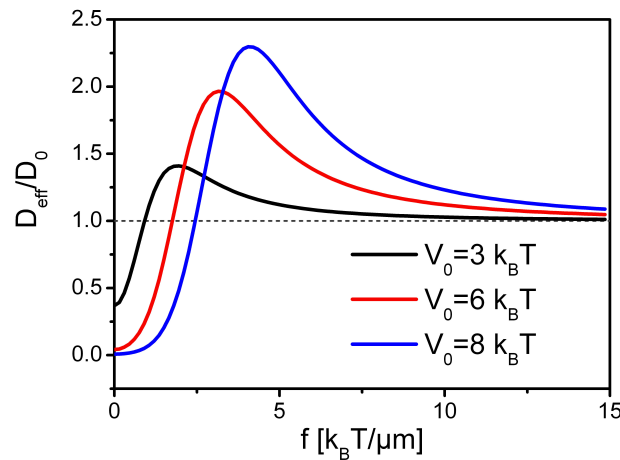
$$D_{\text{eff}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta x^2(t) \rangle - \langle \Delta x(t) \rangle^2}{2t}, \quad (4.12)$$

wobei  $\Delta x(t) = x(t) - x(t = 0)$  diejenige Strecke ist, die das Teilchen während der Zeit  $t$  zurückgelegt hat. Den Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (4.12) über die Breite der Verteilung  $\Delta x$  zu definieren hat den Vorteil, dass in dieser Darstellungsweise eine der Diffusion überlagerte Driftbewegung nicht explizit abgezogen werden muss. D.h. neben der Gültigkeit im Gleichgewicht ist Gleichung (4.12) auch als Nichtgleichgewichtsdefinition des Diffusionskoeffizienten anzusehen.

#### Anschauliche Erklärung

Betrachten wir nun ein sinusförmiges Potential  $V(x) = V_0/2 \sin(\frac{2\pi}{\lambda}x)$ . Die charakteristische Kraft  $f_c = \pi \frac{V_0}{\lambda}$  wird durch den Quotienten aus Potentialtiefe  $V_0$  und Periodenlänge  $\lambda$  bestimmt. Die Bewegung des Partikels als Funktion der treibenden Kraft  $f$  gliedert sich in drei unterschiedliche Modi.

- (i)  $f \ll f_c$ : schwaches Treiben



**Abbildung 4.9:** Theoretische Berechnungen des Diffusionskoeffizienten als Funktion der treibenden Kraft. (aus [75])

Das effektive Potential  $U(x) = V(x) + fx$  besitzt für kleine Kräfte  $f$  lokale Minima und Maxima. Die Bewegung des Teilchens wird dadurch eingeschränkt, was eine reduzierte Diffusionskonstanten zur Folge hat  $D_{\text{eff}} < D_0$ .

(ii)  $f = f_c$ : **kritische Kraft**

An der kritischen Kraft  $f_c = \pi \frac{V_0}{\lambda}$  verschwinden die Minima in  $U(x)$ , und die Steigung am Sattelpunkt des gekippten Potentials ist null. Abbildung 4.8 zeigt eine schematische Darstellung der Situation. Betrachten wir ein Teilchen, das sich zum Zeitpunkt  $t = 0$  am Sattelpunkt befindet. Das Potential ist an dieser Stelle horizontal, das Partikel kann frei diffundieren. Mit der Zeit läuft der Propagator aufgrund der Diffusion auseinander. Ist das Teilchen im Mittel nach rechts diffundiert, so spürt es das Potential, dessen Gradient das Teilchen weiter nach rechts bis zum nächsten Sattelpunkt transportiert. D.h. der rechte Teil des Propagators wird um eine Periode weitertransportiert, während der linke Teil der Verteilung am ersten Sattelpunkt bleibt. Dies führt zu einer starken Verbreiterung der Verteilung. Der Diffusionskoeffizient, definiert als Breite dieser Verteilung, übersteigt den Gleichgewichtswert  $D_{\text{eff}} > D_0$ .

(iii)  $f \gg f_c$ : **starkes Treiben**

Ist die treibende Kraft sehr groß, so können die Kräfte, hervorgerufen durch das Potential  $V(x)$ , vernachlässigt werden. Somit driftet das Teilchen wie in einem linearen Potential mit konstanter mittlerer Geschwindigkeit  $v_s$ . Dieser Driftbewegung ist eine Diffusionsbewegung mit  $D_{\text{eff}} = D_0$  überlagert.



### Quantitative Betrachtung

Bereits 1958 konnte durch Statonovich [86] ein theoretischer Ausdruck für die mittlere Geschwindigkeit eines Brown'schen Teilchens im NESS hergeleitet werden. Es dauerte jedoch mehr als 40 Jahre bis ein analytischer Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden konnte [84]. Diese Herleitung basiert auf der Tatsache, dass der Diffusionskoeffizient neben der Definition durch Gleichung (4.12) auch anhand der *Mean First Passage Time* berechnet werden kann. Diese gibt die mittlere Zeitspanne an, die das Teilchen benötigt, um von einem Minimum zu nächsten zu gelangen. Für die Details der Herleitung wird auf [75, 87] verwiesen. Nach einer längeren Rechnung erhält man einen analytischen Ausdruck für  $D_{\text{eff}}$

$$D_{\text{eff}} = D_0 \frac{\int dx I_+^2(x) I_-(x)}{[\int dx I_+(x)]^3}$$

mit

$$I_{\pm}(x) := \frac{1}{D_0} \int dy \exp[(\pm V(x) \mp V(x \mp y) - fy)/k_B T].$$
(4.13)

Abbildung 4.9 zeigt den nach Gleichung (4.13) berechneten Diffusionskoeffizienten als Funktion der treibenden Kraft  $f$ . Unsere numerische Integrationsmethode erlaubt keine theoretische Berechnung von  $D_{\text{eff}}$  für  $V_0 > \approx 10 k_B T$ . Aufgrund der sehr groß werden den Integranden in Gleichung (4.13) reicht die numerische Genauigkeit nicht mehr aus,  $D_{\text{eff}}$  zuverlässig zu berechnen.

Für ein sinusförmiges Potential kann die kritische Kraft  $f_c$  und  $D_{\text{eff}}(f_c)$  angegeben werden [75]

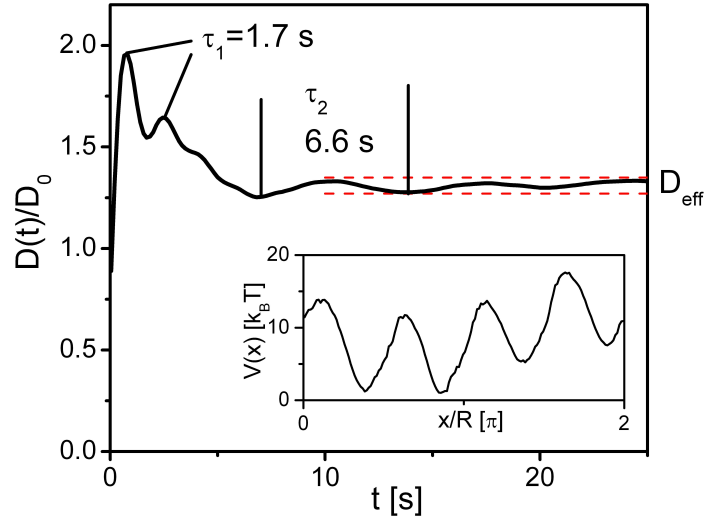
$$f_c = \frac{2V_0}{R} \quad \text{und} \quad D_{\text{eff}}(f_c) = 0.0696 \left( \frac{2}{3} V_0 \pi^3 \right)^{2/3}. \quad (4.14)$$

Diese Sattelpunktsnäherung ist jedoch nicht für sehr kleine Potentialstärken  $V_0$  gültig. Ist  $V_0$  sehr klein, so setzt sich die Bewegung nicht mehr aus einer Diffusionsbewegung am Sattelpunkt und einer Driftbewegung anderswo zusammen. Diese Trennung ist jedoch für die Approximation von Gleichung (4.14) notwendig. Mit zunehmendem  $V_0$  wird Gleichung (4.14) jedoch sehr schnell genau.

### 4.3.2 Experiment und Ergebnisse

Für ein Potential mit konstanter Periodenlänge  $\lambda$  nimmt die Überhöhung von  $D_{\text{eff}}$  mit zunehmender Potentialstärke  $V_0$  zu. Von kleinen  $f$  her kommend wird der Anstieg der  $D_{\text{eff}}(f)$ -Kurve für tiefe Potentiale sehr steil. Um diesen Anstieg auflösen zu können, ist es experimentell von Vorteil bei kleineren Potentialtiefen  $V_0$  zu messen. Deshalb wurde für die im folgenden vorgestellten Messreihen eine Potentialtiefe von  $V_0 = 10.3$  bzw.  $14.4 k_B T$  eingestellt. Das Potential mit  $V_0 = 10.3 k_B T$  ist im Inset von Abbildung 4.10 dargestellt.

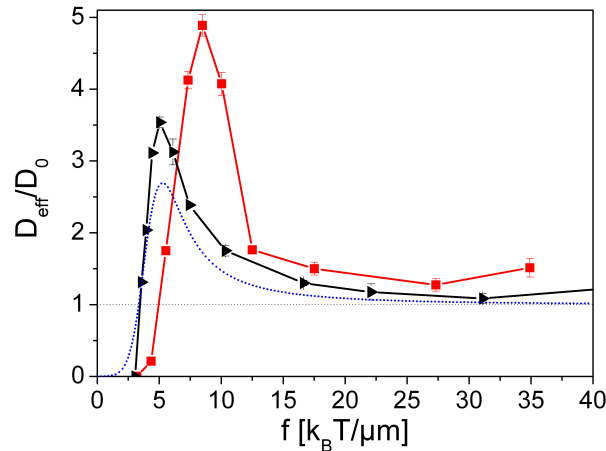
In Abschnitt 4.3.1 wurde der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  als Langzeitlimes von  $D(t) = (\langle \Delta x^2(t) \rangle - \langle \Delta x(t) \rangle^2) / 2t$  definiert (Gleichung (4.12)). Da der Langzeitlimes, der



**Abbildung 4.10:** Rechte Seite von (4.12) als Funktion der Zeit. Nach etwa 15 s sind die Oszillationen abgeklungen und der Langzeitlimes  $D_{\text{eff}}$  ist erreicht. Die überbleibenden Oszillationen, gekennzeichnet durch die gestrichelten Linien, definieren den Fehler bei der Bestimmung von  $D_{\text{eff}}$ . Die kleine Abbildung zeigt das Potential  $V(x)$ .

zur Bestimmung von  $D_{\text{eff}}$  benötigt wird, experimentell nicht realisiert werden kann, untersuchen wir zuerst das zeitliche Verhalten von  $D(t)$ , um festzustellen wann dieser Wert sättigt. In Abbildung 4.10 ist dies für  $f = 6.6 k_B T / \mu\text{m}$  und  $V_0 = 10.4 k_B T$  dargestellt. Nach einem anfänglichen Maximum konvergiert die Kurve auf ihren zugehörigen Langzeitlimes. Bei genauerer Betrachtung werden zwei zusätzliche Oszillationen beobachtet. Die Oszillation mit einer Zeitdauer von  $\tau_1 = 1.7\text{ s}$  entspricht der mittleren Zeit, die das Teilchen benötigt, um von einem Minimum zum anderen zu gelangen, während die zweite Oszillation mit  $\tau_2 = 6.6\text{ s} = 4\tau_1$  gleich der mittleren Umlaufzeit im Torus ist. Nach etwa  $t \geq 15\text{ s}$  sind die Oszillationen abgeklungen und das Langzeitlimit  $D_{\text{eff}} \approx 1.3 D_0$  ist erreicht. Anhand der überbleibenden Oszillationen, gekennzeichnet durch die gestrichelte Linie in Abbildung 4.10, kann der Fehler  $\Delta D_{\text{eff}} \approx \pm 0.04 D_0$  abgeschätzt werden.

Abbildung 4.11 zeigt den normierten Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der treibenden Kraft  $f$  für Potentialtiefen von  $10.3$  und  $14.4 k_B T$ . Die blaue Linie zeigt für  $V_0 = 10.3 k_B T$  die Theoriekurve, berechnet durch numerische Integration von Gleichung (4.13). Die numerische Integrationsmethode erlaubt zwar keine Berechnung von  $D_{\text{eff}}$  für das tiefere Potential (siehe 4.3.1), jedoch kann die experimentell bestimmte Position des Maximums mit Gleichung (4.14) verglichen werden (siehe Tabelle 4.1). Wenngleich die kritische Kraft  $f_c$  eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zeigt, unterschätzt die Theorie den experimentell gemessenen Wert systematisch um etwa einen Faktor  $0.7$ . Diese systematische Abweichung hat ihren Ursprung in der zusätzlichen  $2\pi$ -periodischen Verzerrung des Potentials (siehe Abschnitt 4.2.2 und Inset Abbildung 4.10). Diese Variation entlang der  $x$ -Koordinate des Torus führt zu kleinen Unterschieden zwischen den einzelnen Potentialminima. Folglich besitzt das Potential  $V(x)$  keine perfekte vierzählige Symmetrie. Eine Abschätzung ergibt, dass die kritische Kraft, definiert als ma-



**Abbildung 4.11:** Normalisierter Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}/D_0$  vs. treibende Kraft  $f$ . Die Daten wurden für Potentialtiefen von  $V_0 = 10.3 k_B T$  ( $\blacktriangleright$ ) und  $V_0 = 14.4 k_B T$  ( $\blacksquare$ ) aufgenommen. Die blaue Linie zeigt eine theoretische Berechnung nach Gleichung (4.13).

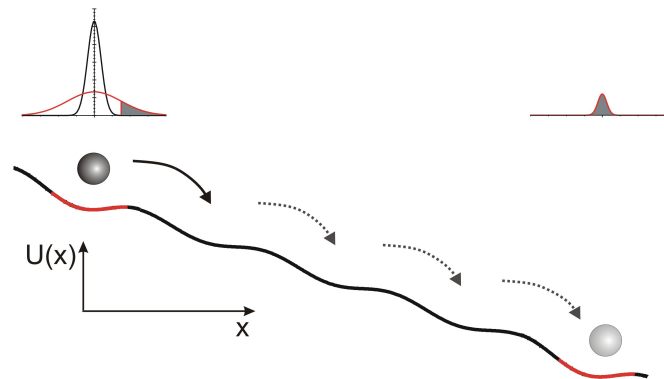
$V_0 [k_B T]$	$f_c [k_B T/\mu\text{m}]$		$D/D_0$	
	exp.	theo.	exp.	theo.
14.4	8.5	7.3	4.9	3.1
10.3	5.1	5.2	3.5	2.5

**Tabelle 4.1:** Vergleich zwischen der experimentell gemessenen und der theoretisch vorhergesagten Position des Maximums der Giant Diffusion Kurve.

ximale Steigung des Gesamtpotentials, dadurch um etwa 10% zunimmt. Auf  $D_{\text{eff}}$  hat die Verzerrung jedoch einen anderen Einfluss. Die Herleitung zu Gleichung (4.14) basiert auf einem rein periodischen Potential, das nur einen Wendepunkt mit positiver Steigung besitzt [75], was strenggenommen nicht direkt mit der experimentellen Situation verglichen werden kann. Die systematische Unterschätzung von  $D_{\text{eff}}$  kann qualitativ folgendermaßen erklärt werden. Ist  $f$  sehr nahe an  $f_c$ , so bleibt nur ein Minimum im gekippten periodischen Potential übrig (siehe Abbildung 4.12). Jedes mal, wenn das Partikel durch thermische Fluktuationen die letzte Potentialbarriere überwinden kann, driftet es entlang des gesamten Kreises<sup>2</sup>, bevor es nach einem vollständigen Umlauf wieder von der Potentialbarriere aufgehalten wird. Dies steht im Gegensatz zu einer symmetrischen Situation, bei der das Partikel während eines Umlaufs vier Potentialbarrieren überwinden muss. Dies führt zu einem größeren Diffusionskoeffizienten und erklärt somit die systematische Abweichung der experimentellen Daten im Vergleich mit Gleichung (4.14).

Die im Diffusionskoeffizienten beobachtete “Verstärkung” einer kleinen Asymmetrie erklärt auch die mehr als 30-fache Überschätzung der theoretischen Vorhersage im Experiment von Lee [85]. In dieser Arbeit wurde ein Potential mit 40 einzelnen Minima

<sup>2</sup>Die schwächer ausgeprägten anderen drei Minima sind bereits verschwunden.



**Abbildung 4.12:** Erklärung der systematischen Abweichung in  $D_{\text{eff}}$ . Im Gegensatz zu der in Abbildung 4.8 dargestellten Situation besitzt  $V(x)$  keine perfekte vierzählige Symmetrie. Ist  $f$  nahe  $f_c$ , so bleibt im gekippten Potential nur ein Minimum übrig (gekennzeichnet durch den roten Bereich). Verlässt das Teilchen das Minimum, so driftet es entlang des gesamten Kreises bis es abermals vom letzten Minimum aufgehalten wird. Im Vergleich zur symmetrischen Situation (Abbildung 4.8) wird der schattierte Bereich des Propagators um eine deutlich größere Strecke verschoben,  $D_{\text{eff}}$  nimmt zu.

von einer optischen Vortex erzeugt. Durch die größere Anzahl der Minima wird der eben beschriebene Effekt verstärkt.

# 5 Fluktuationstheorem und Einstein-Relation im Nichtgleichgewicht

Experimentell kann, wie in Kapitel 4 gezeigt, ein stationäres Nichtgleichgewicht durch ein von Laserpinzetten getriebenes Kolloidteilchen verwirklicht werden. Die direkte Beobachtbarkeit des Partikels durch Videomikroskopie liefert das experimentelle Werkzeug, das stationäre Nichtgleichgewicht näher zu untersuchen.

Fluktuationstheoreme sind nicht nur nahe am thermischen Gleichgewicht sondern auch außerhalb des *Linear Response* Regimes von Gültigkeit. Das hier bestätigte Fluktuationstheorem für die Entropieproduktion verdeutlicht die generelle Gültigkeit dieser Relationen. Wird zusätzlich zur Entropie des Wärmebades auch die Systementropie berücksichtigt [15], so ist das Fluktuationstheorem auch für endliche Zeiten erfüllt.

Die Einstein-Relation hingegen ist im Nichtgleichgewicht verletzt. Die bekannte Beziehung zwischen Mobilität  $\mu$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$ ,  $D = k_B T \mu$  besteht nur nahe am thermischen Gleichgewicht. In einem zweiten Experiment bestimmen wir neben  $D_{\text{eff}}$  auch die auf Nichtgleichgewichtszustände verallgemeinerte Mobilität  $\mu_{\text{eff}}$ . Die gemessenen Werte von  $D_{\text{eff}}$  und  $k_B T \mu_{\text{eff}}$  unterscheiden sich dabei um bis zu einem Faktor 6. Es wird gezeigt, dass die Beziehung zwischen  $D_{\text{eff}}$  und  $\mu_{\text{eff}}$  wiederhergestellt werden kann, wenn die "klassische" Einstein-Relation um einen zusätzlichen Term erweitert wird [88]. Im Gegensatz zu anderen Ansätzen, die Verletzung der Einstein-Relation durch Einführung einer effektiven Temperatur korrigieren [89], bleibt dabei die Temperatur des Wärmebades unangetastet.

## 5.1 Fluktuationstheorem für die Entropieproduktion

### 5.1.1 Theorie

Ähnlich zu der in Abschnitt 1.4 hergeleitete Jarzynski-Gleichung (1.19) können auch weitere Fluktuationstheoreme auf analoge Weise hergeleitet werden. Bei der Herleitung der Jarzynski-Gleichung ist die Funktion  $p_1(\tilde{x}_0)$  die Gleichgewichtsaufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung. Formal jedoch kann  $p_1(\tilde{x}_0)$  durch jede normierte Funktion von  $x$  ersetzt werden. Betrachten wir nun einen stationären Nichtgleichgewichtszustand mit Trajektorien der Länge  $\tau$ , d.h.  $\lambda = \text{const.}$  und somit per Definition symmetrisch. Wählt man nun als  $p_1$  die stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s$ , so wird R zu (siehe Gleichung

chung (1.16)) [15]

$$R = \ln \frac{P[x(t)|x_0]}{P[\tilde{x}(t)|\tilde{x}_0]} + \ln \frac{p_s(x_0)}{p_s(\tilde{x}_0)} = \Delta s_m + \ln \frac{p(x_0)}{p(x_\tau)}. \quad (5.1)$$

Der erste Term ist gleich der zwischen Partikel und Wärmebad ausgetauschten Wärmemenge  $\beta Q$  (siehe Abschnitt 1.4), dieser kann als Entropieänderung des Wärmebades  $\Delta s_m/k_B$  aufgefasst werden. Im stationären Zustand ist  $\tilde{p}(\tilde{x}_0) = p(x_\tau)$ , der Wahrscheinlichkeit den Endzustand vorzufinden. Nun ist nur noch der Term  $\ln[p(x_0)/p(x_\tau)]$  zu interpretieren. Mit der nach [29] definierten Entropie des Partikels  $s_p = -k_B \ln p(x(t))$  ist der zweite Term gleich der Entropieänderung des Partikels  $\Delta s_p$  und  $R = \Delta s_m + \Delta s_p = \Delta s_{\text{tot}}$ . D.h. für die totale Entropieproduktion erhält man folgende Fluktuationstheoreme [15]

$$\langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}/k_B} \rangle = 1, \quad (5.2)$$

und

$$\frac{p(-\Delta s_{\text{tot}})}{p(\Delta s_{\text{tot}})} = e^{-\Delta s_{\text{tot}}/k_B}. \quad (5.3)$$

In Computersimulationen [90] und in Experimenten an einem athermalen Zweiniveausystem [35] konnte das Fluktuationstheorem (5.3) bestätigt werden. Im zuletzt genannten Experiment wurde die detaillierte Balance allerdings nicht gebrochen, d.h. das System befand sich nicht in einem stationären Nichtgleichgewichtszustand.

### 5.1.2 Experiment

Wie wir in Kapitel 4 gesehen haben, ist es experimentell nicht möglich, ein perfekt vierzähliges Potential entlang des Ringes aufzuprägen. Eine leicht fehlerhafte Justage oder auch unvermeidliche kleine Schmutzpartikel im optischen Strahlengang führen zu einer Verzerrung des Potentials. Wie schon in Abschnitt 4.3 beobachtet, kann dies zu beträchtlichen Abweichungen zwischen theoretischen Vorhersagen und den experimentellen Ergebnissen führen. Deshalb wird in den folgenden Experimenten ein Potential mit einzähliger Symmetrie realisiert, d.h. das Potential entlang des Ringes besitzt nur ein Maximum bzw. Minimum. Natürlich sind die Gleichungen (5.2) und (5.3) allgemein für alle Potentiale  $V$  gültig. Experimentell ist es jedoch von Vorteil, wenn der dem Kolloidteilchen zugänglicher Phasenraum möglichst klein ist, dann konvergieren die zu berechnenden Mittelwerte schneller.

Folgende experimentellen Parameter wurden bei einer Ausgangsleistung des Lasers von 140 mW eingestellt:  $R = 2.2 \mu\text{m}$ ,  $\nu_t = 510 \text{ Hz}$ . Die mit einer Bildaufnahmefrequenz von 20 Hz aufgenommene, etwa 100 min lange Trajektorie wird danach in viele Einzeltrajektorien der Länge  $\tau$  unterteilt.

### Datenanalyse

Mit der als totale Entropieproduktion identifizierten Gleichung (5.1) ergeben sich folgende Bestimmungsgleichungen für die Partikelentropie  $\Delta s_p$  bzw. die Entropieänderung des

Wärmebades  $\Delta s_{\text{med}}$

$$\Delta s_p = k_B \Delta \phi = k_B [\phi(x(\tau)) - \phi(x(0))] \quad (5.4)$$

und

$$\Delta s_{\text{med}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_0^\tau dt \dot{x}(t) F(x(t)). \quad (5.5)$$

In einem stationären Zustand wird keine Arbeit verrichtet, und die abgegebene Wärmemenge ist gleich der Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endpunkt der Partikeltrajektorie im gekippten Potential. Gleichung (5.5) vereinfacht sich deshalb zu

$$\Delta s_{\text{med}} = \frac{1}{T} [-\Delta V + f \Delta x]. \quad (5.6)$$

Unabhängig von diesen zwei Definitionen kann die totale Entropieproduktion auch folgendermaßen definiert werden [15, 91]

$$\Delta s_{\text{tot}} = \frac{k_B}{D_0} \int_0^\tau dt \dot{x}(t) v_s(x(t)). \quad (5.7)$$

Gleichung (5.7) ist jetzt nicht nur vom Anfangs- bzw. Endpunkt der Trajektorie abhängig, sondern der gesamte Weg  $x(t)$ , den das Partikel zurücklegt, definiert die totale Entropieproduktion. Bis auf einen Vorfaktor unterscheidet sich die totale Entropieproduktion nicht von der *Housekeeping Heat* [80], die den Teil der in das Wärmebad fließenden Wärme beschreibt, der nötig ist, um den stationären Zustand mit gebrochener detaillierter Balance, aufrecht zu erhalten.

Im Integrand von (5.7) steht die momentane Teilchengeschwindigkeit  $\dot{x}$ , die auf einer  $\mu\text{s}$  Zeitskala fluktuiert. Mit einer zu der in Kapitel 3.6 analogen Argumentation kann jedoch gezeigt werden, dass aufgrund der langsamen räumlichen Variation von  $v_s$ , die auf einer viel langsameren Zeitskala (50 ms) gemessene Teilchengeschwindigkeit bei der Auswertung des Integrals verwendet werden kann. Aufgrund der diskreten Datenaufnahme muss das Integral in Gleichung (5.9) in eine Summe umgewandelt werden.

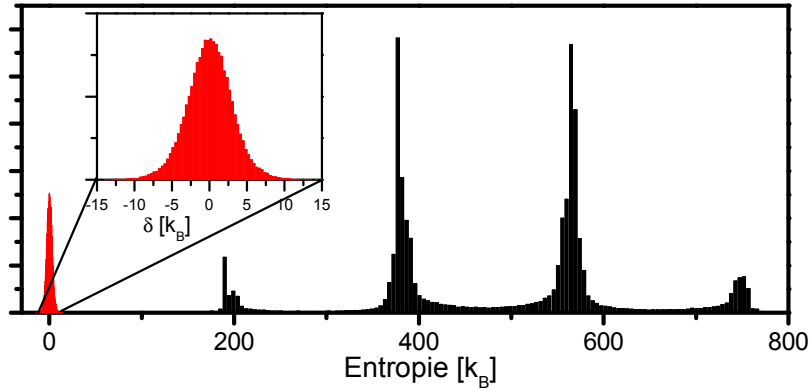
$$\Delta s_{\text{tot}}^{(N)} = \frac{k_B}{D_0} \sum_{i=1}^N \dot{x}_i \cdot \frac{j}{p_s(x_i)} \delta t \quad (5.8)$$

mit

$$\dot{x}_i = \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2 \delta t}$$

Der obere Index ( $N$ ) kennzeichnet die Diskretisierung von Gleichung (5.7) mit einer Abtastrate von  $\delta t = 50 \text{ ms}$ . Ineinander eingesetzt erhält man folgende Auswerteformel [91]

$$\Delta s_{\text{tot}}^{(N)} = \frac{k_B j}{D_0} \sum_{i=2}^{N-1} \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2 p_s(x_i)}. \quad (5.9)$$



**Abbildung 5.1:** Histogramm von  $\Delta s_{\text{tot}}^N$  (schwarze Balken) und der Differenz  $\delta \equiv \Delta s_{\text{tot}}^N - \Delta s_p$  (rote Balken) zwischen der totalen Entropieproduktion bestimmt durch Integration der Trajektorie und der Summe aus Wärmebad- und Partikelentropie, für Trajektorien der Länge  $\tau = 30$  s,  $V_0 = 65.6 k_B T$  und  $f = 14.2 k_B T/\mu\text{m}$ . Die kleine Abbildung zeigt eine vergrößerte Darstellung der Verteilung  $\delta$ .

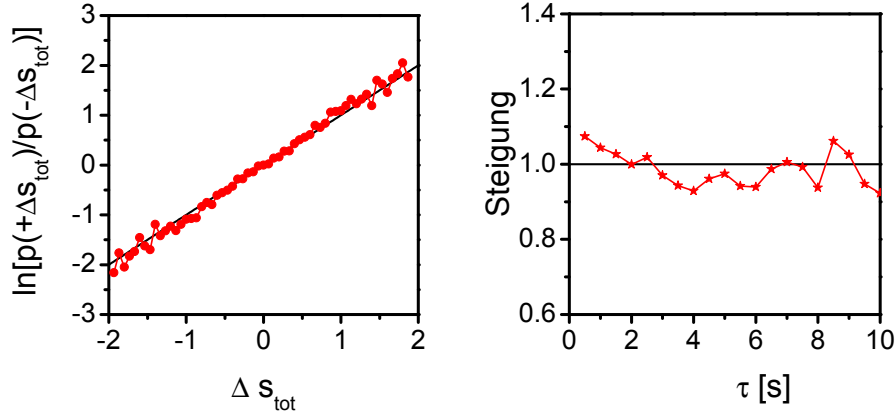
Mit  $s_{\text{tot}} = s_{\text{med}} + s_p$  kann  $\Delta s_{\text{tot}}$  auch ohne Integration entlang der Trajektorie bestimmt werden. Mit den Gleichungen (5.4) und (5.5) ist  $\Delta s_{\text{tot}}$  nur von dem Anfangs- bzw. Endpunkt der Trajektorie abhängig. Abbildung 5.1 zeigt die Abweichung  $\delta \equiv \Delta s_{\text{tot}}^N - \Delta s_p$  zwischen der totalen Entropieproduktion (5.9) und der unabhängig davon bestimmten Summe aus  $s_{\text{med}}$  und  $s_{\text{tot}}$ . Die Standardabweichung der um null zentrierten Gauß-Verteilung, von  $5.6 k_B$  korrespondiert bei einer mittleren Entropieproduktion von  $\langle \Delta s_{\text{tot}} \rangle = 490 k_B$  zu einem relativen Fehler von ungefähr 3%. Diese kleine Abweichung zeigt, dass die Diskretisierung der stochastischen Geschwindigkeit  $\dot{x}$  auch für eine Zeitauflösung von 50 ms eine sehr gute Näherung liefert.

Abbildung 5.2 zeigt die Überprüfung des detaillierten Fluktuationstheorems (5.3). Während (a) einen exemplarischen Vergleich für  $\tau = 0.75$  s zeigt, ist in (b) die aus (a) gewonnene Steigung der Ausgleichsgeraden als Funktion der Trajektorienlänge abgebildet. Dies ist nur für Trajektorien mit  $\tau < 10$  s möglich. Mit länger werdenden Trajektorien nimmt der Mittelwert  $\langle \Delta s_{\text{tot}} \rangle$  zu und folglich nimmt die Wahrscheinlichkeit, Werte mit negativer Entropieproduktion zu beobachten, schnell ab. Für längere Trajektorien ( $\tau > 10$  s) reicht dann die Messstatistik nicht aus,  $p(-\Delta s_{\text{tot}})$  mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen.

### Verhalten nahe $f_c$

Die bisher beschriebenen Experimente wurden alle bei einer treibenden Kraft, die etwas kleiner als die kritische Kraft  $f_c$  ist, durchgeführt. D.h. im gekippten effektiven Potential ist noch ein Minimum vorhanden, das Partikel ist dort lokalisiert (siehe Abschnitt 4.3.1). Überkommt das Partikel aufgrund von thermischen Fluktuationen die noch vorhandene





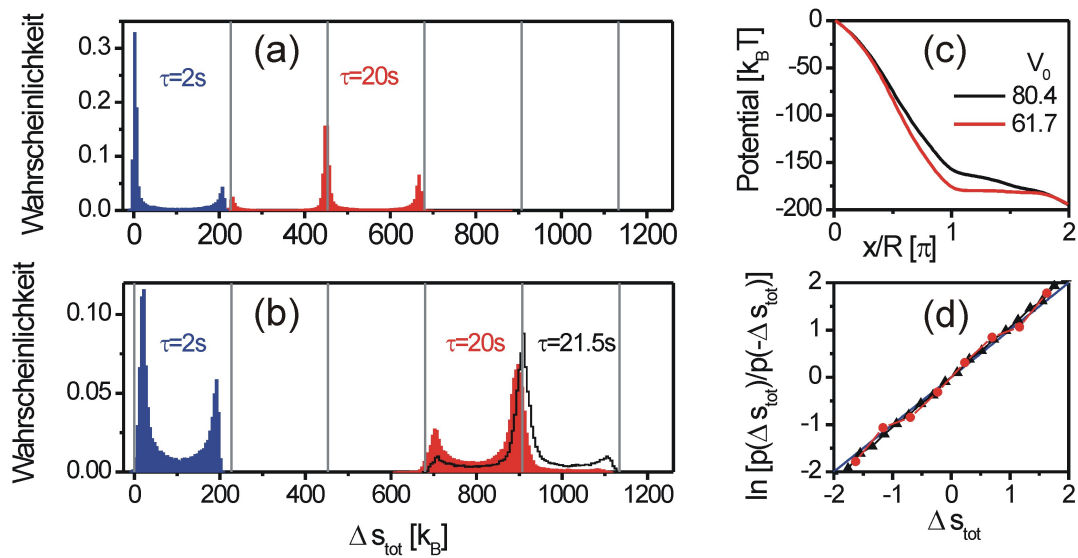
**Abbildung 5.2:** (a) Test des detaillierten Fluktuationstheorems (5.3) für  $t = 0.75$  s. (b) zeigt die Steigung der Ausgleichsgerade an die Datenpunkte von (a) als Funktion der Trajektorienlänge  $\tau$  (Parameter:  $V_0 = 65.6 k_B T$ ,  $f = 14.2 k_B T/\mu\text{m}$ ).

Potentialbarriere, gelangt es in das nächste Minimum. Dabei wird die Wärmemenge  $\Delta Q = fL$  an das Wärmebad abgegeben.

Ist  $f > f_c$  so verschwindet die Potentialbarriere. Eine laufende Bewegung, bei der das Partikel ungehindert auf dem Torus umläuft, setzt ein.

Dieser Übergang lässt sich auch in den Histogrammen von  $\Delta s_{\text{tot}}$ , wie in Abbildung 5.3 dargestellt, beobachten. Ist  $f \simeq f_c$  (Abbildung 5.3 (a)), ist die Bewegung lokalisiert, und das Partikel springt von einem Minimum in das nächste, jedesmal unter Abgabe der Wärmemenge  $\Delta Q$  an das Wärmebad. Dies führt zu den ausgeprägten Maxima der Entropieproduktion bei  $\Delta s_{\text{tot}} = n \Delta Q/T$ , wobei  $n$  die Anzahl der Sprünge ist. Für die Histogramme in Abbildung 5.3 (b) wurde, bei konstanter treibender Kraft, die Potentialtiefe von  $V_0 = 80.4 k_B T$  auf  $61.7 k_B T$  verringert. Jetzt ist  $f < f_c$  und die Entropieproduktionsverteilung beginnt zu “laufen”, d.h. die Maximalpositionen sind nicht mehr an den vertikalen Linien fixiert. Dennoch erreicht die Verteilung, wie der Datensatz für  $\tau = 21.5$  s verdeutlicht, an diesen Stellen ihr Maximum. Obwohl sich die Entropieproduktionsverteilungen für die unterschiedlichen Bewegungsmodi erheblich unterscheiden, wird das detaillierte Fluktuationstheorem, gezeigt in Abbildung 5.3 (d), von beiden Datensätzen erfüllt.

Fluktuationstheoreme beschreiben nicht nur die Gesetzmäßigkeiten der Arbeitsverteilung, wenn ein System zwischen zwei Gleichgewichtszuständen hin und her getrieben wird, sondern können auch auf stationäre Nichtgleichgewichtszustände angewandt werden. Im NESS erfüllt die totale Entropieproduktion unabhängig vom Bewegungsmodus auch für endliche Zeiten  $\tau$  das Fluktuationstheorem.



**Abbildung 5.3:** (a) und (b) Histogramme der totalen Entropieproduktion  $\Delta s_{\text{tot}}$  beim Übergang von einer lokalisierten (a) zu einer laufenden Lösung (b). Bei konstanter treibender Kraft  $f = 16.4 k_B T / \mu\text{m}$  ist für  $V_0 = 80.4 k_B T$  (a)  $f \simeq f_c$  während für  $V_0 = 61.7 k_B T$  (b) die laufende Lösung eingesetzt hat. Die vertikalen grauen Linien kennzeichnen die Wärme  $fL$ , die nach einem vollständigen Umlauf des Teilchens ins Wärmebad abgeflossen ist. (c) zeigt die dazugehörigen gekippten effektiven Potentiale. (d) detailliertes Fluktuationstheorem für  $\tau = 1\text{s}$  (●:  $V_0 = 61.7 k_B T$  und ▲:  $V_0 = 80.4 k_B T$ ).

## 5.2 Einstein-Relation im stationären Nichtgleichgewicht

Betrachten wir nun die Einstein-Relation, die den Diffusionskoeffizienten mit der Beweglichkeit  $\mu$  verknüpft.

$$D_0 = \mu k_B T \quad (5.10)$$

Im Limit verschwindender treibender Kraft  $f \rightarrow 0$  kann gezeigt werden, dass das Fluktuation-Dissipation-Theorem - und somit auch die Einstein-Relation - aus dem Fluktuationstheorem (5.3) für die Entropieproduktion abgeleitet werden kann [92, 93]. Trotz dieses Zusammenhangs ist die Gültigkeit der Einstein-Relation nur auf den *Linear Response* Bereich beschränkt.

### 5.2.1 Verallgemeinerte Beweglichkeit

Analog zu der in Kapitel 4.3 vorgestellten Verallgemeinerung des Diffusionskoeffizienten kann die Beweglichkeit  $\mu$  so generalisiert werden, dass deren Definition auch außerhalb des thermischen Gleichgewichts von Gültigkeit ist. Für sehr kleine Kräfte  $f$ , d.h. innerhalb des *Linear Response* Regimes, ist die Mobilität  $\mu$  die Proportionalitätskonstante zwischen treibender Kraft und sich einstellender Driftgeschwindigkeit  $\langle v \rangle = \mu f$ . Entfernt man sich vom thermischen Gleichgewicht ( $f$  wird groß), geht dieser lineare Zusammenhang verloren, und die Beweglichkeit wird dann zu einer von  $f$  abhängigen Funktion. Wir definieren die verallgemeinerte Beweglichkeit folgendermaßen:

$$\mu_{\text{eff}}(f) = \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial f}. \quad (5.11)$$

Für kleine treibende Kräfte  $f \rightarrow 0$  geht (5.11) in die Gleichgewichtsdefinition über, während für größere  $f$  nur die relative Geschwindigkeitsänderung bezüglich einer externen Kraftänderung berücksichtigt werden. Die naheliegende Verallgemeinerung der Einstein-Relation

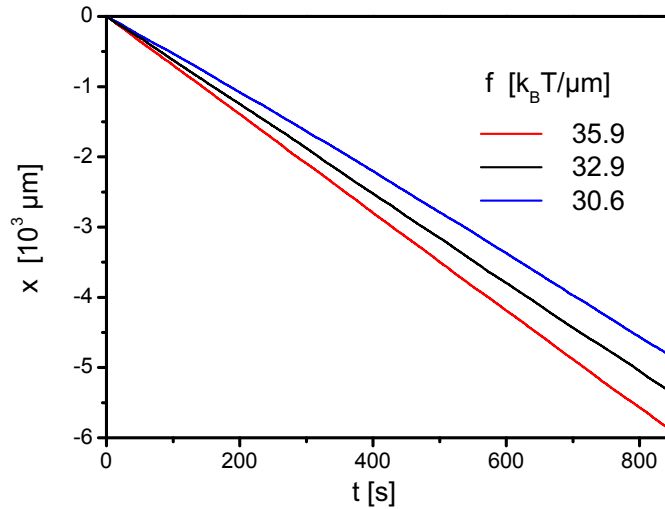
$$D_{\text{eff}} = k_B T \mu_{\text{eff}} \quad (5.12)$$

ist allerdings nur im thermischen Gleichgewicht gültig. Deren Verletzung im stationären Nichtgleichgewicht wird im folgenden untersucht.

### Experimentelle Bestimmung von $\mu_{\text{eff}}$

Experimentell lässt sich die Beweglichkeit  $\mu_{\text{eff}}(f)$  eines Kolloidteilchens im stationären Nichtgleichgewicht bei der treibenden Kraft folgendermaßen bestimmen. Neben der bei einer treibenden Kraft  $f$  aufgenommenen Trajektorie werden, bei unverändertem Potential  $V$ , zwei weitere Trajektorien, unter leicht unterschiedlicher treibender Kraft  $f \pm \epsilon$  aufgezeichnet. Im Experiment wird dies durch eine Variation der Laserleistung  $I_0$  realisiert, während die Modulationsamplitude  $I_m$  konstant gehalten wird (siehe Gl. (4.3)). Abbildung 5.4 zeigt drei Trajektorien für  $f = 30.6, 32.9$  und  $35.9 \text{ } k_B T / \mu\text{m}^1$ .

<sup>1</sup>Man beachte: Das Teilchen bewegt sich gegen den Uhrzeigersinn, deshalb ist die zurückgelegte Strecke  $x$  negativ.



**Abbildung 5.4:** Partikeltrajektorie für drei unterschiedliche treibende Kräfte bei gleichem Potential  $V$ . Die Steigung dieser Trajektorien bestimmt die mittlere Geschwindigkeit von 5.75, 6.36 und 6.96  $\mu\text{m/s}$ .

Die mittlere Geschwindigkeit, gegeben durch die Steigung der Trajektorien, nimmt mit zunehmender Kraft ebenfalls zu. Um die effektive Mobilität  $\mu_{\text{eff}}$  zu bestimmen wird die partielle Ableitung in Gleichung (5.11) durch den Differenzenquotienten ersetzt. Dieser lässt sich dann über

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\Delta v}{\Delta f} \quad (5.13)$$

direkt anhand der Partikeltrajektorien bestimmen.

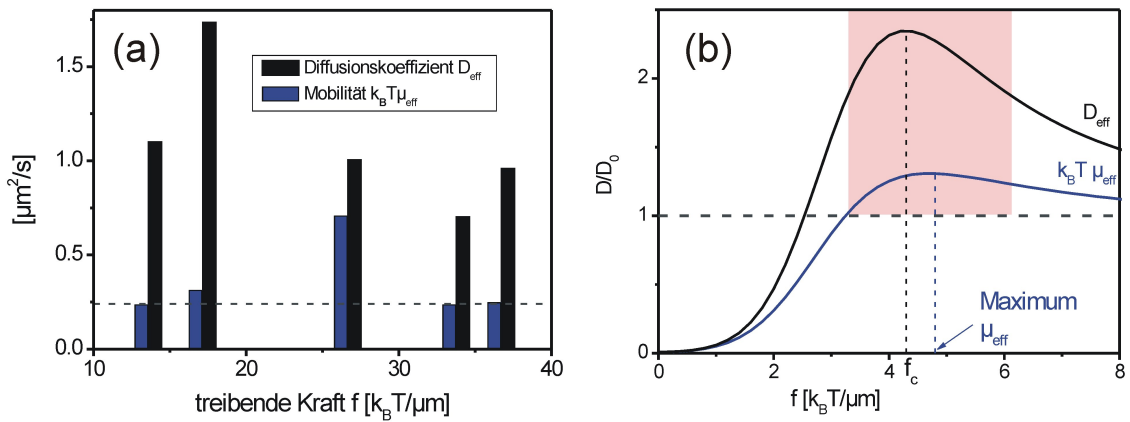
## 5.2.2 Verletzung der Einstein-Relation

Nun stehen die experimentellen Mittel zur Verfügung, die Einstein-Relation in einem stationären Nichtgleichgewichtszustand zu überprüfen. Dazu erzeugen wir abermals ein Potential mit einem Minimum auf einem Ring mit Radius  $R = 1.75 \mu\text{m}$  und  $V_0 = 43 k_B T$ .

Der Vergleich zwischen  $k_B T \mu_{\text{eff}}$  und  $D_{\text{eff}}$  von Abbildung 5.5 (a) zeigt dass die Einstein-Relation im NESS verletzt ist. Die Daten zeigen eine bis zu siebenfache Abweichung zwischen  $D_{\text{eff}}$  und  $k_B T \mu_{\text{eff}}$ . Diese große Abweichung bestätigt, dass sich das System weit außerhalb des thermischen Gleichgewichts befindet und nicht im Rahmen einer *Linear Response* Theorie beschrieben werden kann.

Die für unterschiedliche Kräfte aufgenommenen Datenpunkte aus Abb. 5.5 (a) wurden zwar mit unterschiedlichen Partikeln aufgenommen<sup>2</sup>, dennoch stimmt die beobachtete

<sup>2</sup>Die Messzeit für diese Messungen war sehr lang, deshalb konnten diese nicht mit dem selben Teilchen durchgeführt werden.



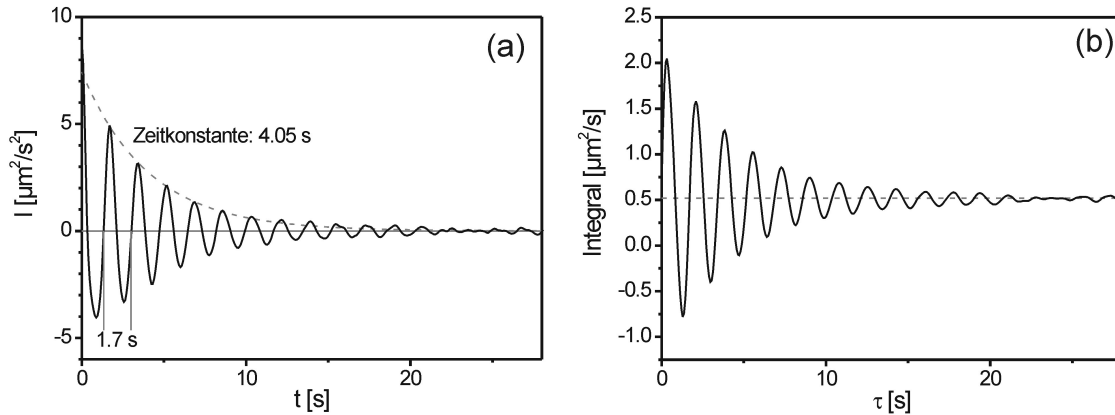
**Abbildung 5.5:** (a) Vergleich zwischen Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  und Mobilität  $k_B T \mu_{\text{eff}}$  für unterschiedlich stark getriebene stationäre Nichtgleichgewichtszustände. Mobilität und Diffusionskoeffizient stimmen nicht überein, die Einstein-Relation ist verletzt. (Die gestrichelte Linie kennzeichnet den freien Diffusionskoeffizienten  $D_0$ ). (b)  $\mu_{\text{eff}}$  und  $D_{\text{eff}}$ , berechnet für eine Potentialtiefe von  $V_0 = 8 k_B T$ . Der schattierte Bereich skizziert den Bereich nahe  $f_c$ , in dem sich die in (a) gezeigten Datenpunkte befinden.

Form von  $D_{\text{eff}}$  und  $\mu_{\text{eff}}$  qualitativ mit den theoretischen Vorhersagen überein. Sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die Beweglichkeit besitzen ein Maximum bei  $f = 17$  bzw.  $26.5 k_B T / \mu\text{m}$ .

Abbildung 5.5 (b) skizziert den theoretischen Verlauf von  $D_{\text{eff}}$  und  $\mu_{\text{eff}}$ . Die Beweglichkeit wurde durch Ableiten der mittleren Geschwindigkeit bestimmt. Diese Geschwindigkeit wurde durch numerische Integration der von Stratonovich [86] hergeleiteten Gleichung ermittelt. Das Verhalten von  $D_{\text{eff}}$  entspricht der in Abschnitt 4.3 untersuchten *Giant Diffusion*. Die Beweglichkeit weist eine ähnliche Überhöhung auf, jedoch ist das Maximum nicht so stark ausgeprägt und auch dessen Position zu ist größeren treibenden Kräften hin verschoben. Offensichtlich ist die Einstein-Relation verletzt und  $D_{\text{eff}}(f) \neq k_B T \mu_{\text{eff}}(f)$ . Beide Charakteristika werden von den Daten wiedergegeben, wenngleich ein quantitativer Vergleich nicht möglich ist, da die numerische Genauigkeit es nicht erlaubt, theoretische Vorhersagen für für die experimentellen Parameter mit großem  $V_0$  zu berechnen (siehe auch Abschnitt 4.3). Man beachte, dass die Datenpunkte nur einen sehr kleinen Kräftebereich nahe der kritischen Kraft  $f_c$  abdecken. Dieser ist durch die Schattierung in Abbildung 5.5 (b) angedeutet.

### 5.2.3 Quantifizierung der Verletzung

Speck et al. [88] gelang 2006 eine theoretische Vorhersage, worauf die Abweichung zwischen Diffusionskoeffizient und Beweglichkeit im stationären Nichtgleichgewicht zurückzuführen ist. Ausgehend von einer Langevin-Gleichung konnten die Autoren eine verallgemeinerte



**Abbildung 5.6:** (a) Experimentell bestimmte Verletzungsfunktion  $I(t)$ , für  $f = 33 k_B T / \mu\text{m}$ . (b)  $\int_0^\tau I(t)$ , nach etwa 20 s sättigt das Integral.

Form des Fluktuations-Dissipations-Theorems herleiten. Integration führt dann auf eine auch im stationären Nichtgleichgewicht gültige verallgemeinerte Einstein-Relation

$$D_{\text{eff}} = k_B T \mu_{\text{eff}} + \int_0^\infty dt I(t) \quad (5.14)$$

mit

$$I(t) = \langle \dot{x}(t) v_s(x(0)) \rangle - v_p^2.$$

Hierbei ist  $v_p$  die mittlere Umlaufgeschwindigkeit des kolloidalen Teilchens. Durch Einsetzen der Langevin-Gleichung (1.6) kann  $\dot{x}$  in Gl. (5.14) eliminiert werden

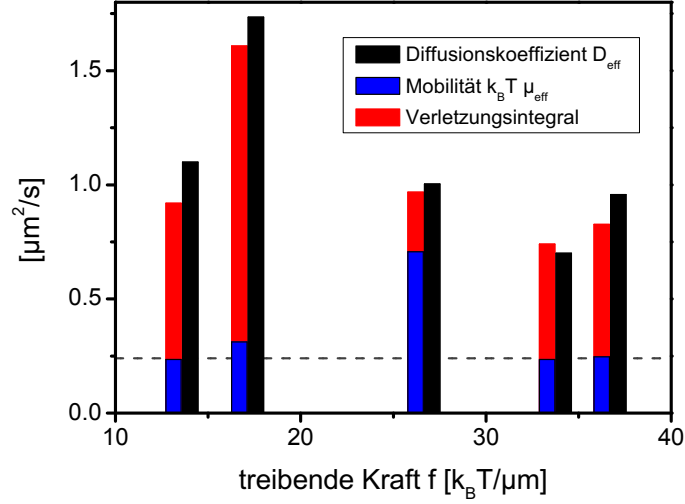
$$I(t) = \left\langle \frac{1}{\gamma} F(x(t)) v_s(x(0)) \right\rangle + \langle \xi v_s(x(0)) \rangle - v_p^2 \quad (5.15)$$

Der zweite Term verschwindet, da es keine Korrelation zwischen den zufälligen Kräften  $\xi$  und der mittleren Geschwindigkeit gibt. Mit  $\gamma v_s = F - k_B T \phi'$  (Aus Gleichungen (4.5) und (4.6)) erhält man

$$I(t) = \langle [v_s(x(t)) + D_0 \phi'(x(t))] v_s(x(0)) \rangle - v_p^2. \quad (5.16)$$

Mit  $p_s(x) = \exp[-\phi(x)]$  und  $v_s(x) = j/p_s(x)$  lässt sich  $I(t)$  aus anhand der Trajektorie  $x(t)$  und den experimentell zugänglichen Größen  $j$  und  $p_s(x)$  berechnen.

Abbildung 5.6 zeigt die anhand der Partikeltrajektorie für  $f = 33 k_B T / \mu\text{m}$  bestimmte Verletzungsfunktion  $I(t)$ . Die mit einer Zeitkonstanten von 4.0 s exponentiell abklingende Funktion oszilliert mit einer Periodendauer von 1.7 s. Diese Oszillationszeit stimmt mit der mittleren Umlaufzeit des Partikels im Torus überein, während die Diffusion dafür



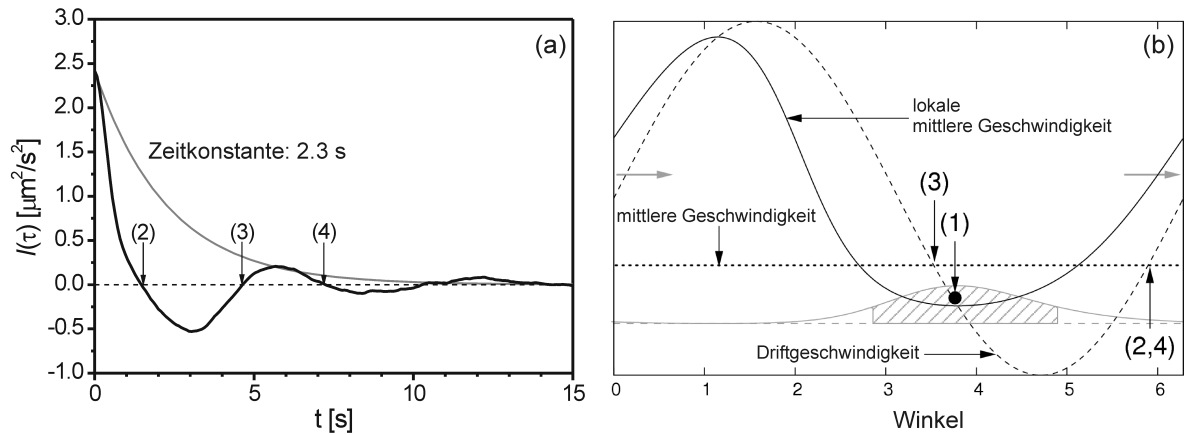
**Abbildung 5.7:** Wie Abbildung 5.5 (a). Nur wurde zur Mobilität  $k_B T \mu$  der Wert des Verletzungsintegrals addiert (rote Balken).

sorgt, dass die Korrelationen abklingen und  $I(t)$  exponentiell zerfällt. Um die Einstein-Relation korrigieren zu können, muss das Integral dieser Funktion berechnet werden. Experimentell ist es nicht möglich,  $I(t)$  von null bis unendlich zu integrieren, deshalb wird die gemessene Funktion  $I(t)$  mit einer variablen oberen Integrationsgrenze  $\tau$  numerisch integriert. Das Integral  $\int_0^\tau I(t)dt$  ist in Abbildung 5.6 (b) dargestellt. Nach 25 s sind alle Oszillationen abgeklungen, das Langzeitlimit  $\int_0^\infty I(t)dt$  ist erreicht und kann aus dem Diagramm abgelesen werden.

Wie gezeigt lässt sich das Verletzungsintegral direkt aus den Rohdaten bestimmen und die in Abbildung 5.5 dargestellten Daten können anhand von Gleichung (5.14) korrigiert werden. Vergleicht man nun die Summe aus Mobilität und Verletzungsintegral, so ist diese, wie in Abbildung 5.7 dargestellt, in guter Übereinstimmung mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$ . Die kleine restliche Abweichung ist dabei innerhalb des experimentellen Fehlers. Für  $D_{\text{eff}}$  und  $\mu_{\text{eff}}$  bestimmt sich dieser anhand der überbleibenden Oszillationen (vergleiche Abschnitt 4.3) zu  $\pm 3\%$  bzw.  $\pm 10\%$ . Der Fehler von  $\mu_{\text{eff}}$ , bestimmt aus dem Unterschied zwischen dem rechts- und dem linksseitigen Differenzenquotienten, beträgt  $\pm 7\%$ .

Leider ist der experimentell zugängliche Kräftebereich sehr klein, so dass Gleichung (5.14) für sehr große bzw. kleine  $f$  nicht untersucht werden konnte. Für kleine  $f$  nahe am thermischen Gleichgewicht gehen  $j$  und  $v_s(x)$  gegen null, und die Verletzungsfunktion verschwindet. Ist  $f$  sehr groß, dann wird die durch das Potential erzeugte Modulation der mittleren Geschwindigkeit  $v_s(x)$  irrelevant. Dann ist  $v_s(x) = v_p$ , und der erste Term der Verletzungsfunktion (5.14) wird zu  $v_p^2$ . Die Verletzungsfunktion  $I(t)$  wird null und die Korrektur verschwindet ebenfalls.

Ursächlich für diesen eingeschränkten experimentell zugänglichen Kräftebereich ist die



**Abbildung 5.8:** (a)  $I(t)$  für  $f = 13 k_B T / \mu\text{m}$ . Die zur Korrelationsfunktion  $I(t)$  beitragenden Geschwindigkeiten sind in (b) dargestellt.

einzelige Symmetrie des Potentials. Bei einer Tiefe von  $V_0 = 43 k_B T$  ist es nicht möglich das Limit kleiner Kräfte zu realisieren, denn thermische Fluktuationen reichen nicht aus, dass das Partikel die Potentialbarriere dann noch überwinden kann. Für sehr große Kräfte verschwindet die Verletzungsfunktion nur sehr langsam. Der lineare Bereich des elektrooptischen Modulators ist jedoch zu klein um in diesen Kräftebereich vorzudringen. Abhilfe hierfür würde ein Potential mit höherzähliger Symmetrie schaffen. Kleinste Unregelmäßigkeiten in den einzelnen Minima führen jedoch dazu, dass die Korrelationsfunktion  $I(t)$  innerhalb der experimentell zugänglichen Zeitdauer von maximal 30 s nicht konvergiert. So ist es zum Beispiel nicht möglich, anhand der im Kapitel 4.3 zum Thema *Giant Diffusion* gezeigten Rohdaten das Verletzungsintegral zu bestimmen.

## 5.2.4 Verletzungsfunktion

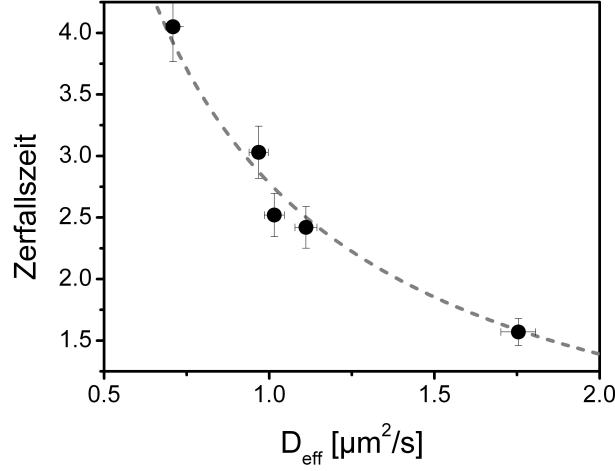
### Oszillationen

Betrachtet man den Zerfall von  $I(t)$  näher, so fällt auf, dass die Schnittpunkte von  $I(t)$  nicht äquidistant sind. Sehr deutlich wird dies in der in Abbildung 5.8 (a) gezeigten Verletzungsfunktion, gemessen bei einer treibenden Kraft von  $f = 13 k_B T / \mu\text{m}$ . Um die Position der Vorzeichenwechsel (2) (3) und (4) in  $I(t)$  zu verstehen, formen wir Gleichung (5.14) um

$$I(t) = \langle [\dot{x}(t) - v_p] [v_s(x(0)) - v_p] \rangle. \quad (5.17)$$

Abbildung 5.8 (b) zeigt schematisch die zur Verletzungsfunktion  $I$  beitragenden Geschwindigkeiten. Dabei ist die Driftgeschwindigkeit der deterministische Anteil  $F/\gamma$  der momentanen Geschwindigkeit  $\dot{x}$ . Im stationären Zustand ist es am wahrscheinlichsten, dass eine Trajektorie dort beginnt, wo die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_s$  ihr Maximum





**Abbildung 5.9:** Die aus der Korrelationsfunktion  $I(t)$  gemessene Zerfallszeit vs.  $D_{\text{eff}}$ . Die gestrichelte Linie deutet die theoretisch erwartete Abhängigkeit von  $\tau_z \propto 1/D_{\text{eff}}$  an.

hat (gekennzeichnet durch den schraffierten Bereich). Unter Vernachlässigung von thermischen Fluktuationen betrachten wir eine Trajektorie, die im Punkt (1) startet. Dies legt  $v_s(x(0))$  fest und der zweite Term in Gleichung (5.17) ist negativ. Das Teilchen bewegt sich nun mit der Driftgeschwindigkeit  $F/\gamma$  entlang der gestrichelten Linie. Für kurze Zeit bis das Partikel den Punkt (2) erreicht, ist auch der erste Term in (5.17) negativ, die Korrelationsfunktion  $I(t)$  somit positiv. Ist der Punkt (2) passiert, wird die Driftgeschwindigkeit größer als die mittlere Geschwindigkeit  $v_p$ , die Korrelationsfunktion wird negativ und behält ihr Vorzeichen bis (3) passiert ist. Bei (4) wechselt  $I$  dann erneut das Vorzeichen und wird negativ. Durch ein thermisches Rauschen folgt das Partikel zwar nicht mehr deterministisch der Driftgeschwindigkeit, jedoch ändert dies nichts an dem für die Oszillationen verantwortlichen Verhalten.

### Zerfall der Verletzungsfunktion

Vergleicht man die Abbildungen 5.6 und 5.8 (a), so fällt auf, dass die jeweilige Korrelationsfunktion  $I(t)$  mit einer unterschiedlichen Zeitkonstante  $\tau_z$  exponentiell zerfällt. Verglichen mit der Zerfallszeit aus Abb. 5.6 von 4 s, zerfällt die Korrelationsfunktion aus 5.8 (a) mit einer Zeitkonstanten von 2.3 s deutlich langsamer. Grund hierfür ist der Unterschied im Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$ . Mit zunehmender Zeit  $t$  sorgt die Diffusion dafür, dass die Korrelation zwischen Anfangs- und Endposition einer Trajektorie ( $x(0)$  bzw.  $x(t)$ ) verschwindet, die Korrelationsfunktion  $I(t)$  zerfällt. Diffundiert das Partikel stärker, so zerfällt auch  $I(t)$  schneller, was durch den in Abbildung 5.9 gezeigten Vergleich von  $D_{\text{eff}}$  mit der Zerfallszeit bestätigt wird.

Um den funktionalen Zusammenhang zwischen  $\tau_p$  und  $D_{\text{eff}}$  herzuleiten, betrachtet man den diffusiven Anteil der Partikelbewegung. Da die Korrelation mit zunehmender Dephasierung verschwindet, ist davon auszugehen, dass  $\tau_p$  proportional zu der Zeitspanne ist,

die das Teilchen im Mittel benötigt, um einmal entlang des Ringes zu diffundieren. Mit  $D_{\text{eff}} = \langle x^2 \rangle / 2t$  erhält man, dass  $\tau_p$  und  $D_{\text{eff}}$  antiproportional zueinander sind

$$\tau_z \propto \frac{1}{D_{\text{eff}}}. \quad (5.18)$$

Der Vergleich mit den Daten ist durch die gestrichelte Linie in Abbildung 5.9 angedeutet. Leider stehen nicht genügend Datenpunkte zur Verfügung, um diese hyperbolische Abhängigkeit zuverlässig zu bestätigen.

### 5.2.5 Schlussfolgerungen

Die überprüfte Gültigkeit der erweiterten Einstein-Relation (5.14) zeigt abermals, dass sich ein getriebenes Kolloidteilchen durch eine Langevin-Gleichung beschreiben lässt. Auch im Nichtgleichgewicht erweist sich eine Markowsche Brown'sche Bewegung mit Drift als korrekte Beschreibungsweise, denn (5.14) basiert auf diesen Voraussetzungen.

Folglich wird auch außerhalb des thermischen Gleichgewichtes die Brown'sche Bewegung durch die Gleichgewichtsfluktuationen des Wärmebades angetrieben. Die Temperatur  $T$  des Bades bleibt dabei unangetastet, die hier vorgestellte Korrektur kommt ohne eine effektive Temperatur aus.

## 6 TIRM mit magnetischen Partikeln

In den bisher vorgestellten Experimenten wurde das Kolloidteilchen zwar aus dem Gleichgewicht heraus getrieben, dessen Bewegung konnte jedoch immer im Rahmen einer Langevin-Theorie und einer stochastischen Kraft, die durch die Gleichgewichtsfluktuationen des Wärmebads charakterisiert wird, beschrieben werden. Zum Verständnis von überdämpften Kolloidteilchen wäre es sehr aufschlussreich zu beobachten, wann die Trennung zwischen Wärmebad und Sondenpartikel zusammenbricht und die Bewegung nicht mehr durch ein korrelationsfreies Rauschen beschrieben werden kann. Möchte man diesen Bereich erreichen, so müsste das Kolloidteilchen sehr großen externen Kräften ausgesetzt werden, damit es sich noch weiter vom Gleichgewicht entfernt. Während die auf Kolloidteilchen wirkenden Lichtkräfte maximal eine Stärke von einigen 10 pN erreichen [74, 94], können an magnetische Sondenpartikel Kräfte von weit über 1 000 pN angelegt werden [95].

Im folgenden wird untersucht, in wieweit sich solche magnetischen Sondenpartikel in die bisherigen Experimente einbinden lassen. Diese leicht absorbierenden Partikel können nicht von einer dreidimensionalen Laserpinzette festgehalten werden, denn die Absorption und ein großer Brechungsindex bewirken, dass der Lichtdruck nicht durch Gradientenkräfte kompensiert werden kann. Wir konzentrieren uns deshalb auf die Totalreflexionsmikroskopie (TIRM, siehe Kapitel 3). Obwohl die magnetischen Sondenpartikel nicht rein dielektrisch sind, bleibt die exponentielle Abstandsabhängigkeit zwischen Streuintensität und Partikel-Wand-Abstand davon unbeeinflusst. In einem nächsten Schritt werden die magnetischen Eigenschaften der Partikel untersucht. Dazu wird das superparamagnetische Teilchen in einem inhomogenen Magnetfeld magnetisiert, wobei der Magnetfeldgradient so gerichtet ist, dass die induzierten magnetischen Kräfte die effektive Gewichtskraft des Partikels verringern. Die mit zunehmender Magnetfeldstärke sehr groß werdende magnetische Kraft wird durch den Lichtdruck der Laserpinzette ausgeglichen. Diese Kompensationstechnik ermöglicht es, Kräfte von bis zu 560 fN auszumessen und die Magnetisierungskurve bis zu einem Feld von 100 mT zu verfolgen.

### 6.1 Superparamagnetische Sondenpartikel

Superparamagnetische Kolloidpartikel sind Polystyrolpartikel (Hersteller: *Dynal Beads*), in die kleine ungefähr 10 nm große Cluster aus Eisenoxid (Mischung aus  $Fe_2O_3$  und  $Fe_3O_4$ ) eingebettet sind. Die Größe der Eisenoxidcluster liegt unterhalb des superparamagnetischen Limits, d. h. obwohl Eisenoxid ferromagnetisch ist, sind die Cluster paramagnetisch und besitzen, wie auch das gesamte Kolloidpartikel, kein permanentes magnetisches Moment. In Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes werden die Dipole der Cluster ausgerichtet und im Kolloidpartikel ein magnetisches Moment  $\vec{M}$  induziert.

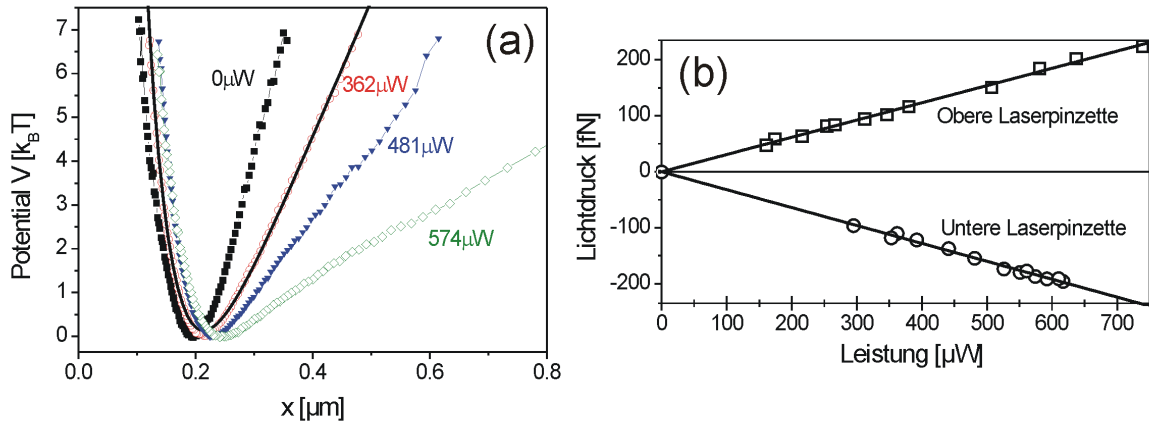
Befindet sich ein Partikel in einem inhomogenen Magnetfeld  $\vec{B}$ , so wirkt auf das indu-

zierte Dipolmoment  $\vec{M}$  eine Gradientenkraft  $F = \nabla(\vec{M}\vec{B})$ . Diese Kräfte werden in sogenannten *Magnetic Tweezers* ausgenutzt, um beispielsweise DNA-Moleküle zu strecken [96] oder auch die mikroelastischen Eigenschaften von Zellen zu untersuchen [97, 98]. Dabei können die Kolloidteilchen mit Kräften von bis zu 10 000 pN bzw.  $2.5 \cdot 10^9 k_B T / \mu\text{m}$  manipuliert werden [97]. Dieser Kräftebereich ist für Lichtkräfte unerreichbar.

## 6.2 Überprüfung der Methode

Verwendet man magnetische Partikel als Sondenpartikel für TIRM (siehe Kapitel 3), so ist a priori nicht klar, ob diese zur evaneszenten Lichtstreuung überhaupt geeignet sind. Es ist nicht geklärt, ob die exponentielle Abstandsabhängigkeit auch für leicht absorbierende Partikel gegeben ist, da bisher TIRM-Messungen ausschließlich an rein dielektrischen Sondenpartikeln durchgeführt wurden. Darüberhinaus muss abgeklärt werden inwieweit die leichte Absorption der Sondenpartikel zu thermischen Effekten führt, die das Messergebnis verfälschen. Eisenoxid besitzt für infrarotes Licht einen deutlich kleinen Absorptionskoeffizienten als für sichtbares [99]. Um thermische Effekte zu vermeiden wird der in Abschnitt 3.3 vorgestellte Versuchsaufbau so modifiziert, dass beide Laserpinzetten mit dem infraroten Nd:YAG-Laser erzeugt ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) werden. Dazu wird dessen Strahl mit einem Polarisationsstrahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt und in die jeweiligen Strahlengänge der oberen bzw. unteren Laserpinzette eingekoppelt. Mit einer um mehrere Größenordnungen kleineren Energiedichte als die der Laserpinzetten können Absorptionseffekte hervorgerufen durch das evaneszente Feld vernachlässigt werden. Im Vergleich zu dem in Kapitel 3 vorgestellten Versuchsaufbau wurde die untere optische Pinzette so modifiziert, dass der Laserstrahl jetzt mittels eines Mikroskopobjektives (*Zeiss*, Epiplan 10x, NA 0.2) auf das Partikel fokussiert wird.

Abbildung 6.1 (a) zeigt die Partikel-Wand-Potentiale eines  $a = 2.25 \mu\text{m}$  superparamagnetischen Kolloidpartikels für unterschiedliche Leistungen der unteren optischen Pinzette. Dabei wurden die Rohdaten unter der Annahme ausgewertet, dass eine exponentielle Beziehung zwischen dem Partikel-Wand Abstand und der gemessenen Streuintensität besteht. Die durchgezogene Linie zeigt einen *Fit* gemäß Gleichung (3.8)  $V(x) = A_0 \exp[-\kappa x] + B_0 x$ . Die sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und der lineare gravitative Anteil des Potentials bestätigen, dass die Annahme  $I_{\text{streu}} \propto \exp[-\alpha x]$  auch im Falle leicht absorbierender Teilchen gerechtfertigt ist. Abbildung 6.1 (b) zeigt den Lichtdruck als Funktion der Leistung der unteren bzw. oberen optischen Laserpinzette. Die lineare Beziehung zwischen Lichtdruck und Laserleistung zeigt, dass Absorptionseffekte in dem hier betrachteten Leistungsbereich der Laserpinzetten zu vernachlässigen sind.



**Abbildung 6.1:** (a) Partikel-Wand-Potentiale für ein superparamagnetisches  $a = 2.25 \mu\text{m}$  großes Kolloidpartikel für unterschiedliche Leistungen der unteren Laserpinzette. (b) Lichtdruck der oberen bzw. unteren Laserpinzette vs. Laserleistung. Die Salzkonzentration des Lösungsmittels betrug  $100 \mu\text{mol/l}$ .

### 6.3 Bestimmung der Magnetisierungskurve

Um magnetische Kräfte erzeugen zu können, besteht die Möglichkeit, das Teilchen durch ein inhomogenes Magnetfeld  $\vec{B}$  zu magnetisieren. Abbildung 6.2 (a) zeigt eine schematische Darstellung der modifizierten Ausgangssituation. Das von den zwei Polschuhen eines Elektromagneten erzeugte Feld zeigt in  $z$ -Richtung. Um das Magnetfeld und vor allem dessen Gradienten am Ort des Kolloidteilchens präzise einstellen zu können, kann der Elektromagnet in allen drei Raumrichtungen justiert werden. Dieser wurde so ausgerichtet, dass das Magnetfeld in der  $y$ - $z$ -Ebene homogen ist und dessen Gradient  $\partial B / \partial x = 8.66 \text{ m}^{-1} B$  in positive  $x$ -Richtung zeigt.

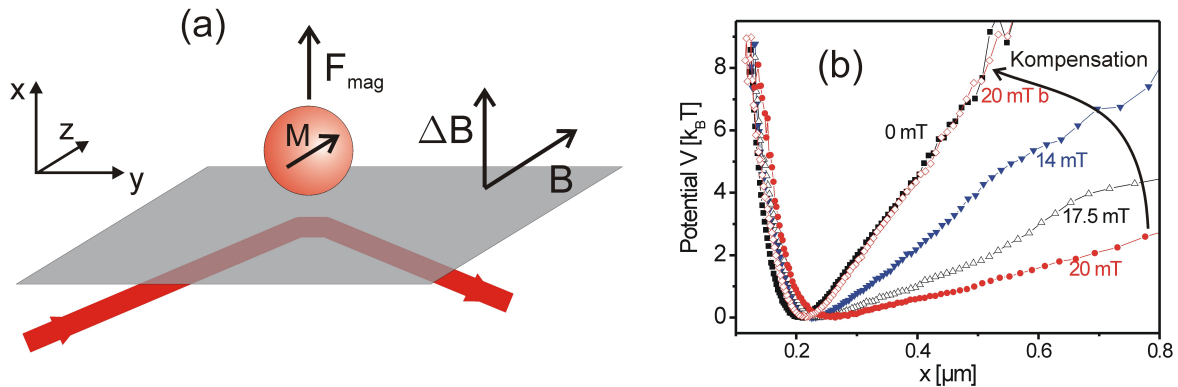
Ein induzierter magnetischer Dipol erfährt in einem Magnetfeld eine Kraft, die in Richtung des Feldgradienten zeigt

$$F_{\text{mag}} = \nabla(\vec{M}\vec{B}). \quad (6.1)$$

Auf einer Längenskala der vertikalen Fluktuationen des Kolloidpartikels (ungefähr  $1 \mu\text{m}$ ) ist das Magnetfeld konstant. Die konstante magnetische Kraft ist von  $x$  unabhängig und zeigt in positive  $x$ -Richtung. Dementsprechend ist das magnetische Potential gegeben durch

$$V_{\text{mag}} = -F_{\text{mag}} x = -M \frac{\partial B}{\partial x} x. \quad (6.2)$$

Abbildung 6.2 (b) zeigt das Partikel-Wand-Potential für unterschiedliche Magnetfeldstärken  $B$ . Um das Ausgangspotential anzupassen, wurde das Partikel von der oberen Laserpinzette festgehalten, während deren Lichtdruck teilweise durch die untere Laserpinzette kompensiert wurde. Für Abstände  $x$  größer als  $200 \text{ nm}$  sind die Potentiale linear,



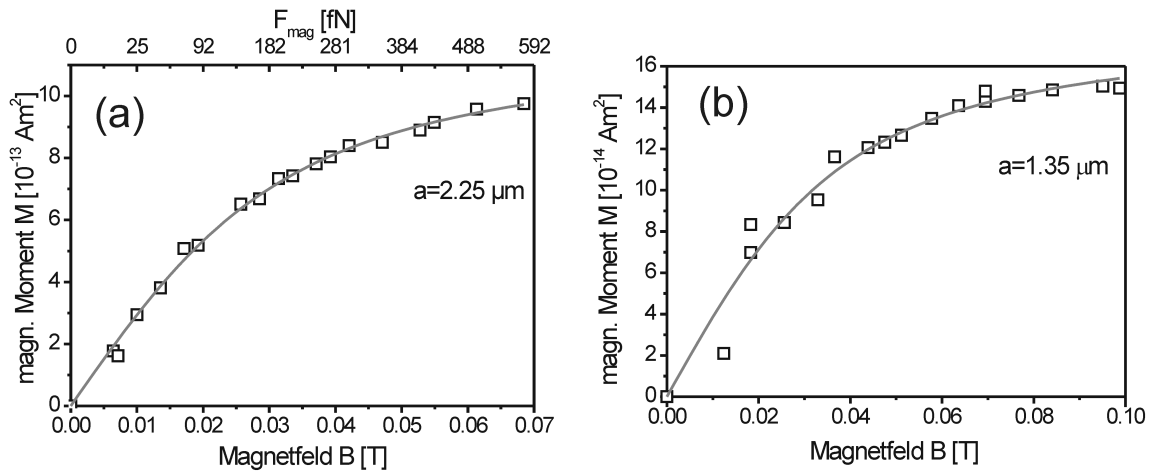
**Abbildung 6.2:** (a) Modifizierte TIRM-Versuchsordnung. Durch einen Elektromagneten wird ein Magnetfeld erzeugt, welches das Teilchen in  $z$ -Richtung magnetisiert. Der Gradient des Feldes zeigt in positive  $x$ -Richtung und somit auch die induzierte magnetische Kraft  $F_{\text{mag}}$ . (b) wie Abb. 6.1 nur mit variiertem Magnetfeld. Ist die Magnetkraft zu groß, so kann diese mit der oberen Laserpinzette kompensiert werden.

während die Steigung mit zunehmendem Magnetfeld abnimmt. Aus der Steigungsdifferenz des linearen Potentialanteils, gemessen mit und ohne Magnetfeld, lässt sich direkt die Kraft  $F_{\text{mag}}$  bestimmen. Die Inversion von Gleichung (6.2) liefert die Bestimmungsgleichung  $M(B) = F_m(\partial B/\partial x)^{-1}$  für die Magnetisierung  $M$ . Mit zunehmendem  $B$  kann  $F_{\text{mag}}$  so groß werden, dass die Steigung des linearen Potentialanteils negativ wird. Dann würde sich das Partikel von der Oberfläche entfernen und das evaneszente Feld verlassen. Um dies zu vermeiden wird die Leistung der oberen optischen Pinzette so nachgeregelt, dass das Partikel wieder gegen die Oberfläche gedrückt wird. Die Potentiale, aufgenommen bei einem Magnetfeld von 20 mT, verdeutlichen diese Vorgehensweise. Ohne Kompensation ist der lineare Anteil des Potentials schon fast horizontal. Durch Erhöhung der Leistung der oberen optischen Pinzette kann die Ausgangssituation für  $B = 0$  mT wieder hergestellt werden. Jetzt kann die Magnetfeldstärke weiter erhöht werden bis diese Vorgehensweise abermals wiederholt werden muss. Dieses iterative Vorgehen ermöglicht es, die Magnetisierung des Partikels bis zu einer Magnetfeldstärke von etwa 70 mT zu bestimmen. Die gemessene Magnetisierungskurve, gezeigt in Abbildung 6.3 (a), ist in sehr guter Übereinstimmung mit einem Langevin'schen Paramagnetismus

$$M(B) = M_0 \left[ \coth(\alpha B) - \frac{1}{\alpha B} \right], \quad (6.3)$$

dargestellt von der durchgezogenen Linie mit  $\alpha = 76$  und  $M_0 = 1.204 \cdot 10^{-12} \text{ Am}^2$ . Für kleine Magnetfelder besteht zwischen  $M$  und  $B$  ein linearer Zusammenhang  $M = \chi B$ . Aus den Daten bestimmt sich eine Proportionalitätskonstante von  $\chi = M_0 \alpha/3$ <sup>1</sup> von

<sup>1</sup>Entwickelt man Gl. (6.3) für kleine Magnetfelder  $B$  in einer Taylorreihe so ist das erste Glied gegeben durch  $\chi = M_0 \alpha/3$ .



**Abbildung 6.3:** (a) Magnetisierungskurve für ein  $a = 2.25 \mu\text{m}$  großes superparamagnetisches Kolloidpartikel. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassungskurve gemäß Gl. (6.3) mit  $M_0 = 1.204 \cdot 10^{-12} \text{ Am}^2$  und  $\alpha = 76$ . Die obere Skala zeigt die auf das Teilchen wirkende magnetische Kraft. (b) wie a nur für ein kleineres Partikel mit  $a = 1.35 \mu\text{m}$ .

$\chi = 3.05 \cdot 10^{-11} \text{ Am}^2/\text{T}$ . Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem in [100] berichteten Wert von  $\chi = 3.4 \cdot 10^{-11} \text{ Am}^2/\text{T}$ , so besteht eine sehr gute Übereinstimmung, wenn berücksichtigt wird, dass die Experimente nicht mit der gleichen Charge durchgeführt wurden und sich die magnetischen Eigenschaften einzelner Teilchen zusätzlich um bis zu 20% unterscheiden.

Analog zu der eben besprochenen Messreihe wurden auch Messungen an kleineren Kolloidteilchen mit  $a = 1.35 \mu\text{m}$  durchgeführt. Qualitativ unterscheiden sich die Daten, gezeigt in Abbildung 6.3 (b), nicht von den vorherigen, jedoch ist jetzt das magnetische Moment  $M$  etwa eine Größenordnung kleiner ( $\alpha = 68$  und  $M_0 = 1.8 \cdot 10^{-13} \text{ Am}^2$ ).

Im Rahmen dieses Experimentes und der in Abbildung 6.3 dargestellten Magnetisierungskurven gelang es erstmalig, die magnetischen Eigenschaften eines einzelnen superparamagnetischen Kolloidpartikels zu charakterisieren. Für kleine Magnetfelder können diese Eigenschaften auch anhand von Vielteilchen-Messungen bestimmt werden [101, 102]. Diese Messungen eignen sich jedoch nicht um einzelne Partikel zu charakterisieren, denn deren magnetische Eigenschaften variieren erheblich von Partikel zu Partikel in und derselben Lösung.

Die von Baraban et. al [100] vorgestellte magnetooptische Messmethode ermöglicht es die Magnetisierungskurve einzelner Partikel zu bestimmen. Jedoch müssen diese dazu auf einem Substrat eingetrocknet werden und stehen für weitere Experimente in Lösung dann nicht mehr zur Verfügung.





# 7 Zusammenfassung und Ausblick

## Ausblick

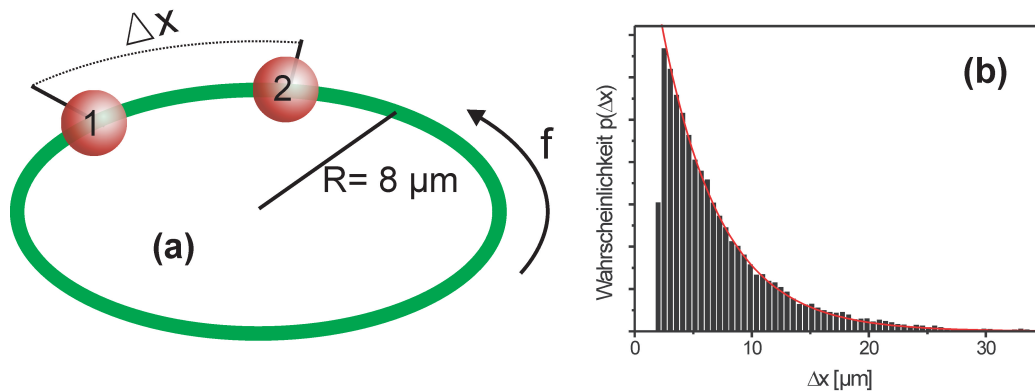
Im Kontext thermischer Eigenschaften kleiner Systeme wurden bisher nur einzelne Kolloidteilchen betrachtet. Die Untersuchung von mehreren untereinander wechselwirkenden Brown'schen Partikeln im Nichtgleichgewicht wäre ein weiterer Schritt hin zu einem tieferen Verständnis der Dynamik stochastischer Systeme. Nachfolgend werden zwei experimentelle Ansätze skizziert, ein stationäres Nichtgleichgewicht auch für Mehrteilchensysteme zu realisieren. Der erste Ansatz verfolgt eine Erweiterung des Ring-Experiments, das dabei mit mehreren Partikeln beladen wird. Im zweiten Experiment wird vorgestellt, wie sich ein Scherexperiment auf einer mikroskopischen Skala realisieren lässt.

## Mehrteilchensysteme auf dem Ring

In Abbildung 7.1 (a) ist schematisch die Situation der zwei Teilchen auf dem Ring dargestellt. Diese befinden sich auf dem Torus mit Radius  $R = 8 \mu\text{m}$  ohne ein zusätzliches Potential  $V$ . Getrieben von der rotierenden Laserpinzette können sich diese bei ihrer Bewegung mit mittlerer Geschwindigkeit  $v_p = 3.96 \mu\text{m/s}$  nicht überholen. Innerhalb der Zelle befindet sich eine große Anzahl an Ionen, so dass die elektrostatische Wechselwirkung abgeschirmt ist und die Partikel als harte Kugeln angesehen werden können. Beobachtet man das Umlaufen der Partikel im Ring, so stellt man fest, dass diese bevorzugt "gemeinsam" im Ring umlaufen. Deutlich wird dieses Verhalten anhand der Verteilung  $p(\Delta x)$ , wobei  $\Delta x$  der Abstand zwischen den beiden Partikeln ist. Wie Abbildung 7.1 (b) wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung für kleine Abstände sehr groß.

Obwohl die hydrodynamische Wechselwirkung in diesem System nicht zu vernachlässigen ist [79], kann sie als Ursache dieser Attraktion ausgeschlossen werden. Dies hat zwei Gründe: Erstens ist in diesem Zweiteilchensystem die hydrodynamische Wechselwirkung eine reine Paarwechselwirkung. Folglich müsste die Verteilung dann eine  $180^\circ$ -Symmetrie aufweisen, d.h. die hydrodynamische Kopplung zwischen Partikeln mit den relativen Winkeln  $\alpha$  und  $\pi + \alpha$  ist identisch. Umgerechnet in Abstände  $\Delta x$  entspricht  $\pi$  einem Abstand von  $25 \mu\text{m}$ . Zweitens sind im Limit kleiner Reynoldszahlen die hydrodynamischen Kräfte, wie auch die denen zugrunde liegende Stokes-Gleichung, zeitinversionssymmetrisch [103, 104]. Demzufolge führt eine Zeitumkehr zu einer Vorzeichenumkehr der hydrodynamischen Kräfte. Eine durch hydrodynamische Kopplung entstandene attraktive Kraft ist mit diesem Symmetrieargument unverträglich.

Ursprung für diese scheinbare Attraktion sind minimale Unterschiede in Größe, Form oder Brechungsindex, die dazu führen, dass die Partikel, wenn einzeln auf dem Ring beobachtet, mit leicht unterschiedlichen Geschwindigkeiten umlaufen ( $v_{p1} = 3.420 \mu\text{m/s}$  und  $v_{p2} = 3.466 \mu\text{m/s}$ ). Dadurch läuft das schnellere Partikel (2) auf das Partikel (1) auf,



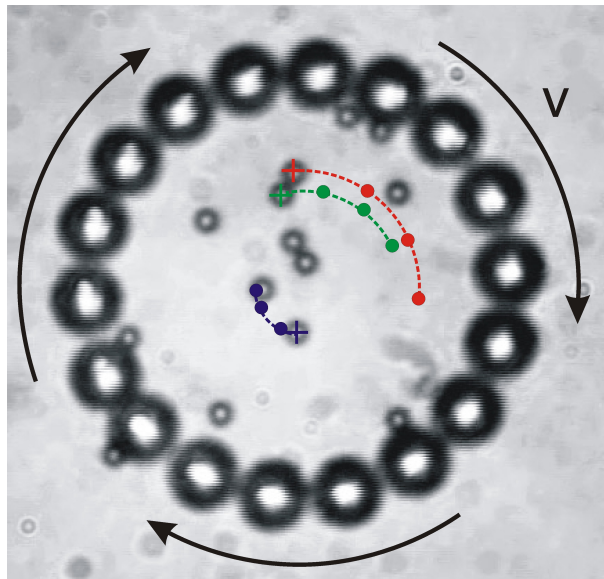
**Abbildung 7.1:** (a) Zwei Partikel auf dem Ring. (b) Verteilung  $p(\Delta x)$  der Abstände  $\Delta x$  der beiden Partikel.

kann dieses jedoch nicht überholen. Vom Partikel (1) ausgehend sieht es also so aus, als ob das Partikel (2) mit der Kraft  $f_{\text{diff}} = \frac{1}{\gamma}(v_{p1} - v_{p2}) = -0.2 k_B T / \mu\text{m}$  angezogen wird und sich dieses im Potential  $V_{\text{diff}}(x) = -f_{\text{diff}} \Delta x$  befindet. Folglich wird der funktionale Verlauf von  $p(\Delta x)$  durch den Boltzmann-Faktor  $p(\Delta x) \propto \exp[-\frac{-f_{\text{diff}} \Delta x}{k_B T}]$  (Rote Linie in Abbildung 7.1 (b)) korrekt wiedergegeben.

Erstaunlich an diesem Mehrteilchensystem ist jedoch, dass ein Geschwindigkeitsunterschied von weniger als einem Prozent so ausgeprägte Konsequenzen hat. Betrachtet man zum Beispiel wie in Kapitel 3 die Gleichgewichtswahrscheinlichkeitsverteilung eines vor einer Oberfläche sedimentierten Partikels, so wäre ein Unterschied von 1% im Gewicht der Partikel experimentell nicht auflösbar.

## Scherfluss

Ein Scherfluss, d.h. eine Flüssigkeitsströmung mit einer räumlich variierenden Geschwindigkeit, bietet eine weitere Möglichkeit, einen stationären Nichtgleichgewichtszustand zu erzeugen. In einer Scherkammer ist es jedoch nicht möglich, alle im Strömungsfeld befindlichen Partikel gleichzeitig zu beobachten, die Phasenraumtrajektorie des Systems kann nicht verfolgt werden. Abbildung 7.2 zeigt die experimentelle Verwirklichung einer Mikro-Scherkammer, die die eben genannte Einschränkung nicht hat. Diese Kammer besteht aus  $a = 5 \mu\text{m}$  großen Polystyrol-Partikeln, die durch computergesteuerte Laserpinzetten auf einem Kreis mit Durchmesser  $30 \mu\text{m}$  festgehalten werden. (Eine ausführliche Beschreibung der experimentellen Apparatur kann unter [105, 106] nachgeschlagen werden.). Der Flüssigkeitsfluss wird angeworfen, indem der Kreis aus Partikeln mit konstanter Geschwindigkeit  $v$  rotiert wird. Die Bewegung der Kolloide erzeugt eine Strömung, die mit zunehmendem Abstand zum Kreis abnimmt. Zur Visualisierung dieses Strömungsfeldes befinden sich im inneren freie Kolloidpartikel. Drei dieser Partikel sind durch ein Kreuz gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien deuten die Driftbewegung der Partikel an, wobei die Punkte deren Position jeweils 4, 8 und 12 s nach der hier gezeigten Aufnahme andeuten. Vergleicht man die Bewegung der einzelnen Partikel, so stellt man fest: je näher diese



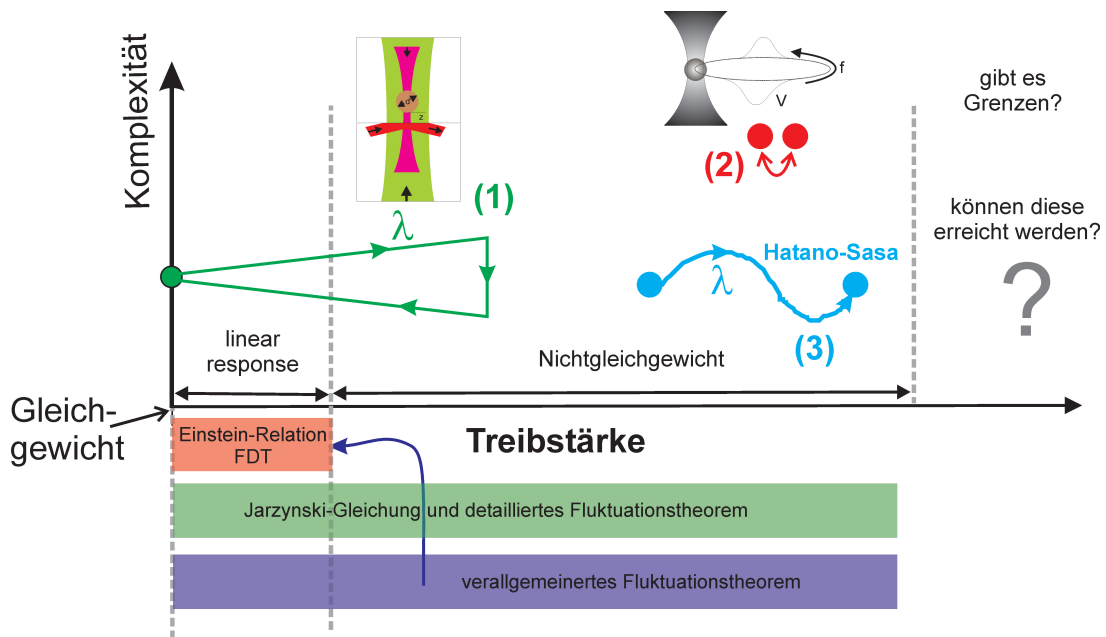
**Abbildung 7.2:** Mikro-Scherkammer. Der Scherfluss wird angeworfen, indem der mit Kolloidpartikeln  $a = 5 \mu\text{m}$  gefüllte Kreis mit konstanter Geschwindigkeit  $v = 30 \mu\text{m/s}$  im Uhrzeigersinn rotiert wird. Die Partikelbewegung wird durch die gestrichelten Linien angedeutet. Die Punkte zeigen die jeweilige Position 4, 8 bzw. 12s nach der hier gezeigten Momentaufnahme.

dem Zentrum sind, desto langsamer ist deren Bewegung. Dieses Verhalten verdeutlicht das Strömungsprofil des erzeugten Scherflusses.

## Einordnung und Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht die thermodynamischen Eigenschaften eines einzelnen in Wasser gelösten Kolloidteilchens. Dazu wird das Partikel mit Hilfe von optischen Pinzetten aus dem Gleichgewicht heraus getrieben, während dabei dessen Bewegung verfolgt wird. Die hier vorgestellten Experimente lassen sich, wie Abbildung 7.3 veranschaulicht, in zwei Kategorien einteilen.

In einem ersten Experiment (Abb. 7.3 (1)) wurde der Lichtdruck einer optischen Pinzette dazu verwendet, das Kolloidteilchen entlang eines symmetrischen Protokolls zu treiben. Ausgangs- und Endzustand des Protokolls sind Gleichgewichtszustände, während der Manipulation befindet sich das Teilchen jedoch außerhalb des *Linear Response*. Dies spiegelt sich in der beobachteten asymmetrischen Arbeitsverteilung wieder, denn diese Verteilung zeigt nur dann Abweichungen von einer Gauß-Funktion, wenn neben einem zugrundeliegendem nicht harmonischen Wechselwirkungspotential das System (Partikel) weit aus dem Gleichgewicht heraus getrieben wird. Neben der Bestätigung der Jarzynski-Relation und des detaillierten Fluktuationstheorems zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung mit einer auf Fokker-Plank-Rechnungen basierenden theoretischen Verteilung. Des weiteren illustriert dieses Experiment die Gültigkeit des ersten thermodynamischen Hauptsatzes für kleine Systeme. Wie wir anhand der Messdaten demonstriert haben, gleichen sich Arbeit, Wärme und die Änderung der inneren Energie, berechnet aus einer einzelnen



**Abbildung 7.3:** Klassifikation der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente. Beim TIRM-Experiment (1) entsprechen Anfangs- und Endpunkt des Protokolls einem Gleichgewichtszustand. (2) zeigt das NESS Experiment. Der untere Teil der Abbildung veranschaulicht den Gültigkeitsbereich verschiedener theoretischer Relationen. Die Jarzynski-Relation ist generell gültig, wenn das Protokoll aus einem Gleichgewichtszustand startet und auch dort endet. Diese Einschränkung macht das verallgemeinerte Fluktuationstheorem nicht. Die aus diesem ableitbare Einstein-Relation ist nur im Linear Response gültig.

Trajektorie, in einer dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik äquivalenten Bilanz aus.

Ausgangszustand der zweiten Situation ist ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand, erzeugt durch die Gradientenkräfte einer rotierenden Laserpinzette (Abb. 7.3 (2)). Während die Jarzynski-Relation verlangt im Gleichgewicht zu starten bzw. zu enden, macht das verallgemeinerte Fluktuationstheorem diese Einschränkung nicht. Wie die Experimente bestätigen, erfüllt die totale Entropieproduktion dieses Fluktuationstheorem. Zusätzlich wurden zwei eng benachbarte Nichtgleichgewichtszustände untersucht, um die Beweglichkeit des Kolloidteilchens im Nichtgleichgewicht zu bestimmen. Obwohl für verschwindende treibende Kraft  $f$  die Einstein-Relation aus dem verallgemeinerten Fluktuationstheorem hergeleitet werden kann, ist diese im Nichtgleichgewicht verletzt. Es konnte gezeigt werden, dass diese, für das Gleichgewicht so grundlegende Beziehung zwischen Beweglichkeit und Diffusionskoeffizient, im Nichtgleichgewicht durch einen zusätzlichen Term korrigiert werden kann.

Die untersuchte verallgemeinerte Einstein-Relation ist nur eine integrierte Version des allgemeineren Fluktuations-Dissipations-Theorems (FDT). Nahe dem thermischen Gleichgewicht verknüpft das FDT die zeitlichen Verläufe von Response- und Korrelationsfunktion. Eine Untersuchung des FDT würde sicherlich zum tieferen Verständnis stationärer Nichtgleichgewichtszustände beitragen. Die zeitaufgelöste Messung der Responsefunktion eines Nichtgleichgewichtszustandes bietet dabei vermutlich eine experimentelle Heraus-

---

forderung.

Ähnliche experimentelle Erfordernisse würde eine Untersuchung der Hatano-Sasa-Relation [107] bzw. des Fluktuationstheorem für die *Housekeeping Heat* [80] verlangen. Wie durch den in Abbildung 7.3 angedeuteten Weg (3) beschreiben beide Theoreme Übergänge zwischen stationären Nichtgleichgewichtszuständen. Während das integrale Fluktuationstheorem von Speck die *Housekeeping Heat* - also diejenige Energie, die benötigt wird, den stationären Zustand aufrecht zu erhalten - analysiert, formuliert die Hatano-Sasa-Relation ein solches für die Summe aus gesamter umgesetzter Wärme und der Differenz der Wahrscheinlichkeiten, den Anfangs- bzw. Endpunkt der Trajektorie vorzufinden. Dazu müsste der Versuchsaufbau so modifiziert werden, dass aus einem stationären Nichtgleichgewicht heraus ein Protokoll  $\lambda$ , vorstellbar beispielsweise durch eine zeitliche Variation der treibenden Kraft  $f$ , angelegt werden kann, während gleichzeitig die Trajektorie mit höherer Zeitauflösung verfolgt wird.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Experimente können im Rahmen einer Langevin-Theorie, mit stochastischen Kräften, deren Korrelationen durch die Gleichgewichtsfluktuationen des Wärmebads gegeben sind, beschrieben werden. Mit zunehmender Treibstärke müsste irgendwann die Trennung zwischen Wärmebad und System zusammenbrechen, d.h. die statistischen Kräfte besitzen nicht mehr die Gleichgewichtskorrelationen des Wärmebades. Ob dieser Zusammenbruch in einem überdämpften Kolloidsystem, mit starker Kopplung zwischen Partikel und Wärmebad, zu beobachten ist, ist jedoch bislang ungeklärt und bedarf weiterer Forschungsaktivitäten.



# Literaturverzeichnis

- [1] S. Carnot, “Reflexions sur la puissance motorice du feu et sur les machines,” Ecole Polytechnique, (1824).
- [2] J. C. Maxwell, “On the dynamical theory of gases,” Philosophical Transactions of the Royal Society of London **157**, 49–88 (1860).
- [3] A. Einstein, “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen,” Annalen der Physik, 549–560 (1905).
- [4] M. Langevin, “Sur la théorie du mouvement brownien comptes rend.,” Acad. Sci. (Paris), 530 (1908).
- [5] K. Sekimoto, “Langevin equation and thermodynamics,” Progress of Theoretical Physics Supplement **130**, 17–27 (1998).
- [6] C. Jarzynski, “Nonequilibrium equality for free energy differences,” Physical Review Letters **78**(14), 2690–2693 (1997).
- [7] Nolting, *Grundkurs theoretische Physik 4, Thermodynamik* (Springer, 2005).
- [8] Nolting, *Grundkurs theoretische Physik 6, Statistische Physik* (Springer, 2005).
- [9] F. Ritort, Poincare Seminar **2**, 193–227 (2003).
- [10] J. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids* (Elsevier, 2003).
- [11] B. Lukic, S. Jeney, Z. Sviben, A. Kulik, E. Florin, and L. Forro, “Motion of a colloidal particle in an optical trap,” Physical Review E **76**, 011112 (2007).
- [12] H. J. H. Clercx and P. P. J. M. Schram, “Brownian particles in shear-flow and harmonic potentials - a study of long-time tails,” Physical Review A **46**(4), 1942–1950 (1992).
- [13] K. Berg-Sorensen and H. Flyvbjerg, “Power spectrum analysis for optical tweezers,” Review of Scientific Instruments **75**(3), 594–612 (2004).
- [14] K. Berg-Sorensen and H. Flyvbjerg, “The colour of thermal noise in classical Brownian motion: a feasibility study of direct experimental observation,” New Journal of Physics **7**, – (2005).

- [15] U. Seifert, “Entropy production along a stochastic trajectory and an integral fluctuation theorem,” *Physical Review Letters* **95**, 40602 (2005).
- [16] G. Crooks, “Nonequilibrium measurements of free energy differences for microscopically reversible markovian systems,” *Journal of Statistical Physics* **90**, 1481–1587 (1998).
- [17] C. Maes, *Poincare Seminar* **2**, 29–62 (2003).
- [18] G. Crooks, “Path-ensemble averages in systems driven far from equilibrium,” *Physical Review E* **61**(3), 2361–2366 (2000).
- [19] J. Jensen, “Sur les fonctions convexes et les inegalites entre les valeurs moyennes,” In *Acta Math* **30**, 175–193 (1906).
- [20] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation, Second Edition* (Springer, 1996).
- [21] C. Bustamante, J. Liphardt, and F. Ritort, “The nonequilibrium thermodynamics of small systems,” *Physics Today* **58**(7), 43–48 (2005).
- [22] J. Liphardt, S. Dumont, S. Smith, I. T. Jr., and C. Bustamante, “Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of Jarzynski’s equality,” *Science* **296**, 1832–1835 (2002).
- [23] E. H. Trepagnier, C. Jarzynski, F. Ritort, G. E. Crooks, C. J. Bustamante, and J. Liphardt, “Experimental test of Hatano and Sasa’s nonequilibrium steady-state equality,” *PNAS* **101**(42), 15038–15041 (2004).
- [24] G. Wang, E. Sevick, E. Mittag, D. Searles, and D. Evans, “Experimental demonstration of violations of the second law of thermodynamics for small systems and short time scales,” *Physical Review Letters* **89**(5), 050601 (2002).
- [25] C. H. Harris, Y. Song, and C. Kiang, “Experimental free energy surface reconstruction from single-molecule force spectroscopy using Jarzynski’s equality,” *Physical Review Letters* **99**, 068101 (2007).
- [26] C. Jarzynski, “Rare events and the convergence of exponentially averaged work values,” *Physical Review E* **73**(4), 046105 (2006).
- [27] J. Gore, F. Ritort, and C. Bustamante, “Bias and error in estimates of equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **100**(22), 12564–12569 (2003).
- [28] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith, I. Tinoco, and C. Bustamante, “Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies,” *Nature* **437**(7056), 231–234 (2005).
- [29] G. Crooks, “Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences,” *Physical Review E* **60**(3), 2721 (1999).



- 
- [30] D. Carberry, J. Reid, G. Wang, E. Sevick, D. Searles, and D. Evans, “Fluctuations and irreversibility: An experimental demonstration of a second-law-like theorem using a colloidal particle held in an optical trap,” *Physical Review Letters* **92**(14), 140601 (2004).
- [31] S. Toyabe, H. R. Jiang, T. Nakamura, Y. Murayama, and M. Sano, “Experimental test of a new equality: Measuring heat dissipation in an optically driven colloidal system,” *Physical Review E* **75**(1), 011122 (2007).
- [32] F. Douarche, S. Joubaud, N. B. Garnier, A. Petrosyan, and S. Ciliberto, “Work fluctuation theorems for harmonic oscillators,” *Physical Review Letters* **97**(14), 140603 (2006).
- [33] F. Douarche, S. Ciliberto, A. Petrosyan, and I. Rabbiosi, “An experimental test of the Jarzynski equality in a mechanical experiment,” *Europhysics Letters* **70**(5), 593–599 (2005).
- [34] S. Schuler, T. Speck, C. Tietz, J. Wrachtrup, and U. Seifert, “Experimental test of the fluctuation theorem for a driven two-level system with time-dependent rates,” *Physical Review Letters* **94**(18), 180602 (2005).
- [35] C. Tietz, S. Schuler, T. Speck, U. Seifert, and J. Wrachtrup, “Measurement of stochastic entropy production,” *Physical Review Letters* **97**(5), 050602 (2006).
- [36] F. Ritort, “Single-molecule experiments in biological physics: methods and applications,” *Journal of Physics-Condensed Matter* **18**(32), R531–R583 (2006).
- [37] C. Jarzynski, “Nonequilibrium fluctuations of a single biomolecule,” *Springer Lecture Notes* **711**, 201–216 (2007).
- [38] R. Brown, *Edinb. New Philos. J.* **5**, 358–371 (1828).
- [39] A. Yethiraj, “Tunable colloids: control of colloidal phase transitions with tunable interactions,” *Soft Matter* **3**, 1099–1115 (2007).
- [40] A. Brongniart, *Ann. Sci. Naturelles* **12**, 21 (1827).
- [41] E. Frey and K. Kroy, “Brownian motion: a paradigm of soft matter and biological physics,” *Annalen Der Physik* **14**(1-3), 20–50 (2005).
- [42] P. Hänggi and F. Marchesoni, “Introduction: 100 years of Brownian motion,” *Chaos* **15**(2), 026101 (2005).
- [43] J. Israelachvili, *Inermolecular and Surface Forces* (Academic press, 1992).
- [44] H. v. Grünberg and E. Mbamala, “charged colloids near interfaces,” *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, 4801 (2001).
- [45] G. Nägele, “On the dynamics and structure of charge-stabilized suspensions,” *Physics Reports* **272**, 215–372 (1996).

- [46] H. Brenner, “The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface,” *Chemical Engineering Science* **16**, 242–251 (1961).
- [47] M. Carbajal-Tinoco, R. Lopez-Fernandez, and J. Arauz-Lara, “Asymmetry in colloidal diffusion near a rigid wall,” *Physical Review Letters* **99**, 138303 (2007).
- [48] A. Ashkin, “Acceleration and trapping of particles by radiation pressure,” *Physical Review Letters* **24**(4), 156–159 (1970).
- [49] A. Ashkin, J. Dziedzic, J. Bjorkholm, and S. Chu, “Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles,” *Optics Letters* **11**(5), 288–290 (1986).
- [50] D. G. Grier, “A revolution in optical manipulation,” *Nature* **242**, 810–816 (2003).
- [51] M. Sheetz, *Laser Tweezers in Cell Biology* (Academic Press, 1998).
- [52] E. Raab, M. Prentiss, A. Cable, S. Chu, and D. Prichard, “Trapping of neutral sodium atoms with radiation pressure,” *Physical Review Letters* **59**(23), 2631–2634 (1987).
- [53] S. Chu, J. Bjorkholm, A. Ashkin, and A. Cable, “Experimental observation of optically trapped atoms,” *Physical Review Letters* **57**(3), 314–317 (1986).
- [54] P. Jess, V. Garces-Chavez, D. Smith, M. Mazilu, L. Paterson, A. Riches, C. Herrington, W. Sibbett, and K. Dholakia, “Dual beam fibre trap for raman microscopy of single cells,” *Optics Express* **14**(12), 68776 (2006).
- [55] M. Lang and S. Block, “Resource letter: Laser-based optical tweezers,” *American Journal of Physics* **71**(3), 201–215 (2003).
- [56] T. Tlusty, A. Meller, and R. Bar-Ziv, “Optical gradient forces of strongly localized fields,” *Physical Review Letters* **81**(8), (1998).
- [57] T. Speck and U. Seifert, “Distribution of work in isothermal nonequilibrium processes,” *Physical Review E* **70**, 066112 (2004).
- [58] D. Prieve, F. Luo, and F. Lanni, “Brownian motion of a hydrosol particle in a colloidal force field,” *Faraday Discussions Chemical Society* **83**, 297–307 (1987).
- [59] Lipson, Lipson, and Tannhauser, *Optik* (Springer, 1997).
- [60] I. Newton, *Opticks* (Dover Publications, New York, 1952).
- [61] C. Liu, T. Kaiser, S. Lange, and G. Schweiger, “Structural resonances in a dielectric sphere illuminated by an evanescent wave,” *Optics Communications* **117**, 521–531 (1995).
- [62] D. Prieve, “Measurement of colloidal forces with TIRM,” *Advances in Colloid and Interface Science* **82**, 93–125 (1999).

- 
- [63] L. Helden, E. Eremina, N. Riefler, C. Hertlein, C. Bechinger, Y. Eremin, and T. Wriedt, “Single-particle evanescent light scattering simulations for total internal reflection microscopy,” *Applied Optics* **45**, 7299–7308 (2006).
- [64] L. Helden, R. Roth, G. H. Koenderink, P. Leiderer, and C. Bechinger, “Direct measurement of entropic forces induced by rigid rods,” *Physical Review Letters* **90**(4), (2003).
- [65] S. Bike, “Measuring colloidal forces using evanescent wave scattering,” *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **5**, 144 (2000).
- [66] W. A. Ducker, T. J. Senden, and R. M. Pashley, “Measurement of forces in liquids using a force microscope,” *Langmuir* **8**(7), 1831–1836 (1992).
- [67] V. Blickle, D. Babic, and C. Bechinger, “Evanescent light scattering with magnetic colloids,” *Appl. Phys. Lett.* **87**(10), 101102 (2005).
- [68] T. Schmiedl and U. Seifert, “Optimal finite-time processes in stochastic thermodynamics,” *Physical Review Letters* **98**, 108301 (2007).
- [69] A. Bronstein, *Taschenbuch der Mathematik* (Verlag Harri Deutsch, 1997).
- [70] K. Mangold, P. Leiderer, and C. Bechinger, “Phase transitions of colloidal monolayers in periodic pinning arrays,” *Physical Review Letters* **88**, 248302 (2003).
- [71] A. Rohrbach, C. Tischner, D. Neumayer, and E.-L. Florin, “Trapping and tracking a local probe with a photonic force microscope,” *Review of Scientific Instruments* **75**, 2197 (2004).
- [72] M. Skarabot, M. Ravnik, D. Babic, N. Osterman, I. Poberaj, S. Zumer, I. Musevic, A. Nych, U. Ognysta, and V. Nazarenko, “Laser trapping of low refractive index colloids in a nematic liquid crystal,” *Physical Review E* **73**(2), 021705 (2006).
- [73] A. Metha, M. Rief, J. Spudich, D. Smith, and R. Simmons, “Single-molecule biomechanics with optical methods,” *Science* **283**, 1689 (1999).
- [74] L. P. Ghislain, N. A. Switz, and W. W. Webb, “Measurement of small forces using an optical trap,” *Review of Scientific Instruments* **65**(9), 2762–2768 (1994).
- [75] P. Reimann, C. Van den Broeck, H. Linke, P. Hanggi, J. M. Rubi, and A. Perez-Madrid, “Diffusion in tilted periodic potentials: Enhancement, universality, and scaling,” *Physical Review E* **65**(3), 031104 (2002).
- [76] I. P. Faucheux, G. Stolovitzky, and A. Lichaber, “Periodic forcing of a Brownian particle,” *Physical Review E* **51**(6), 5239–5250 (1995).
- [77] J. C. Crocker and D. G. Grier, “Methods of digital video microscopy for colloidal studies,” *Journal of Colloid and Interface Science* **179**(1), 298–310 (1996).

- [78] R. Bubeck, *Zweidimensionale kolloidale Systeme in äußeren Potentialen* (Dissertation , Universität Konstanz, 2001).
- [79] C. Lutz, M. Reichert, H. Stark, and C. Bechinger, “Surmounting barriers: The benefit of hydrodynamic interactions,” *Europhysics Letters* **74**(4), 719–725 (2006).
- [80] T. Speck and U. Seifert, “Integral fluctuation theorem for the housekeeping heat,” *Journal of Physics A* **38**, 581–588 (2005).
- [81] P. Poulin, V. Cabuil, and D. A. Weitz, “Direct measurement of colloidal forces in an anisotropic solvent,” *Physical Review Letters* **79**(24), 4862–4865 (1997).
- [82] M. D. Wang, H. Yin, R. Landick, J. Gelles, and S. M. Block, “Stretching DNA with optical tweezers,” *Biophysical Journal* **72**(3), 1335–1346 (1997).
- [83] S. Lifson and J. L. Jackson, “On self-diffusion of ions in a polyelectrolyte solution,” *Journal of Chemical Physics* **36**(9), 2410 (1962).
- [84] P. Reimann, C. Van den Broeck, H. Linke, P. Hanggi, J. M. Rubi, and A. Perez-Madrid, “Giant acceleration of free diffusion by use of tilted periodic potentials,” *Physical Review Letters* **87**01(1), 010602 (2001).
- [85] S. H. Lee and D. G. Grier, “Giant colloidal diffusivity on corrugated optical vortices,” *Physical Review Letters* **96**(19), 190601 (2006).
- [86] Stratonovich, *Radiotekh. Elektron.* **3**, 497 (1958).
- [87] O. Zvagolskaya, *Giant Diffusion in Ein- und Mehrteilchensystemen* (Diplomarbeit, 2. Physikalisches Institut, Uni Stuttgart, 2007).
- [88] T. Speck and U. Seifert, “Restoring a fluctuation-dissipation theorem in a nonequilibrium steady state,” *Europhysics Letters* **74**(3), 391–396 (2006).
- [89] K. Hayashi and S. Sasa, “Effective temperature in nonequilibrium steady states of Langevin systems with a tilted periodic potential,” *Physical Review E* **69**(6), 066119 (2004).
- [90] A. Gomez-Marin and I. Pagonabarraga, “Test of the fluctuation theorem for stochastic entropy production in a nonequilibrium steady state,” *Physical Review E* **74**(6), 061113 (2006).
- [91] T. Speck, V. Blickle, C. Bechinger, and U. Seifert, “Distribution of entropy production for a colloidal particle in a nonequilibrium steady state,” *Europhysics Letters* **79**, 30002 (2007).
- [92] J. Kurchan, “Fluctuation theorem for stochastic dynamics,” *Journal of Physics a-Mathematical and General* **31**(16), 3719–3729 (1998).
- [93] G. Gallavotti, “Extension of Onsager’s reciprocity to large fields and the chaotic hypothesis,” *Physical Review Letters* **77**(21), 4334–4337 (1996).

- 
- [94] W. Singer, S. Bernet, N. Hecker, and M. Ritsch-Marte, *Journal of Modern Optics* **47**, 2921–2931 (2000).
- [95] A. R. Bausch, W. Moller, and E. Sackmann, “Measurement of local viscoelasticity and forces in living cells by magnetic tweezers,” *Biophysical Journal* **76**(1), 573–579 (1999).
- [96] S. Smith, L. Finzi, and C. Bustamante, “Direct mechanical measurements of the elasticity of single dna molecules by using magnetic beads,” *Science* **258**, 1122–1126 (1992).
- [97] A. Bausch, F. Ziemann, A. Boulbitch, K. Jacobson, and E. Sackmann, “Local measurement of viscoelastic parameters of adherent cell surfaces by magnetic bead microscopy,” *Biophysical Journal* **75**, 2038–2049 (1998).
- [98] L. Vonna, A. Wiedemann, M. Aepfelbacher, and E. Sackmann, “Local force induced conical protrusions of phagocytic cells,” *Journal of CellScience* **116**, 785–790 (2002).
- [99] A. Schlegel, S. Alvarado, and P. Wachter, “Optical properties of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),” *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 1157–1164 (1979).
- [100] L. Baraban, A. Erbe, and P. Leiderer, “Characterization of magnetic colloids by means of magneto-optics,” *European Physical Journal E* **23**(1), 129–133 (2007).
- [101] K. Zahn, J. M. MendezAlcaraz, and G. Maret, “Hydrodynamic interactions may enhance the self-diffusion of colloidal particles,” *Physical Review Letters* **79**(1), 175–178 (1997).
- [102] V. Maceira, M. Spasova, and M. Farle, *Advanced Functional Materials* **15**, 1036–1040 (2005).
- [103] H. Stark, “Die sonderbare Welt der kleinen Reynoldszahlen,” *Physik Journal* **6**, 31–37 .
- [104] J. Happel and H. Brenner, *Low Reynolds number hydrodynamics* (Martinus Nijhoff Publishers, 1983).
- [105] C. Schmitt, *Stochastische Resonanz in kolloidalen Suspensionen* (Doktorarbeit, 2. Physikalisches Institut, Uni Stuttgart, 2006).
- [106] S. Bleil, *Transportprozesse in niedrig dimensionalen getriebenen koloidalen Systemen* (Doktorarbeit, 2. Physikalisches Institut, Uni Stuttgart, 2007).
- [107] T. Hatano and S. Sasa, “Steady-state thermodynamics of Langevin systems,” *Physical Review Letters* **86**(16), 3463–3466 (2001).



# Danksagung

vom vom zum zum

vom zum zum vom

von vom zu vom

vom vom zum zum

von zum zu zum

vom zum zum vom

vom vom zum zum

und zurück

**Wanderung,**

Ernst Jandel (\*1925 – †2000)

Für die Unterstützung auf meinem langen Weg vom vom zur Abgabe dieser Arbeit möchte ich mich ganz herzlich bei denen, die mich begleitet haben, bedanken:

Bei Prof. Clemens Bechinger, der mich seit Diplomarbeit's Tagen nicht nur auf meinem wissenschaftlichen Weg als Doktorvater begleitet hat;

bei Prof. Udo Seifert, dessen stetiges Engagement die fruchtbare Kooperation zwischen Experiment und Theorie dieser Arbeit vorangebracht hat;

bei Thomas Speck, der unermüdlich und mit gespitztem Bleistift den theoretischen Hintergrund dieser Experimente erhellt hat;

bei Uwe Rau, Denis Kobasevic und Ulrike Offenbeck für den perfekten Support in technischen und bürokratischen Angelegenheiten, die mir das Promotionsleben ungemein erleichtert haben;

Bei der ganzen "Mannschaft" vom fünften Stock für die tolle Atmosphäre und die schönen und kurzweiligen Stunden in der Kafeeecke;

bei der Crew vom Theo. II für die Zeit im ÖZ;

und bei Uta.





## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Stuttgart, 16. November 2007

Valentin Blickle