

Getriebene kolloidale 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

Jakob Mehl

aus Stuttgart

Hauptberichter: Professor Dr. Clemens Bechinger
Mitberichter: Professor Dr. Udo Seifert

Tag der Einreichung: 21. Dezember 2012
Tag der mündlichen Prüfung: 15. Februar 2013

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
2012

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen	11
Danksagung	13
Abstract	15
1 Einleitung	19
2 Theorie und experimentelle Perspektiven	27
2.1 Stochastische Dynamik	27
2.1.1 Phasenraum	27
2.1.2 Langevin-Gleichung	28
2.1.3 Smoluchowski-Gleichung	31
2.2 Stochastische Thermodynamik	32
2.2.1 Arbeit und Wärme	33
2.2.2 Entropie	34
2.3 Stationäres Nichtgleichgewicht	35
2.4 Fluktuationstheoreme	36
2.4.1 Zeitumkehr	36
2.4.2 Fluktuations-Theorem der totalen Entropieproduktion	38
2.5 Experimentelle Perspektiven	39
3 Experimentelle Methoden	45
3.1 Optische Pinzetten	45
3.2 Stationäres Nichtgleichgewicht in einer Dimension	47
3.3 Aufbau	48
3.4 Digitale Videomikroskopie	52
3.5 Potentialrekonstruktion für das Einring-System	53
4 Relaxation in ein stationäres Nichtgleichgewicht	57
4.1 Übergang zwischen zwei stationären Nichtgleichgewichten	58
4.1.1 Ornstein-Uhlenbeck-Prozess	58
4.1.2 Kraftstörung eines stationären Nichtgleichgewichts	59
4.2 Zeitskalen	64
4.3 Relaxationszeit aus der Smoluchowski-Gleichung	65

5	Fluktuations-Dissipations-Theorem im stationären Nichtgleichgewicht	69
5.1	Fluktuations-Dissipations-Theorem	70
5.1.1	Ursprüngliche Form	70
5.1.2	Fluktuations-Dissipations-Theorem im Nichtgleichgewicht . .	71
5.1.3	Konjugierte Observable - Stochastische Entropie	72
5.2	Teilchen im gekippten periodischen Potential	73
5.2.1	Infinitesimale Störung im Experiment	73
5.3	Verletzung der Gleichgewichtsform	75
5.4	Unterschiedliche Varianten	78
5.4.1	Restaurierung der Gleichgewichtsform	79
5.4.2	Agarwal-Variante des Fluktuations-Dissipations-Theorems . .	80
5.5	Experimentell zugängliche Observablen	81
6	Zweiring-System	85
6.1	Gekoppelte kolloidale Teilchen im stationären Nichtgleichgewicht . . .	86
6.2	Experimentelle Methoden	87
6.2.1	Erzeugung des Magnetfeldes	87
6.2.2	Charakterisierung des Magnetfeldes	88
6.3	Paramagnetische Teilchen	91
6.4	Hydrodynamische Kopplung und optical binding	93
6.5	Kopplungsparameter	98
6.6	Bewegungsmodi des Zweiring-Systems	98
6.6.1	Zweiring-System ohne periodische Potentiale	99
6.6.2	Zweiring-System mit periodischen Potentialen	103
7	Effektives Fluktuationstheorem und erhöhte Diffusion	107
7.1	Effektives Fluktuationstheorem	108
7.1.1	Scheinbare totale Entropieproduktion	108
7.2	Zweiring-System - Effektives Fluktuationstheorem	109
7.2.1	Verletzung des effektiven Fluktuationstheorems	117
7.3	Kopplungsinduzierte erhöhte Diffusion	119
7.3.1	Effektiver Diffusionskoeffizient und anschauliche Erklärung . .	120
7.3.2	Effektiver Diffusionskoeffizient im Zweiring-System	121
7.3.3	Effektives Potential	122
7.3.4	Übertragung der erhöhten Diffusion	124
8	Wärmeproduktion im stationären Nichtgleichgewicht	127
8.1	Relationen für die mittlere Wärmeproduktionsrate	128
8.1.1	Bestimmung über das Fluktuations-Dissipations-Theorem . .	128
8.1.2	Bestimmung über die mittlere lokale Geschwindigkeit	129
8.2	Test der konditionalen Mittelungs-Methode in der Simulation	130
8.3	Mittlere Wärmeproduktionsraten im Experiment	134

9 Zusammenfassung und Ausblick	137
Literaturverzeichnis	145

Abbildungsverzeichnis

1.1	F_0F_1 -Komplex und F_1 -ATPase	19
1.2	Trajektorien und FT der F_1 -ATPase	21
2.1	Geschwindigkeitsfeld eines bewegten Teilchens	29
2.2	Relevante Zeitskalen eines kolloidalen Systems	30
2.3	Mittlere lokale Geschwindigkeit	33
2.4	Energiebilanz eines kolloidalen Systems	34
2.5	Trajektorie unter Zeitumkehr	36
2.6	FT	37
2.7	Experiment Franosch <i>et al.</i>	40
2.8	Experiment Trepagnier <i>et al.</i>	41
2.9	Experiment Gupta <i>et al.</i>	42
3.1	Wirkungsprinzip einer optischen Pinzette	45
3.2	Experiment Roichman <i>et al.</i>	47
3.3	Teilchen im gekippten periodischen Potential	48
3.4	Bewegte optische Pinzette	49
3.5	Experimenteller Aufbau	50
3.6	Einring-System	51
3.7	Trajektorien des Einring-Systems	52
3.8	Rekonstruiertes Potential des Einring-Systems	54
4.1	Einleitungsabbildung	57
4.2	Ornstein-Uhlenbeck-Prozess im harmonischen Potential	58
4.3	Schematische Darstellung des Relaxationsprozesses	59
4.4	Relaxationsprozess der stationären Verteilung	61
4.5	Mittlere Teilchengeschwindigkeit nach einer Störung	62
4.6	Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion des Einring-Systems	65
4.7	Lösungen des Smoluchowski-Gleichung	67
5.1	Einleitungsabbildung	69
5.2	Störung eines SNGG	71
5.3	Linearer Antwortbereich eines SNGG	73
5.4	Kennlinie des EOM	75
5.5	Verletzung der Gleichgewichtsform des FDT	76
5.6	Observable und Lage des Koordinatensystems	77

Abbildungsverzeichnis

5.7	Restaurierung der Gleichgewichtsform des FDT	79
5.8	Unterschiedliche Varianten des FDT	80
5.9	Observablen der unterschiedlichen Varianten	82
6.1	Einleitungsabbildung	85
6.2	Zweiring-System	86
6.3	Spulen zur Erzeugung des Magnetfeldes	88
6.4	Magnetfelder und Magnetfeldgradienten	89
6.5	Kompensation der Gradientenkräfte	90
6.6	Messung der Magnetisierung	92
6.7	Repulsive Kraft	93
6.8	Magnetisches Moment	94
6.9	OB	95
6.10	Experiment zur HK und zum OB	96
6.11	Messung zur HK und zum OB	97
6.12	Kopplungsparameter	98
6.13	Stationäre Verteilung des Zweiring-Systems 1	99
6.14	Phasendifferenz des Zweiring-Systems 1	100
6.15	Phasendifferenz des Zweiring-Systems 2	101
6.16	Stationäre Verteilung des Zweiring-Systems 2	102
6.17	Phasendifferenz des Zweiring-Systems 3	103
6.18	Stationäre Verteilung des Zweiring-Systems 3	104
6.19	NW-Modus	105
7.1	Einleitungsabbildung	107
7.2	Unsichtbarer Freiheitsgrad im Zweiring-System	110
7.3	Bestimmung der totalen Entropieproduktion	111
7.4	Verteilung der totalen Entropieproduktion	112
7.5	FT der totalen Entropieproduktion	113
7.6	Steigung des effektiven FT	114
7.7	Verletztes effektives FT	117
7.8	Symmetriefunktion	119
7.9	Kopplungsinduzierte überhöhte Diffusion	121
7.10	Effektives Potential	123
7.11	Übertragung der überhöhten Diffusion	124
8.1	Einleitungsabbildung	127
8.2	Kratffeld des Zweiring-Systems	131
8.3	Simulierte mittlere Wärmeproduktionsrate des Zweiring-Systems . . .	132
8.4	Gekippte periodischen Potentiale in der Simulation	133
8.5	Experimentelle mittlere Wärmeproduktionsrate des Zweiring-Systems	135
9.1	Einordnung der Experimente dieser Arbeit	137

9.2 Poröses Medium und Verteilung der Wärmeproduktion 141

Symbole und Abkürzungen

a	Observable
α	Steigung des FT, Eigenwert, Verhältnis der Brechungsindizes
b	konjugierte Observable
b^A, b^E	Agarwal-, Entropie-Observable
B	Magnetfeld
C	Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion
\mathcal{C}	integrierte Korrelationsfunktion
d	Teilchendurchmesser
D	Abstand der Ringe
$D_{ij}, D_0, D^{\text{eff}}$	Diffusionsmatrizen, Diffusionskoeffizient, effektiver
δ_{ij}, δ	Kronecker-Delta (Skalar und Matrix), Deltafunktion
Δx	räumliches Auflösungsvermögen
η	Viskosität des Dispersionsmediums (Wärmebads)
f, F	nicht-konservative Kraft, Gesamtkraft
f^k	kritische Kraft
ϕ	Phase
Γ	Plasmaparamter
h	Störfeld
h	hydrodynamische Kraft
I^0, I^m	Intensität, Modulationsamplitude
j, j^s	Wahrscheinlichkeitsstrom, stationärer
k	Potentialkrümmung, Stärke der optischen Pinzette
L^s, L^h	Smoluchowski-Operator, Störoperator
λ	Wellenlänge, Protokoll-Parameter
m	Masse
μ	magnetische Feldkonstante
μ_{ij}, μ_0	Mobilitätsmatrizen, Mobilität
n, n_T	Brechungsindex des Dispersionsmediums, des Teilchens
ν, ν^s	lokale mittlere Geschwindigkeit, stationäre
ν, ν_T	Umlauffrequenz des Lasers, des Teilchens
$\tilde{\nu}^s$	scheinbare stationäre lokale mittlere Geschwindigkeit
ρ, ρ^s, ρ^h	Verteilung, im stationären, im gestörten Zustand

Symbole und Abkürzungen

p^{eq}	Gibbs-Boltzmann-Verteilung
P	bedingte Verteilung, Wahrscheinlichkeitsdichte
\mathbf{p}	Impuls
q	Wärme
R	Funktional, Radius
$R_{a,h}$	Antwortfunktion
ρ, ρ_T	Massendichte des Dispersionsmediums (Wärmebads), des Teilchens
\mathbf{r}	Ort
\mathcal{R}	integrierte Antwortfunktion
$s^{\text{sys}}, s^{\text{bad}}, s^{\text{tot}}$	System-, Wärmebad-, totale Entropie
\tilde{s}^{tot}	scheinbare totale Entropie
t, τ	Zeit
$\tau_E, \tau_H, \tau_{\text{FP}}$	experimentelle, hydrodynamische, Fokker-Planck-Zeitskala
τ_C, τ_R	Zerfallszeit von C , Relaxationszeit
$T, k_B T$	Temperatur, thermische Energie
U	Potential, innere Energie
\mathbf{u}	Geschwindigkeitsfeld
V	Potential, Teilchenvolumen
V^0	Potentialamplitude
w	Arbeit
W	Dipol-Dipol-Potential, Wechselwirkung
\mathbf{v}, \mathbf{v}^s	mittlere Geschwindigkeit, stationäre
x	Koordinate, Mikrozustand
X, \tilde{X}	Trajektorie, zeitgespiegelte
ξ	stochastische Kraft
ζ	stochastische Geschwindigkeit
EOM	elektrooptischer Modulator
HK	hydrodynamische Kopplung
FDT	Fluktuations-Dissipations-Theorem
FT	Fluktuationstheorem
GG	Gleichgewicht
JR	Jarzynski-Relation
NGG	Nichtgleichgewicht
NW	Newton-Wiege
OB	Optical binding
SNGG	stationäres Nichtgleichgewicht
SH	starre Handel
TGG	thermodynamisches Gleichgewicht

Danksagung

Als ich diese Arbeit vor viereinhalb Jahren begann, hatte ich "... vom Feeling her ein gutes Gefühl." Ich fühlte mich "... körperlich und physisch topfit." Bei so einer Promotion gibt es immer "... nur entweder-oder. Also entweder voll oder ganz!" Schließlich ist die Physik "... Ding, Dang, Dong. Es gibt nicht nur Ding." Wenn es mal nicht so gut lief, hielt ich mich immer an den Leitsatz: "Konzepte sind Kokolores." Schließlich steht es "... im Augenblick 1:1, aber es hätte auch umgekehrt lauten können". Vielleicht ist es entscheidend sagen zu können: "Ich habe immer meine Finger in Wunden gelegt, die sonst unter den Tisch gekehrt worden wären." Denn dann geht es auch immer irgendwie weiter. Und am Ende spielen eh "fünf ... vier gegen drei."

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanken, die ganz entscheidend zu dieser Dissertation beigetragen haben. Insbesondere gilt mein Dank

Herrn Professor Dr. Clemens Bechinger, der diese Arbeit überhaupt erst ermöglichte, nie an mir zweifelte und mir immer die Freiheit gab, meine Ideen zu verwirklichen;
Herrn Dr. Valentin Blickle für die experimentelle Betreuung, die unzähligen Diskussionen und die gemeinsame Zeit ... Du warst ein toller Zimmernachbar;
Herrn Professor Dr. Udo Seifert für die Übernahme des Mitberichts und die nun schon so lange anhaltende und immer wieder Freude bereitende Zusammenarbeit;
Herrn Dr. in spe Boris Lander für die unermüdlichen Erklärungen und das gemeinsame Nachdenken ... Du bist ein toller Theoretiker, fast schon ein Experimentator;
Frau Carmen Groben, die im Rahmen Ihrer Diplomarbeit ganz wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen hat;
Herrn Dr. in spe Frank Wirner für das Korrekturlesen des Manuskripts und die Einführung der Kartoffel in unser Institut ... Du bist ein toller Zimmernachbar und Kartoffelzubereiter;
Frau Ulrike Offenbeck, Herrn Dr. Hans-Jürgen Kümmerer und Herrn Uwe Rau für die Hilfe bei einer Vielzahl bürokratischer, administrativer und technischer Belange;
Meinen Eltern, Heidegard und Horst Mehl, die meinen Werdegang immer unvoreingenommen unterstützt haben. Danke.

Allen voran möchte ich mich aber bei meiner Frau Michaela bedanken. Du bist der Mittelpunkt meines Lebens und ohne Dich wäre all das nicht möglich gewesen. Wie schön, dass es Dich gibt!

Abstract

The development of new experimental techniques, like optical tweezers in the early 1970's or atomic force microscopy in the mid 1980's, was crucial for a deeper understanding of soft matter. Precipitously, scientists became able to investigate and manipulate biological and most notably colloidal systems on their intrinsic length scales. That marked the beginning of a revitalization of bio- and colloidal physics. Since both systems share a number of properties it soon emerged, that the interplay between both fields is particularly promising. First of all, they possess length scales in the range of one nanometer to one micrometer. Second, they exchange energy of the order of $k_B T$ with the surrounding heat bath. And third, they generally have a small number of degrees of freedom, so that energy fluctuations must not be neglected. Accordingly, colloidal systems seem to be tailor-made to study the features of biological systems in a controlled manner, especially since their phase space is directly accessible by optical microscopy. Following this interdisciplinary approach, important progress in the perception of molecular motors and macromolecules has been made.

Owing to the natural environment these small systems are embedded in, most of them are driven out of thermal equilibrium. Therefore, their behavior cannot be described by the Gibbs-Boltzmann statistics. Although, theoretical predictions which are valid beyond thermal equilibrium have become apparent, a comprehensive theory for small systems driven into non-equilibrium is still lacking. One promising candidate bridging this gap is stochastic energetics or more precisely *stochastic thermodynamics*. Within its framework, because of the ubiquitous fluctuations, familiar and well-defined thermodynamic quantities like inner energy, work, heat, and entropy have to be replaced by their stochastic counterparts. Consistent with classical thermodynamics, these quantities permit the formulation of the laws of energy conservation and mean entropy increase on a mesoscopic scale. For non-equilibrium steady states, a special class of non-equilibrium situations, even stronger relations originate from the concepts of stochastic thermodynamics. The following experiments attend to colloidal particles driven into non-equilibrium steady states (NESS). As paradigmatic model systems they open the possibility for fundamental studies of small driven systems and tests of the concepts of stochastic thermodynamics.

The thesis consists of two main parts. In the first part, we focus on a system which consists of one colloidal particle which is driven along a ring by means of scanning laser tweezers. The scanning frequency of the tweezers is adjusted to a regime where a constant driving force acts on the particle. The magnitude of the driving force de-

Abstract

depends on the laser intensity. In addition, the intensity is sinusoidally modulated along the ring by the use of an electro optical modulator. In combination, the particle moves in a tilted periodic potential which corresponds to a one-dimensional non-equilibrium steady state. The non-equilibrium fluctuations of the particle can be recorded by digital video microscopy with high accuracy. Since we do not have an *a priori* knowledge of the tilted periodic potential, it must be reconstructed from the measured trajectories.

In the first experiment we examine the relaxation of a single colloidal particle into a NESS. Therefore, we drive the particle between two well-defined NESS by instantaneously changing the driving force and the phase of the potential according to a step-like protocol. To quantify the relaxation time that is needed for the probability distribution to reach its stationary form we calculate the mean particle velocity. It is the actual particle velocity averaged over several hundred periods of the protocol. We show that as in the case of thermal equilibrium the relaxation time of a NESS is an intrinsic quantity that is independent of the initial conditions the relaxation starts from. Moreover, the relaxation time is identical to the decay time of the velocity autocorrelation function of the NESS. We use this fact to show that in agreement with numerical calculations the relaxation time monotonically increases with the driving force, i.e., strongly depends on how far the particle is driven out of thermal equilibrium.

In the second experiment we concentrate on the fluctuation-dissipation theorem (FDT). In simple words, the FDT states that the reaction of a system in equilibrium to an external perturbation is equal to the reaction to an internal fluctuation. More precisely, it relates the time-dependent response of any observable to a small external perturbation to the correlation of this observable and another one which is conjugate with respect to energy. Certainly the most known, but time-integrated variant of the FDT is the Stokes-Einstein relations which connects the mobility with the diffusion. For systems driven out of thermal equilibrium the FDT breaks down. Recently, stochastic thermodynamics proposed that the FDT can be generalized to NESS when the conjugate observable is chosen with respect to stochastic entropy. So far, time resolved studies of this generalized variant of the FDT failed due to the tiny quantities to measure. To test the generalized variant we perturb the particle of the one-ring system by varying the driving force step-like over a small regime. We analyze the response function of a characteristic observable and compare it to the associated correlation function. The generalized FDT is confirmed over a large time range (two relaxation times). In addition, we prove that the conjugate observable involving stochastic entropy is not unique. An earlier derived generalized variant of the FDT holds for NESS as well. However, our measurements demonstrate, that one variant should be experimentally preferred since it allows for a more accurate determination of the response function via the correlation function.

In the second part we extend the one-ring to a two-ring system to study more realistic conditions of small driven systems. Therefore, the laser tweezers is time-shared to two

non-overlapping rings whose tilted periodic potentials then can be controlled independently. Each ring contains a paramagnetic colloidal particle which is driven into NESS. A coupling between the two particles is implemented by an external magnetic field which induces magnetic moments. Due to the resulting magnetic dipole-dipole interaction the particles repel each other in an adjustable way. In first tests of the two-ring system we check if the distances between the rings are large enough to exclude other particle interactions like hydrodynamics and optical binding. After that, we introduce a dimensionless plasma parameter which allows for a well-defined characterization of the coupling strength. Because of the variety of parameters in the two-ring system different movement modi of the particles exists. We explore them systematically.

A problem of small systems is that due to their complexity the dynamics often is coarse-grained. Therefore, it is of great interest to understand how such coarse-graining influences the concepts of stochastic thermodynamics. For example, the validity of the fluctuation theorem of stochastic entropy (FT) rests on the knowledge of all slow degrees of freedom. It is unknown whether the FT holds, is replaced or totally spoiled when only parts of a system are accessible. Since the two-ring system enables us to study only one degree of freedom in the presence of another one, we can prove the influence of hidden slow degrees of freedom to the FT. Thus, in this third experiment the entropy production based on the observation of the non-equilibrium fluctuations of only one particle becomes an apparent one. We demonstrate that for the prevailing majority of experimental cases the FT of the apparent entropy production fulfills an effective fluctuation theorem, i.e., only linear correction terms contribute to the ordinary FT. A simple theoretical argumentation confirms an effective FT for small and large apparent entropy productions but not necessarily in the intermediate regime. And indeed, the preparation of extreme coupling conditions for the two-ring system results in strong deviations from an effective FT, i.e., higher order terms become dominant. Besides this study, we explore the effective diffusion coefficient of the particles. Theoretically and experimentally it is well known that the effective diffusion coefficient of a colloidal particle in a NESS depends strongly on the driving force and exhibits a maximum for a critical value which is one order of magnitude larger the corresponding free diffusion coefficient. It turns out that such a behavior can be as well induced by coupling of the particles. We argue that this feature cannot be attributed to an effective one-ring system.

In the fourth and last experiment we develop a simple conditional average procedure to quantify the mean heat production rate of a colloidal system in NESS. This quantity is of great importance since it distinguishes an equilibrium from a non-equilibrium system. Furthermore and in contrast to different techniques, the method offers the possibility to measure the forces acting on the system and the probability distribution of heat production in a non-invasive way, i.e., only trajectories of the particles have to be recorded. We test the method by simulating the dynamics of the two-ring system and apply it to the similar experimental system. It turns out, that the average heat production is non-monotonic in the plasma parameter. Moreover, even if only less

Abstract

trajectories are available the method yields quite robust results.

1 Einleitung

Die Entwicklung neuer Experimentalmethoden, wie der optischen Pinzette Anfang der 1970er und der Kraftmikroskopie Mitte der 1980er, hatte für das Forschungsgebiet der weichen Materie erhebliche Konsequenzen. Insbesondere biologische und kolloidale Systeme¹ konnten von nun an auf ihren intrinsischen Längenskalen untersucht und manipuliert werden. Infolgedessen rückten diese, bis dahin eher den Biologen und Chemikern vorbehaltenen Domänen, in den Fokus der Forschung vieler physikalischer Arbeitsgruppen. Als ungemein fruchtbar stellte sich dabei das interdisziplinäre Zusammenspiel der Bio- und Kolloidphysik heraus, denn biologische und kolloidale Systeme teilen sich etliche charakteristische Merkmale. Allen voran erstreckt sich ihre Längenskala über den mesoskopischen Bereich und damit von einem Nanometer bis zu einem Mikrometer. Darüber hinaus ist ihr Energieaustausch mit dem sie umgebenden Wärmebad von der Größenordnung der thermischen Energie, sodass wegen ihrer im Allgemeinen geringen Anzahl an Freiheitsgraden Fluktuationen beobachtbar sind. Aufgrund dessen werden beide Arten von Systemen auch der Klasse der kleinen Systeme zugeordnet [1]. Kolloidale Systeme erweisen sich somit als ideale Kandidaten, um gezielt die Eigenschaften von biologischen Systemen zu studieren, zumal ihr Phasenraum mittels optischer Mikroskopie direkt zugänglich ist. In den letzten zwei Jahrzehnten konnten somit vor allem große Fortschritte im Verständnis über die Beschaffenheit von molekularen Motoren und Makromolekülen errungen werden. Besonders hervorzuheben sind hier die Studien über die Motilität der Adenintriphosphat (ATP) hydrolysierenden Motoren Kinesin [2] und F₁-ATPase [3], sowie die Arbeiten zu den mechanischen Eigenschaften der Moleküle Titin [4], Desoxyribonukleinsäure [5] und Ribonukleinsäure [6].

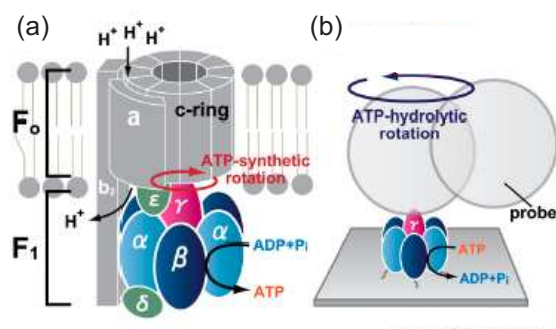


Abbildung 1.1: (a) Der F₀F₁-Komplex besteht aus zwei Untereinheiten. Während die F₀-ATPase in die Zellmembran eingelagert ist, ragen der γ -Schaft und der Ring der F₁-ATPase in das Zellinnere hinein. (b) Die Rotation des γ -Schafts kann über ein kollektives Dimer beobachtet werden. Aus [7], abgeändert.

¹Kolloidale Systeme sind im weitesten Sinne heterogene Stoffgemische, bei denen mesoskopische Teilchen mit einem Durchmesser von 10 nm bis 10 μ m in einer Flüssigkeit dispergiert sind.

1 Einleitung

Der Prototyp eines molekularen Motors/Katalysators ist die F_1 -ATPase. Sie ist Teil eines Transmembranproteins, das in praktisch allen lebenden Organismen vorkommt und chemische Freie Energie in mechanische Arbeit umwandelt und *vice versa* [7]. Im Wesentlichen besteht das Protein aus zwei Untereinheiten: Die F_0 -ATPase stellt die Verbindung zur Zellmembran her und ist in diese eingelagert. Der durch das elektrochemische Potential der Zellmembran hervorgerufene Protonenfluss durch sie hindurch führt dazu, dass sie im Uhrzeigersinn rotiert. Die F_1 -ATPase ist über einen Schaft mit der F_0 -ATPase verbunden und ragt in das Zellinnere hinein. Da der Schaft die Rotation der F_0 -ATPase mitvollzieht, kommt es zu einer Konformationsänderung ihres Ringes, worüber letztlich Adenosindiphosphat (ADP) und Phosphat zu ATP synthetisiert werden, s. Abb. 1.1: (a). In diesem Fall wirkt die F_1 -ATPase als Katalysator. Wegen ihrer geringen Größe von wenigen Nanometern ist die Dynamik des Schaftes nicht direkt zu beobachten. Hier lassen kolloidale Teilchen eine besonders elegante Art der Observierung zu. Wird die F_1 -ATPase an einer Substratoberfläche befestigt und einem ATP-Überschuss ausgesetzt, kommt es ebenfalls zu einer Konformationsänderung ihres Ringes, wobei nun aber ATP in ADP und Phosphat hydrolysiert wird und der Schaft entgegen dem Uhrzeigersinn zu rotieren beginnt. Die F_1 -ATPase arbeitet nun als Motor (wie auch als Katalysator) fernab des thermodynamischen Gleichgewichts (TGG). Wird ein kolloidales Dimer über ein Polymer an ihren Schaft angeheftet, kann die Rotation auf dieses übersetzt werden, s. Abb. 1.1: (b). Die Bewegung des Dimers kann durch optische Mikroskopie beobachtet und somit die Rotation sichtbar gemacht werden. Wie sich zeigt, fluktuiert der Schaft in 120° -Schritten (bestehend aus zwei Unterschritten von 40° und 80°), wobei die Rotationsgeschwindigkeit von der ATP-Konzentration abhängt. Das Dimer ermöglicht darüber hinaus auch die gezielte Manipulation des Motors. Durch Anlegen eines externen Drehmoments, das entgegen der Rotationsrichtung wirkt, kann beispielsweise das Drehmoment des Schaftes bestimmt werden oder aber die Drehrichtung und dadurch die Hydrolyse in eine Synthese umgekehrt werden [7].

Das Experiment zur F_1 -ATPase zeigt beispielhaft, dass kleine Systeme oft schon durch ihre natürliche Umgebung, spätestens aber durch eine externe Manipulation aus dem TGG in ein Nichtgleichgewicht (NGG) getrieben werden. Im Gegensatz zur Gibbs-Boltzmann-Statistik, die eine vollständige Beschreibung von Gleichgewichtssystemen ermöglicht, mangelt es bislang an einer umfassenden Theorie für Nichtgleichgewichtssysteme [8]. Parallel zu der aufkommenden Vielzahl an bahnbrechenden Experimenten [9] wurden deshalb in den letzten zwei Jahrzehnten vermehrt Anstrengungen unternommen, einen beschreibenden Formalismus für getriebene kleine Systeme zu entwickeln. Als besonders vielversprechender Anwärtler gilt dabei die stochastische Energetik [10] oder vielmehr die *stochastische Thermodynamik* [11, 12]. Innerhalb dieser werden Notationen wie die innere Energie, Arbeit und Wärme aufgrund der omnipräsenten Fluktuationen zu stochastischen Größen [13, 14]. Obwohl nun durch eine Verteilung mit endlicher Breite beschrieben, erfüllen sie äquivalent zur klassischen Thermodynamik den ersten Hauptsatz [15]. Auch die Entropie, vor-

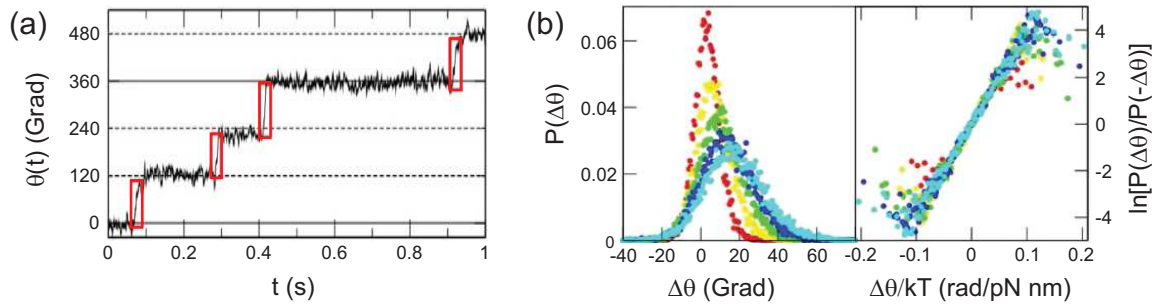


Abbildung 1.2: (a) Winkel-Trajektorie θ des an die F_1 -ATPase angehefteten kolloidalen Dimers. (b) Links: Verteilung der Winkeldifferenz $\Delta\theta$ für unterschiedliche Zeiten (von rot zu türkis nimmt die Zeit zu). Die Trajektorienabschnitte zur Bildung der Winkeldifferenz stammen aus den roten Kästchen von (a). Rechts: Zu den Verteilungen zugehörige Symmetriefunktionen des FT. Die Steigungen der Geraden ermöglichen die Berechnung des Drehmoments. Es ist von der Größe 30 pN nm. Aus [26], abgeändert.

mals von Boltzmann als Maß für die Größe des zugänglichen Phasenraums eines im TGG verweilenden oder in ein NGG getriebenen Systems definiert [16], kann in diesen Formalismus schlüssig eingebettet werden [17]. Als stochastische Größe kann sie negative und positive Werte annehmen [18], erfüllt im Mittel aber immer den zweiten Hauptsatz².

Eine spezielle Klasse von Nichtgleichgewichtssystemen bilden die zeitlich stationären. Systeme dieser Klasse zeichnen sich dadurch aus, dass sie trotz einer permanenten Wärmedissipation in das umgebende Wärmebad eine zeitlich stationäre Verteilung besitzen. Für diese Klasse weist die stochastische Thermodynamik über das Konzept der stochastischen Entropie zwei besonders starke Gesetzmäßigkeiten aus [20]. Zum einen das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) [21], welches die Antwort eines Systems auf eine externe Störung charakterisiert und beispielsweise die Bestimmung der Mobilität eines Teilchens über dessen Diffusionskoeffizienten ermöglicht [22]. Und zum anderen das Fluktuationstheorem (FT), nach welchem Entropie vernichtende Ereignisse gegenüber Entropie erzeugenden exponentiell unterdrückt sind. Abgewandelte Formen davon, allen voran die Jarzynski- [23] und Crooks-Relation [24], wurden bereits früher formuliert und zur Rekonstruktion der Freien Energie-Landschaft der Ribonukleinsäure verwendet [6, 25]. In neueren Studien wurde mithilfe des FT das Drehmoment der F_1 -ATPase vermessen [26]. Dafür wurde über den zeitlichen Verlauf des Rotationswinkels des kolloidalen Dimers die Verteilung der Winkeldifferenz für

²„Boltzmann betonte [...] in seinen Arbeiten immer wieder, dass der zweite Hauptsatz ein Wahrscheinlichkeitssatz ist: Eine Abnahme der Entropie ist möglich, aber für Systeme sehr vieler Teilchen sehr unwahrscheinlich [...]. Für kleinere Teilchenzahlen sind Schwankungen beobachtbar, und Boltzmann erwähnte bereits 1896, dass sie die Brownschen Bewegung erklären. Er führte diese Idee jedoch nie quantitativ durch; dies tat erst Einstein im Jahr 1905.“ Aus [19].

1 Einleitung

unterschiedliche Zeiten bestimmt, s. Abb. 1.2: (a) und (b). Die Verteilungen erfüllen eine vereinfachte Form des FT aus dessen Steigung das Drehmoment berechnet werden kann.

All diese Studien verdeutlichen in überzeugender Weise die Stärke der stochastischen Thermodynamik bei der Beschreibung kleiner Systeme. Im Zuge der Auseinandersetzung mit dieser bilden kollektive Teilchen den Mittelpunkt dieser Arbeit. Im Sinne eines reduktionistischen Ansatzes eignen sie sich im Besonderen, um die Eigenschaften kleiner Systeme zu studieren, gegebene Gesetzmäßigkeiten zu überprüfen und neue Denkanstöße zu liefern.

In **Kapitel 2** wird ein kurzer Überblick über die theoretischen Grundlagen von getriebenen kollektiven Systemen gegeben. Ausgehend von der Langevin-Gleichung werden wir uns mit der Smoluchowski-Gleichung und den Konzepten der stochastischen Dynamik vertraut machen. Daran anknüpfend wird das Gebäude der stochastischen Thermodynamik aufgebaut. Im Zentrum steht dabei die axiomatische Einführung der Größen Energie, Arbeit und Wärme sowie die Definition der Entropie, verbunden mit der Formulierung des zweiten Hauptsatzes. Nach der Charakterisierung des stationären Nichtgleichgewichts (SNGG) folgt die Formulierung des FT. Zuerst im Allgemeinen, danach für die Entropie im Speziellen. Das Kapitel endet mit einem Abriss über wegweisende Experimente der vergangenen zwei Jahrzehnte.

Die Experimente widmen sich zwei Systemen. Mit den experimentellen Methoden zur Realisierung des bereits etablierten Einring-Systems befassen wir uns in **Kapitel 3**. Dieses einfachste aller SNGG besteht aus einem kollektiven Teilchen, das mithilfe einer rotierenden optischen Pinzette entlang eines Rings getrieben wird. Eine mit der Umlauffrequenz synchronisierte Modulation der Laserintensität erlaubt zusätzlich ein periodisches Potential zu erzeugen. In Kombination bewegt sich das Teilchen längs eines eindimensionalen, gekippten periodischen Potentials, korrespondierend mit einem eindimensionalen SNGG. Die entscheidenden Systemparameter, nämlich die treibende Kraft, Potentialamplitude und -phase, lassen sich wohldefiniert über die Wahl der Laserintensität, Modulationsamplitude und -phase einstellen. Da die Fluktuationen des Teilchens mittels digitaler Videomikroskopie mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung verfolgt werden können, ist dessen komplette Phasenraumtrajektorie zugänglich. Dies befähigt uns dazu, die stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung und den stationären Wahrscheinlichkeitsstrom zu bestimmen und darüber das gekippte periodische Potential zu rekonstruieren.

Den Übergang eines Systems zurück in einen stationären Zustand nach einer Störung bezeichnet man als Relaxation. Endet die Relaxation im TGG, dann ist die charakteristische Zeitspanne oder Relaxationszeit des Prozesses unabhängig von den Anfangsbedingungen. Ob diese Universalität auch für SNGG gültig ist und inwieweit sich deren Relaxation von der in das TGG unterscheidet, werden wir in **Kapitel 4** untersuchen. Dazu werden innerhalb des Einring-Systems die treibende Kraft und

die Potentialphase gleichzeitig nach einem stufenförmigen Protokoll gestört. Mehrere hundert Wiederholungen des Protokolls erlauben es, den Übergang zwischen zwei SNGG zu beobachten. Eine qualitative Analyse der Relaxation erfolgt über den zeitlichen Verlauf der Verteilung nach der Störung. Die mittlere Teilchengeschwindigkeit bietet die Möglichkeit zur quantitativen Analyse, sodass die Relaxationszeit berechnet werden kann. Die Frage ob diese auch für SNGG unabhängig von den Anfangsbedingungen ist, soll durch unterschiedliche Höhen des Stufenprotokolls beantwortet werden. Der Umstand, dass die Systemparameter nur über einen begrenzten Bereich variiert werden können, erfordert parallel die numerische Auswertung der zugehörigen Smoluchowski-Gleichung. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der treibenden Kraft und der Potentialamplitude systematisch aufzuzeigen. Dabei wird außerdem dargelegt, dass Aussagen über den Verlauf der Relaxation gemacht werden können, ohne diese jemals direkt beobachtet zu haben.

Das FDT bildet eine Brücke zwischen der Nichtgleichgewichts- und Gleichgewichtstatistik. Zweifellos am bekanntesten ist die Stokes-Einstein-Relation, welche als zeitintegrierte Variante die Mobilität eines Teilchens mit dessen Diffusionskoeffizienten verknüpft. Ihre Verallgemeinerung auf SNGG erfolgte im Formalismus der stochastischen Thermodynamik [27] und wurde für das Einring-System bereits experimentell bestätigt [22]. In weiterführenden theoretischen Arbeiten konnte das FDT in seiner allgemeinsten Form über das Konzept der stochastischen Entropie elegant auf SNGG erweitert werden [21]. Zeitaufgelöste Studien dessen scheiterten bislang an den ungemein kleinen zu messenden Observablen. Nach der Vorstellung dieser und einer anderen verallgemeinerten Variante zu Beginn von **Kapitel 5** werden diese für das Einring-System getestet. Hierfür wird nach einem stufenförmigen Protokoll die treibende Kraft gestört und die Antwortfunktion einer systembeschreibenden Observablen über mehrere tausend Wiederholungen des Protokolls ermittelt. Anschließend erfolgt der Vergleich mit den Korrelationsfunktionen der beiden verallgemeinerten Varianten des FDT. Obwohl beide Varianten von einem theoretischen Standpunkt aus äquivalent sind, gilt es im weiteren Verlauf zu überprüfen, ob unter einem experimentellen Blickwinkel eine der beiden Variante ausgezeichnet ist.

Das Einring-System der vorherigen drei Kapiteln ermöglicht die Untersuchung des einfachsten aller kolloidaler Systeme im SNGG. Im Kontext eines reduktionistischen Ansatzes für das Studium kleiner Systeme ist das darauf aufbauende Zweiring-System die naheliegende und konsequente Erweiterung. Bei diesem handelt es sich um zwei entlang zweier Ringe getriebene kolloidale Teilchen, die durch eine wohldefinierte Wechselwirkung gekoppelt sind. Unsere Aufmerksamkeit wendet sich in den folgenden drei Kapiteln diesem System zu. Zunächst werden wir in **Kapitel 6** die nötigen Erweiterungen der experimentellen Methoden besprechen. Vertieft wird dabei auf die Kopplung paramagnetischer kolloidaler Teilchen eingegangen. Die Kopplung wird über ein externes Magnetfeld erzeugt, das in den Teilchen magnetische Momente induziert, welche dann über ein repulsives Dipol-Dipol-Potential in Wechselwirkung treten. Im Vordergrund steht dabei die Erzeugung und Eichung des Magnetfeldes, sowie die

1 Einleitung

Charakterisierung der paramagnetischen Teilchen und der induzierten Kopplung. Aber auch die Relevanz unwillkürlich auftretender Wechselwirkungen, wie die hydrodynamische Kopplung und das optical binding, soll für die Dynamik des Zweiring-Systems diskutiert werden. Wegen der Vielzahl an Systemparametern existiert eine Vielzahl an unterschiedlichen Bewegungsmodi. Auf diese wird am Ende des Kapitels detailliert eingegangen.

Ein Problem kleiner Systeme ist, dass mit einer steigenden Anzahl an Freiheitsgraden auch ihre Komplexität zunimmt. Um ein System als großes Ganzes verstehen zu können, muss die Dynamik von jedem seiner Freiheitsgrade bekannt sein. Vor allem in komplexen biologischen Systemen kann zumeist aber ein großer Teil der Freiheitsgrade nicht beobachtet werden und die Beschreibung der Systeme muss auf einer vergrößerten Ebene erfolgen. Dies zeigt sich schon in den bereits vorgestellten Experimenten zur F_1 -ATPase. Schließlich wird nicht der Motor selbst, sondern das mit ihm verbundene kolloidale Dimer observiert. Das eigentliche System wird demnach nach dem Schema Motor+Polymer+Dimer \rightarrow Dimer vergrößert. Da der Formalismus der stochastischen Thermodynamik trotzdem Anwendung findet, ist es wichtig zu verstehen, wie sich solch eine Vergrößerung auswirkt. Die Gültigkeit des FT erfordert *inter alia* die Beobachtung aller Freiheitsgrade. In **Kapitel 7** werden wir den Einfluss von nicht beobachteten Freiheitsgraden auf das FT für das Zweiring-System überprüfen. Dabei steht die Frage im Mittelpunkt, ob an die Stelle des ordentlichen FT ein effektives tritt oder ob sogar jegliche Gesetzmäßigkeit verloren geht. Des Weiteren werden wir auf das Phänomen der erhöhten Diffusion eingehen. Sowohl theoretische als auch experimentelle Studien belegen, dass der Diffusionskoeffizient eines SNGG als Funktion der treibenden Kraft seinen Gleichgewichtswert um mehr als eine Größenordnung übersteigen kann. Die Antwort auf die Frage, ob dieses Phänomen auch durch eine Kopplung induziert werden kann, markiert das Ende des Kapitels.

Das Phänomen der Dissipation trennt das NGG vom TGG. Im Gegensatz zu makroskopischen Systemen, bei denen die produzierte Wärme entweder über kalometrische Messungen oder unmittelbar über die angelegten Kräfte bestimmt werden kann, ist dies in kolloidalen Systemen nicht möglich. Im Rahmen einer neuen Arbeit wurde eine Relation gefunden, welche die mittlere Wärmeproduktionsrate als Verletzung der Gleichgewichtsform des FDT identifiziert [28]. In beeindruckender Art und Weise kam sie bereits bei Bestimmung der Energiebilanz der F_1 -ATPase zur Anwendung [29]. Die große Schwäche dieser Methode ist allerdings, dass sie invasiv erfolgt. Das System muss gestört werden, um die Verletzung der Gleichgewichtsform des FDT zu messen. Insbesondere in den Studien zur F_1 -ATPase offenbarte sich die große experimentelle Herausforderung dieses Verfahrens. Im letzten Teil dieser Arbeit, **Kapitel 8**, wird deshalb eine einfache konditionale Mittelungs-Methode entwickelt, die es ermöglicht, die produzierte Wärme aus den Teilchen-Trajektorien eines kolloidalen Systems nicht-invasiv zu rekonstruieren. Anhand der Simulation der stochastischen Dynamik des Zweiring-Systems wird die Methode überprüft. Schließlich werden experimentell gewonnene Teilchen-Trajektorien des Zweiring-Systems verwendet, um den Einfluss der

Kopplung auf die mittlere Wärmeproduktionsrate darzulegen.

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- “Relaxation of a colloidal particle into a nonequilibrium steady state”
V. Blickle, J. Mehl, and C. Bechinger, Phys. Rev. E **79**, 060104(R) (2009).
- “Experimental accessibility of generalized fluctuation-dissipation relations for nonequilibrium steady states”
J. Mehl, V. Blickle, U. Seifert, and C. Bechinger, Phys. Rev. E **82**, 032401 (2010).
- “Role of hidden slow degrees of freedom in the fluctuation theorem”
J. Mehl, B. Lander, C. Bechinger, V. Blickle, and U. Seifert, Phys. Rev. Lett. **108**, 220601 (2012).
- “Noninvasive measurement of dissipation in colloidal systems”
B. Lander, J. Mehl, V. Blickle, C. Bechinger, and U. Seifert, Phys. Rev. E **86**, 030401(R) (2012).

2 Theorie und experimentelle Perspektiven

Kolloidale Systeme zeichnen sich unter anderem dadurch aus, dass ihr Dispersionsmedium als kontinuierliches Wärmebad mit wohldefinierter Temperatur T behandelt werden kann. Da es sich bei ihnen typischerweise um mesoskopische Systeme handelt und sie somit eine geringe Anzahl an inneren Freiheitsgraden aufweisen, wird ihr Verhalten aufgrund der Kopplung an das Wärmebad von thermischen Fluktuationen dominiert. Zustandsgrößen wie die innere Energie, Arbeit oder Wärme bekommen dann einen stochastischen Charakter. Solange das kolloidale System aber im thermodynamischen Gleichgewicht verweilt, ist sein Zustand durch die Gibbs-Boltzmann-Statistik gegeben. Wird das System ins Nichtgleichgewicht getrieben, liegt der entscheidende Unterschied gegenüber einem System im thermodynamischen Gleichgewicht nun in dessen dynamischer Entwicklung. Für solche Systeme ist die Gibbs-Boltzmann-Statistik inadäquat und eine einheitliche Beschreibung dieser Nichtgleichgewichtssysteme steht immer noch aus. Jedoch kann die stochastische Dynamik und Thermodynamik einen konzeptionellen Rahmen hierfür bilden.

Dieses Kapitel soll und kann lediglich einen Überblick über die Konzepte der stochastischen Dynamik und Thermodynamik geben, wobei die für diese Arbeit relevanten Punkte im Vordergrund stehen. Als weiterführende Literatur sei neben [1] und [9] vor allem auf [20] und [8] verwiesen.

2.1 Stochastische Dynamik

2.1.1 Phasenraum

Im Folgenden bestehe ein kolloidales System aus n Teilchen gleicher Masse m . Jedem Teilchen werden zwei kontinuierliche, dreidimensionale Freiheitsgrade zugeordnet: der Ort $\mathbf{r}_i(t)$ und der Impuls $\mathbf{p}_i(t)$ mit Teilchenindex $i = 1, \dots, n$. Diese spannen den Phasenraum Γ auf, in dem jeder Punkt einem Mikrozustand $\{x, x_p\} \equiv \{\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}\}$ entspricht, welcher eindeutig die makroskopischen Zustandsgrößen des Systems festlegt [30]. Entwickelt sich das System stochastisch dynamisch, dann kommt es allen zugänglichen Mikrozuständen beliebig nahe. Die Menge aller Punkte

$$X \equiv \{\{x(t), x_p(t)\} : 0 \leq t \leq \tau\},$$

die es dann in der Zeit τ durchläuft, heißt Phasenraumkurve oder Trajektorie.

2.1.2 Langevin-Gleichung

Eine heuristische Möglichkeit, die stochastisch dynamische Entwicklung der Teilchenfreiheitsgrade zu beschreiben, ist die Langevin-Gleichung [31]. Den Newtonschen Gesetzen nach sind die zeitlichen Änderungen der Orte und Impulse durch

$$\dot{r}_i = \mathbf{p}_i/m, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i^{\text{ges}} \quad (2.1)$$

gegeben¹, wobei $\mathbf{F}_i^{\text{ges}}(x, t)$ die auf ein Teilchen wirkende Gesamtkraft ist. Sie setzt sich aus direkten und indirekten Kräften zusammen.

Die direkte Komponente kann aus einer nicht-konservativen Kraft $\mathbf{f}_i(x, t)$ und einer Potentialkraft $-\nabla_i U(x)$ bestehen, $\mathbf{F}_i = \mathbf{f}_i - \nabla_i U$. Dabei lässt sich das Potential U immer in einen internen Anteil, hervorgerufen durch Interaktion der Teilchen untereinander, und einen externen Anteil zerlegen. Die indirekte Komponente begründet sich in der Kopplung der Teilchen an das Wärmebad. Aufgrund der molekularen Bewegung stoßen Wärmebadmoleküle mit den Teilchen. Diese Stöße führen zur Brownschen Bewegung, welche durch die stochastische Kraft $\boldsymbol{\xi}_i(t)$ modelliert wird. Für diese fordern wir einen verschwindenden Mittelwert sowie zeitlich kurzreichweitige Korrelationen,

$$\langle \boldsymbol{\xi}_i(t) \rangle = 0, \quad \langle \boldsymbol{\xi}_i(t) \boldsymbol{\xi}_j^T(\tau) \rangle = 2g_0 \delta_{ij} \delta(t - \tau). \quad (2.2)$$

Die zunächst unbekanntenen Amplituden g_0 charakterisieren die Stärke der stochastischen Kraft.

Allerdings kommt es auch aufgrund der Bewegung der Teilchen selbst zu stochastischen Stößen mit den Wärmebadmolekülen. Diese bedingen eine resistive oder hydrodynamische Kraft $\mathbf{h}_i(x, t)$, welche die Bewegung der Teilchen hemmt.

Hydrodynamische Zeitskala und Kraft

Die Bewegung eines Teilchens führt zu einem Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{u}(x, t)$, welches durch das Bad propagiert und an die anderen Teilchen koppelt, s. Abb. 2.1.

Für ein inkompressibles Wärmebad sind die Grundgleichungen von \mathbf{u} die Kontinuitätsgleichung und die Navier-Stokes-Gleichung

$$\rho (\partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u}$$

mit dem Druck p und der Viskosität η des Wärmebads [34]. Welche Terme in der Navier-Stokes-Gleichung dominierend sind und damit die Form von \mathbf{u} festlegen, lässt sich über die Reynolds- und Strouhal-Zahl,

$$Re \equiv \rho u_0 l_0 / \eta, \quad St \equiv l_0 / (u_0 t_0),$$

¹In den Newtonschen Gesetzen muss die reale Masse m der Teilchen um die virtuelle Masse M erweitert werden, $m \rightarrow m + M$. Diese berücksichtigt die Arbeit die aufzubringen ist, um das Teilchen umgebende Dispersionsmedium mitzubeschleunigen. Für ein Teilchen mit Volumen $V = 4/3\pi(d/2)^3$ ergibt sich $M = \rho V/2$ [32], worin ρ die Massendichte des Dispersionsmediums ist.

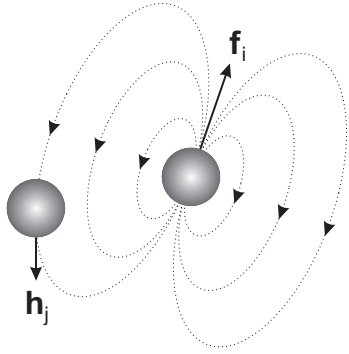


Abbildung 2.1: Die Bewegung des i ten (rechten) Teilchens führt zu stochastischen Stößen mit den Wärmebadmolekülen, wodurch ein dipolartiges Geschwindigkeitsfeld entsteht. Dieses koppelt an das j te (linke) Teilchen [33].

abschätzen. Sie messen Länge, Zeit und Geschwindigkeit in systeminternen Einheiten, l_0 , t_0 und u_0 , und überführen die Navier-Stokes-Gleichung in ihre dimensionslose Form [35]

$$Re (St \partial_{\hat{t}} + \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\nabla}) \hat{\mathbf{u}} = -\hat{\nabla} \hat{p} + \hat{\nabla}^2 \hat{\mathbf{u}}.$$

Für kolloidale Systeme gelten die Grenzfälle: $Re \rightarrow 0$ sowie $Re St = \mathcal{O}(1)$ [36]. Damit sind alle Terme außer dem nichtlinearen von der Ordnung $\mathcal{O}(1)$. Der nichtlineare Term, welcher das Turbulenzverhalten festlegt, ist um die Ordnung $\mathcal{O}(Re)$ kleiner und somit vernachlässigbar. Die Navier-Stokes-Gleichung geht damit in die transiente Stokes-Gleichung über, $Re St \partial_{\hat{t}} \hat{\mathbf{u}} = -\hat{\nabla} \hat{p} + \hat{\nabla}^2 \hat{\mathbf{u}}$, welche ausschließlich laminare Geschwindigkeitsfelder als Lösungen zulässt.

Generell kann der Zeitableitungsterm in der transienten Stokes-Gleichung nicht wegdiskutiert werden. Allerdings können wir abschätzen, auf welcher Zeitskala er relevant ist. Unter Vernachlässigung des Druckgradienten ist für ein bewegtes Teilchen eine Scherwelle eine approximierete Lösung. Eine typische Distanz, auf der hydrodynamische Interaktionen auftreten, ist der Teilchendurchmesser d . Die Scherwelle überquert diesen auf der hydrodynamischen Zeitskala $\tau_H = \rho d^2 / (4\eta)$ [37]. Für Zeiten oberhalb dieser spielt der Zeitableitungsterm keine Rolle, was die lineare Stokes-Gleichung

$$0 = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u}$$

nach sich zieht. Alle Lösungen sind dann stationär und die Kopplung von $\mathbf{u}(x)$ an die anderen Teilchen kann als instantan in der Zeit angenommen werden. Die induzierte hydrodynamische Kraft ist demnach eine lineare Funktion der momentanen Teilchenimpulse,

$$\mathbf{h}_i = -\mu_{ij}^{-1}(\mathbf{p}_j/m), \quad (2.3)$$

welche aufgrund der Reibung (Stöße) entgegen der Bewegungsrichtung wirken muss².

Die proportionale Zuordnung in der hydrodynamischen Kraft erfolgt über die symmetrischen Mobilitätsmatrizen $\mu_{ij}(x)$. Diese sind positiv definit und invertierbar,

$$\mathbf{r}_i \cdot \mu_{ij} \mathbf{r}_j \geq 0, \quad \mu_{ij}^{-1} \mu_{jk} = \delta_{ik}.$$

²Es gilt die Einsteinsche Summenkonvention, nach der über doppelt auftretende, freie Indizes summiert wird.

Für große Abstände zwischen den Teilchen, kann die hydrodynamische Kopplung vernachlässigt werden. Die Mobilitätsmatrizen reduzieren sich dann auf $\mu_{ij} = \mu_0 \delta_{ij}$ mit der Mobilität $\mu_0^{-1} = 3\pi\eta d$ eines Teilchens [38]. Solange nicht anders erwähnt, vernachlässigen wir ab jetzt die hydrodynamische Kopplung, sodass $\mu_{ij} \rightarrow \mu_0 \delta_{ij}$ gilt.

Überdämpfte Langevin-Gleichung

Die Newtonschen Gesetze (2.1) mit der Gesamtkraft $\mathbf{F}_i^{\text{ges}} = \mathbf{F}_i + \mathbf{h}_i + \boldsymbol{\xi}_i$ werden als gekoppelte Langevin-Gleichungen bezeichnet. Aufgrund der kurzreichweitigen Korrelationen (2.2) beschreiben sie einen Markovprozess, der die Eigenschaft besitzt, dass sein zukünftiger Zustand nur vom aktuellen und nicht vom vergangenen Zustand abhängt. Für eine Vielzahl kolloidaler Systeme ist dieser Prozess ein gutes Modell.

Im Experiment bestimmt die zugängliche Zeitskala τ_E das Intervall, über welches die zeitlichen Änderungen der Teilchenfreiheitsgrade gemittelt werden. Der Vergleich von τ_E mit der intrinsischen Zeitskala des Systems legt die beobachtbare Dynamik, d.h. die konkrete Form der gekoppelten Langevin-Gleichungen fest. Wir reskalieren Zeit und Ort bezüglich der experimentell zugänglichen Skalen,

$$\hat{t} \equiv t/\tau_E, \quad \hat{r} \equiv r/l_E,$$

und transformieren, unter Ausnutzung der Gl. (2.3), die gekoppelten Langevin-Gleichungen in

$$\dot{\hat{r}}_i = \hat{\mathbf{p}}_i/m, \quad (m\mu_0/\tau_E) \dot{\hat{\mathbf{p}}}_j = \hat{\mathbf{F}}_j - \hat{\mathbf{p}}_j + \hat{\boldsymbol{\xi}}_j. \quad (2.4)$$

Letzterer entnehmen wir unmittelbar, dass für die zeitlichen Änderungen der Impulse die Fokker-Planck-Zeitskala $\tau_{\text{FP}} \equiv m\mu_0$ entscheidend ist. Im Fall $\tau_{\text{FP}} \ll \tau_E$ können diese vernachlässigt werden. Die Dynamik des Systems ist überdämpft, d.h. ohne Kraft gibt es auch keine Bewegung.

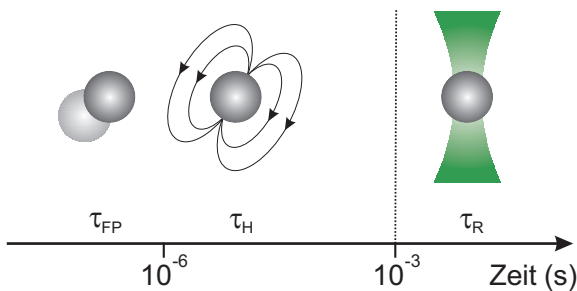


Abbildung 2.2: Charakteristische Zeitskalen eines optisch gefangenen Teilchens [39]. Unterhalb von τ_{FP} bzw. τ_H ist dessen Bewegung ballistisch bzw. hydrodynamische Kopplung zeitabhängig. Die experimentelle Zeitskala (gestrichelte Linie) liegt über diesen, aber unter der Relaxationszeit τ_R des Teilchens in einer optischen Pinzette.

Für eine Abschätzung der Skalen berechnen wir mit der virtuellen Masse eines Teilchens $\tau_{\text{FP}} = (\rho_T + \rho)d^2/(18\eta)$; ρ_T ist die Massendichte des Teilchens. Für ein in Wasser suspendiertes Silika-Teilchen mit Durchmesser $d = 2 \mu\text{m}$ ergibt sich $\tau_{\text{FP}} = 0.7 \mu\text{s}$

sowie $\tau_H = 1.0 \mu\text{s}$. Beide liegen weit unterhalb der in dieser Arbeit experimentell maximal zugänglichen Zeitskala von $\tau_E = 10 \text{ ms}$, weswegen wir ab jetzt die Annahmen einer instantanen Kopplung sowie einer überdämpften Dynamik treffen, s. Abb. 2.2.

Unter Vernachlässigung der zeitlichen Änderung der Impulse entkoppeln die Langevin-Gleichungen (2.4) in die überdämpfte Langevin-Gleichung

$$\dot{r}_i = \mu_0 F_i + \zeta_i \quad (2.5)$$

mit den stochastischen Geschwindigkeiten $\zeta_i \equiv \mu_0 \xi_i$. Weiterhin sind die Korrelationen zeitlich kurzreichweitig,

$$\langle \zeta_i(t) \zeta_j^\top(\tau) \rangle = 2 g_0 \mu_0^2 \delta(t - \tau), \quad (2.6)$$

allerdings mit neuen Amplituden.

Im Fall einer überdämpften Dynamik vermindert sich der Phasenraum Γ . Ein Mikrozustand $x \equiv \{r_i\}$ ist dann alleine durch die Menge der Teilchenorte gegeben, sodass

$$X = \{x(t) : 0 \leq t \leq \tau\}$$

die Trajektorie ist.

2.1.3 Smoluchowski-Gleichung

Generell durchlaufen makroskopisch identisch präparierte Systeme verschiedene Mikrozustände. Deswegen kann im Allgemeinen nicht, wie bei der überdämpften Langevin-Gleichung, die Entwicklung eines einzelnen Systems, sondern nur die Entwicklung eines Ensembles von Kopien des Systems analysiert werden. Die Verteilung $p(x, t)$ gibt dann die Wahrscheinlichkeit an, eine Kopie zur Zeit t in der Umgebung von x vorzufinden. Sie ist stets positiv und normiert [30]. Nach [8] kann die zeitliche Entwicklung der Verteilung über die Identität

$$p(x, t) = \int dx' P(x, t|x', t') p(x', t') \quad (2.7)$$

bestimmt werden. Die bedingte Verteilung P gibt die Wahrscheinlichkeit an, eine Kopie, gestartet zur Zeit t' in x' , nach der Zeit t bei x vorzufinden und ist definiert über

$$P(x, t|x', t') \equiv \langle \delta(x - x(t)) \rangle |_{x'}$$

Die Mittelung erfolgt dabei über alle in x' gestarteten Trajektorien. Entwickeln wir P in einer Taylor-Reihe um x' , erhalten wir in zweiter Ordnung

$$P(x, t|x', t') = \delta(x - x') - t [m_i \cdot \nabla_i \delta(x - x') + D_{ij} \nabla_i \nabla_j^\top \delta(x - x')]$$

mit den Momenten,

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_i(x) &\equiv \langle [r_i(t) - r_i(t')] \rangle / t, \\ D_{ij}(x) &\equiv \langle [r_i(t) - r_i(t')] [r_j(t) - r_j(t')]^T \rangle / 2t. \end{aligned}$$

Anhand der überdämpften Langevin-Gleichung (2.5) können diese identifiziert werden [8, 40, 41],

$$\mathbf{m}_i = \mu_0 \mathbf{F}_i, \quad D_{ij} = g_0 \mu_0^2 \delta_{ij}. \quad (2.8)$$

Das erste Moment beschreibt die deterministische Drift, das zweite Moment die Diffusion des Systems.

Setzen wir die Taylor-Entwicklung von P mit den Momenten (2.8) in die Identität (2.7) ein und bilden die Zeitableitung, dann erhalten wir die Smoluchowski-Gleichung

$$\partial_t p = -\nabla_i \cdot \mathbf{j}_i. \quad (2.9)$$

Als Kontinuitätsgleichung verknüpft sie die Divergenz des Wahrscheinlichkeitsstroms $\mathbf{j}_i(x, t) \equiv \mu_0 \mathbf{F}_i(x, t) p(x, t) - g_0 \mu_0^2 \nabla_i p(x, t)$ mit der lokalen Änderung der Erhaltungsgröße p [8, 42, 43]. Für verschwindende nicht-konservative Kräfte und zeitunabhängige Potentiale äquilibriert das System und wir wissen, dass \mathbf{j}_i null werden und die Verteilung der Gibbs-Boltzmann-Statistik $p^{\text{eq}}(x) = e^{-U(x)/T} / \mathcal{Z}$ mit Zustandsfunktion $\mathcal{Z} \equiv \int dx e^{-U(x)/T}$ und $k_B \equiv 1$ genügen muss [44]. Beides zusammen macht $g_0 = T \mu_0^{-1}$ erkenntlich und damit bleibt nach Gl. (2.8) die Stokes-Einstein-Relation [45],

$$D_0 = T \mu_0, \quad (2.10)$$

welche den Diffusionskoeffizienten D_0 mit der Mobilität μ_0 verknüpft. Die Stokes-Einstein-Relation zeigt in sehr allgemeiner Weise, dass die stochastischen und resistiven Kräfte denselben Ursprung besitzen, nämlich die Stöße der Teilchen mit den Wärmebadmolekülen, und verbindet somit die mikroskopischen mit den mesoskopischen Eigenschaften eines kolloidalen Systems [46]. Über den Strom

$$\mathbf{j}_i = \mu_0 (\mathbf{F}_i - T \nabla_i \ln p) p \equiv \boldsymbol{\nu}_i p \quad (2.11)$$

wird nun eine weitere Größe ersichtlich: die mittlere lokale Geschwindigkeit $\boldsymbol{\nu}_i(x, t)$ [47]. Sie ist die über alle Trajektorien, die zur Zeit t durch den Mikrozustand x gehen, gemittelte Teilchengeschwindigkeit, s. Abb. 2.3. Ihr Ensemble-Mittelwert definiert die mittlere Geschwindigkeit $\mathbf{v}_i(t) \equiv \langle \boldsymbol{\nu}_i(x, t) \rangle = \int dx \mathbf{j}_i(x, t)$.

2.2 Stochastische Thermodynamik

Basierend auf ihren drei Hauptsätzen beschreibt die klassische Thermodynamik die Änderung der makroskopischen Zustandsgrößen eines Systems im thermodynamischen

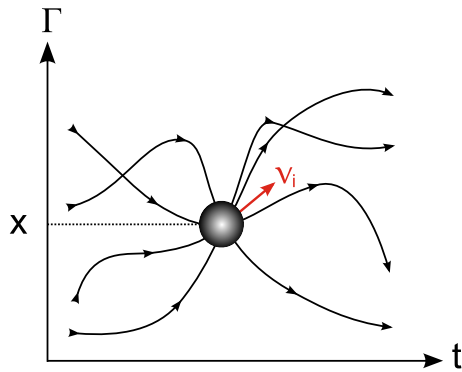


Abbildung 2.3: Die mittlere lokale Geschwindigkeit ν_i wird durch Mittelung über alle stochastischen Geschwindigkeiten der Trajektorien, die zur Zeit t durch den Mikrozustand x gehen, gewonnen [48].

Gleichgewicht (TGG). Beispielsweise bilanziert der 1. Hauptsatz die Änderung der inneren Energie als Summe aus geleisteter Arbeit und dissipierter Wärme.

Im Kontext einer phänomenologischen Theorie wandten Oono und Paniconi erstmals die Konzepte der klassischen Thermodynamik auf getriebene Systeme an [49]. Das Axiom, dass auch für mesoskopische, getriebene Systeme die Energiebilanz des 1. Hauptsatzes entlang einer einzelnen Trajektorie gültig bleibt, formulierte darauffolgend Sekimoto [13]. Über die überdämpfte Langevin-Gleichung indentifizierte er innere Energie, Arbeit und Wärme als stochastische Größen [14] und begründete damit die Theorie der stochastischen Energetik [10]. Die Erweiterung zu einer der klassischen Thermodynamik verwandten, *stochastischen Thermodynamik* [11] erfolgte letztlich mit der Definition der stochastischen Entropie eines mesoskopischen Systems [17] und der damit verbundenen Formulierung des 2. Hauptsatzes.

2.2.1 Arbeit und Wärme

Um Arbeit und Wärme entlang einer einzelnen Trajektorie exakt definieren zu können, beginnen wir mit zwei Axiomen [8]:

- (i) Arbeit an einem System leisten allein die externen Kräfte.
- (ii) Entlang einer einzelnen Trajektorie bleibt die Gesamtenergie erhalten.

Wirkt auf ein System die nicht-konservative Kraft \mathbf{f}_i und das über den Parameter λ kontrollierte externe Potential $U(x, \lambda)$, dann ist nach Axiom (i) die geleistete Arbeit über

$$\mathring{d}w \equiv \mathbf{f}_i \cdot d\mathbf{r}_i + \partial_\lambda U d\lambda \quad (2.12)$$

gegeben. Das unvollständige Differential $\mathring{d}w$ hängt vom zeitlichen Verlauf des Kontrollparameters und der Trajektorie ab.

Wir ziehen nun die Identität

$$\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i = (\mathbf{f}_i - \nabla_i U) \cdot d\mathbf{r}_i$$

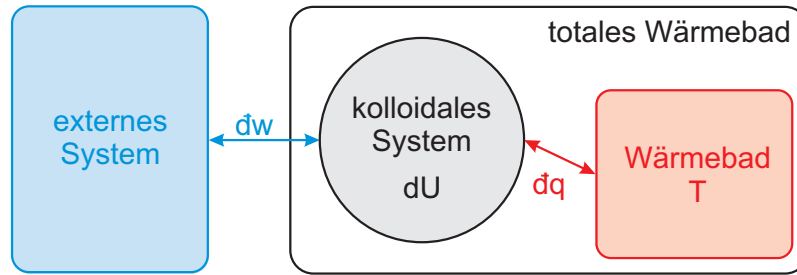


Abbildung 2.4: Energiebilanz eines kolloidalen Systems: Die innere Energie dU setzt sich aus der geleisteten Arbeit $\bar{d}w$ und der dissipierten Wärme $\bar{d}q$ zusammen. Im Formalismus der stochastischen Thermodynamik werden das kolloidale System und das Wärmebad zusätzlich in ein totales Wärmebad eingebettet.

heran und erweitern über die Definition der geleisteten Arbeit (2.12) in

$$\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i = \bar{d}w - (\nabla_i U \cdot d\mathbf{r}_i + \partial_\lambda U d\lambda) = \bar{d}w - dU.$$

Auf dem Niveau einer einzelnen Trajektorie entwickelt sich das System gemäß der überdämpften Langevin-Gleichung (2.5), beschrieben durch $\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i = \mu_{ij}^{-1}(\dot{r}_j - \zeta_j) \cdot d\mathbf{r}_i$. Nach Axiom (ii) bleibt aber die Energie entlang einer Trajektorie erhalten. Akzeptieren wir den 1. Hauptsatz, so muss

$$\bar{d}q \equiv \bar{d}w - dU = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i \quad (2.13)$$

die dissipierte Wärme sein, s. Abb 2.4. Ihr Vorzeichen ist Konvention. Es sei hier so gewählt, dass $\bar{d}q$ positiv (negativ) wird, wenn Energie in das (aus dem) Wärmebad fließt. Wirken keine direkten Kräfte auf das System, dann ist $\bar{d}q$ null.

2.2.2 Entropie

Der Anschluss der statistischen an die klassische Thermodynamik ist eng mit dem Begriff der Entropie verbunden. Für die kanonische Gesamtheit, respektive für Systeme die an ein Wärmebad gekoppelt sind, ist nach Gibbs die Entropie über den Ensemble-Mittelwert

$$S = - \int dx p(x) \ln p(x)$$

definiert [50]. Sie ist ein Maß für die Größe des zugänglichen Phasenraums und bleibt auch für Systeme bestehen, die sich fernab dem TGG befinden.

Kolloidale Systeme sind Repräsentanten der kanonischen Gesamtheit und da sich der 1. Hauptsatz entlang einer einzelnen Trajektorie formulieren lässt, ist es nur konsequent auch die Entropie entlang einer einzelnen Trajektorie auszulegen [17],

$$s^{\text{sys}}(t) \equiv - \ln p(x, t). \quad (2.14)$$

In dieser Definition der Systementropie ist die Verteilung p Lösung der Smoluchowski-Gleichung (2.9). Leiten wir s^{sys} nach t ab, erhalten wir die momentane Entropieproduktionsrate

$$\dot{s}^{\text{sys}} = \partial_\tau s^{\text{sys}} - \dot{r}_i \cdot \nabla_i \ln p.$$

Für den zweiten Term substituieren wir den Strom (2.11) und finden

$$\dot{s}^{\text{sys}} = \partial_t s^{\text{sys}} - \dot{r}_i \cdot (\mathbf{F}_i - \mu_0^{-1} \boldsymbol{\nu}_i) / T. \quad (2.15)$$

Nach Clausius können wir die dissipierte Wärme (2.13) mit der Änderung der Entropie des Wärmebads in Verbindung bringen [51], sodass $\dot{s}^{\text{bad}} \equiv \dot{q} / T = \dot{r}_i \cdot \mathbf{F}_i / T$. Hierbei muss die Annahmen erfüllt sein, dass das Wärmebad stets im TGG bleibt und damit die wohldefinierte Temperatur T behält.

Betten wir das System und das Wärmebad in ein totales Wärmebad ein, s. Abb. 2.4, können wir über die Gl. (2.10) und (2.15) die Rate der totalen Entropieproduktion

$$\dot{s}^{\text{tot}} \equiv \dot{s}^{\text{sys}} + \dot{s}^{\text{bad}} = \partial_t s^{\text{sys}} + \dot{r}_i \cdot \boldsymbol{\nu}_i / D_0 \quad (2.16)$$

eingeführen. Im TGG ist sie null, da $\partial_\tau s^{\text{sys}} = 0$ und $\boldsymbol{\nu}_i = 0$. Ansonsten beschreibt sie die aufzubringende Energie um ein System ins Nichtgleichgewicht (NGG) zu treiben und kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Oft wird letzteres als Verletzung des zweiten Hauptsatzes gedeutet [18].

2. Hauptsatz

Diese Deutung lässt sich widerlegen indem wir die im Mittel produzierte totale Entropie abschätzen. Da diese entlang einer einzelnen Trajektorie definiert ist, mitteln wir in zwei Schritten: Zuerst über alle Trajektorien, die zur Zeit t durch den Mikrozustand x laufen, s. Abb. 2.3, und anschließend über die Verteilung p (Ensemblemittelwert). Es bleibt

$$\langle \dot{s}^{\text{tot}} \rangle = \langle \dot{r}_i \cdot \boldsymbol{\nu}_i \rangle / D_0 = \langle \boldsymbol{\nu}_i \cdot \boldsymbol{\nu}_i \rangle / D_0 \geq 0. \quad (2.17)$$

Das Gleichheitszeichen hält alleine im Gleichgewicht. Im Mittel wächst damit die totale Entropie, wie auch in der klassischen Thermodynamik, für Systeme im NGG immer an [11, 52].

2.3 Stationäres Nichtgleichgewicht

Wirken nicht-konservative aber zeitunabhängige Kräfte $\mathbf{f}_i(x)$ auf ein System, dann wird dieses in ein stationäres Nichtgleichgewicht (SNGG) getrieben [20]. Solch ein System wird charakterisiert durch eine stationäre Verteilung $p^s(x)$, welche die nun stationäre Smoluchowski-Gleichung

$$0 = -\nabla_i \cdot \mathbf{j}_i^s \quad (2.18)$$

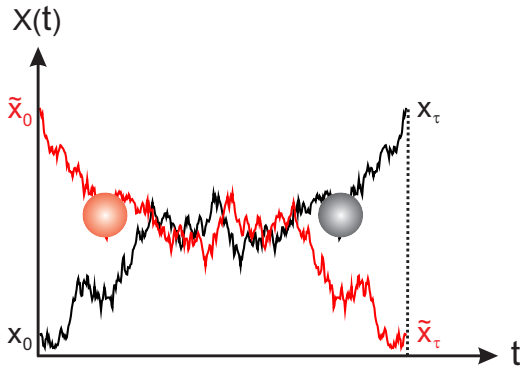


Abbildung 2.5: Vor- X und Rücktrajektorie \tilde{X} . Für die Start- und Endpunkte gelten die Beziehungen: $x_0 = \tilde{x}_\tau$ bzw. $x_\tau = \tilde{x}_0$. Inspiriert von [53].

mit stationärem Strom $\mathbf{j}_i^s = \mu_0 \mathbf{F}_i p^s - D_0 \nabla_i p^s \equiv \boldsymbol{\nu}_i^s p^s$ löst. Wir können diese auch als Operator-Gleichung $0 = L^s p^s$ mit Smoluchowski-Operator $L^s \equiv -\nabla_i \cdot (\mu_0 \mathbf{F}_i - D_0 \nabla_i)$ formulieren.

Der Strom bestimmt zwei Charakteristika eines SNGG: die ständige Wärmedissipation [49, 54] und die totale Entropieproduktion

$$\Delta s^{\text{tot}} \equiv \int_0^\tau dt s^{\text{tot}}(t) = \int_0^\tau dt \dot{r}_i(t) \cdot \boldsymbol{\nu}_i^s(x(t)) / D_0.$$

Für letztere kann eine besonders starke Gesetzmäßigkeit gewonnen werden [20].

2.4 Fluktuationstheoreme

Fluktuationstheoreme sind einige der wenigen bekannten Relationen, welche für alle SNGG gültig sind. Sie bringen die Wahrscheinlichkeiten von Entropie erzeugenden und vernichtenden Trajektorien zueinander in Beziehung und begrenzen damit deren Verteilungen.

Für ihre Herleitung, die sich stark an [8] orientiert, benötigen wir den Pfadintegral-Formalismus, welcher der Langevin- bzw. Smoluchowski-Gleichung gleichwertig ist [55, 56]. Sei $P[X]$ die Wahrscheinlichkeitsdichte einer Trajektorie X , dann ist das Pfadgewicht DX über die Norm

$$\int DX P[X] = 1$$

bestimmt.

2.4.1 Zeitumkehr

Nahezu alle Fluktuationstheoreme lassen sich über das Konzept der Zeitumkehr herleiten [57, 58]. Eine Rücktrajektorie \tilde{X} ist über die selbstinverse Abbildung

$$\tilde{X} \equiv \{x(\tau - t) : 0 \leq t \leq \tau\}$$

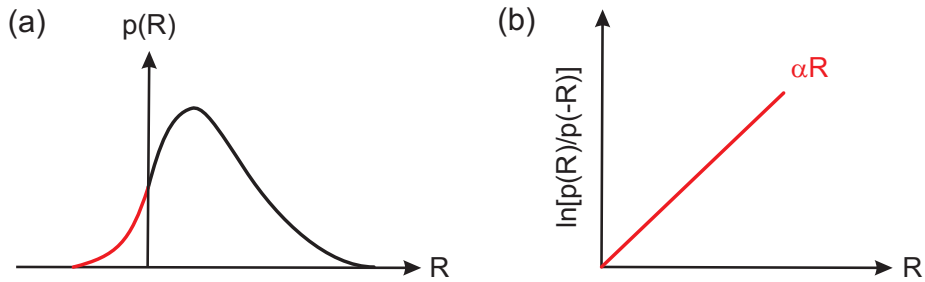


Abbildung 2.6: (a) In der Verteilung $p(R)$ sind negative Werte (—) gegenüber positiven Werten (—) exponentiell unterdrückt. (b) Gemäß dem Fluktuationstheorem ist der Logarithmus des Verteilungsverhältnisses $p(R)/p(-R)$ eine Geraden mit Steigung α gleich.

definiert, s. Abb.2.5.

Über das Verhältnis der beiden Wahrscheinlichkeitsdichten

$$\frac{P[X]}{P[\tilde{X}]} = e^{\alpha R[X]} \tag{2.19}$$

führen wir das schiefsymmetrische Funktional $R[X] = -R[\tilde{X}]$ mit $\alpha \in \mathbb{R}$ ein. Für eine beliebige Funktion $g(R)$ berechnen wir damit

$$\langle g(R) \rangle = \int DX g(R) P[X] = \int DX g(R) e^{\alpha R[X]} P[\tilde{X}]. \tag{2.20}$$

Die Eigenschaften von R und die Erhaltung von DX unter Zeitumkehr führen letztlich auf

$$\langle g(R) \rangle = \langle g(-R) e^{-\alpha R} \rangle .$$

Über diese allgemeine Gleichung lassen sich durch die Wahl von g zwei Klassen von Fluktuationstheoreme ableiten. Das integrierte Fluktuationstheorem

$$\langle e^{-\alpha R} \rangle = 1$$

für $g(R) = 1$ und das detaillierte Fluktuationstheorem

$$\frac{p(R)}{p(-R)} = e^{\alpha R}$$

für $g(R) = \delta(R - R[X])$. Das Fluktuationstheorem stellt eine starke Restriktion an die Verteilung dar, denn es unterdrückt negative Werte von R gegenüber positiven exponentiell, s. Abb. 2.6.

Detailliertes Gleichgewichtsprinzip

Bislang gibt das Funktional R nur das Verhältnis zweier Wahrscheinlichkeitsdichten wieder. Ihm kommt aber auch eine konkrete physikalische Bedeutung zu. Es ist bekannt, dass im Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeitsdichten einer Vor- und Rücktrajektorie gleich groß sind [59],

$$P^{\text{eq}}[X] = P^{\text{eq}}[\tilde{X}].$$

Nach Gl. (2.19) bedingt dies aber $R[X] = 0$. Für ein SNGG ist $R[X] \neq 0$ also ein Charakteristikum und es liegt nahe, dieses in Verbindung mit der Wärmeproduktion zu bringen [8].

Dissipation

Immer haben wir die Freiheit $P[X] = P[X|x'] p_0(x')$ in eine bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte zu zerlegen. Darin ist p_0 die Anfangsverteilung aller in x' gestarteten Trajektorien. Ebenso können wir für die Rücktrajektorien $P[\tilde{X}] = P[\tilde{X}|\tilde{x}'] p_1(\tilde{x}')$ mit einer anderen Anfangsverteilung $p_1(\tilde{x}')$ schreiben. Damit faktorisiert das Verhältnis (2.19) in

$$e^{\alpha R} = \frac{P[X|x'] p_0(x')}{P[\tilde{X}|\tilde{x}'] p_1(\tilde{x}')} . \quad (2.21)$$

Prinzipiell sind die beiden Anfangsverteilungen frei wählbar. Um aber der ersten Zeile in Gl. (2.20) die Bedeutung eines Mittelwerts zukommen zu lassen, sei p_0 verbindlich und nur p_1 beliebig.

Es lässt sich zeigen, dass für $x' = x_0$ und $\tilde{x}' = \tilde{x}_0$ der erste Quotient in Gl. (2.21) der Dissipation ins Wärmebad entspricht [60], $P[X|x_0]/P[\tilde{X}|\tilde{x}_0] = e^{\Delta S^{\text{bad}}}$. Damit schreiben wir für das Funktional

$$e^{\alpha R} = e^{\Delta S^{\text{bad}}} \frac{p_0(x_0)}{p_1(\tilde{x}_0)} \quad (2.22)$$

mit weiterhin beliebiger Anfangsverteilung p_1 . Damit sind praktisch beliebig viele Fluktuationstheorem konstruierbar. Sicherlich das bekannteste unter ihnen ist die Jarzynski-Relation (JR) $\langle e^{-W/T} \rangle = e^{-\Delta F/T}$, welche die Freie Energiedifferenz ΔF als GG-Größe mit der geleisteten Arbeit W als NGG-Größe verbindet [23].

2.4.2 Fluktuations-Theorem der totalen Entropieproduktion

Für ein SNGG, beschrieben durch die stationäre Smoluchowski-Gleichung (2.18), ist $p_0(x_0) = p^s(x_0)$. Wählen wir $p_1(\tilde{x}_0) = p^s(x_\tau)$, s. Abb. 2.5, dann folgt über die Definition der Systementropie (2.14) direkt

$$\frac{p^s(x_0)}{p^s(x_\tau)} = e^{\Delta S^{\text{sys}}}$$

und mit Gl. (2.22) erhalten wir die Beziehung $\alpha R = (\Delta s^{\text{sys}} + \Delta s^{\text{bad}})$. Für $\alpha = 1$ ist $R = \Delta s^{\text{tot}}$, woraus das Fluktuationstheorem

$$\frac{\rho(\Delta s^{\text{tot}})}{\rho(-\Delta s^{\text{tot}})} = e^{\Delta s^{\text{tot}}} \quad (2.23)$$

der totalen Entropieproduktion (FT) hervorgeht [17]. Das zugehörige integrierte FT $\langle e^{-\Delta s^{\text{tot}}} \rangle = 1$ kann anhand der Jensen-Ungleichung auch als erweiterter 2. Hauptsatz betrachtet werden, denn es gilt immer $\langle e^{\Delta s^{\text{tot}}} \rangle \geq e^{\langle \Delta s^{\text{tot}} \rangle}$ und folglich ist $\langle \Delta s^{\text{tot}} \rangle \geq 0$.

In abgewandelter Form wurde das FT (2.23) erstmals in numerischen Simulationen zweidimensionaler Flüssigkeiten unter Scherung beobachtet [61], worauf mehrere theoretische Arbeiten folgten [62–64]. In all diesen bezieht sich das FT aber auf die Entropieproduktion Δs^{bad} und hält ausschließlich asymptotisch im Limes langer Zeiten. Durch die Erweiterung auf die totale Entropieproduktion Δs^{tot} gilt das FT für endliche Zeiten und damit beliebig lange Trajektorien eines SNGG.

2.5 Experimentelle Perspektiven

Eine Theorie muss immer daran gemessen werden, wie gut sie experimentelle Ergebnisse voraussagen und interpretieren kann. Die Konzepte der stochastischen Dynamik und Thermodynamik geben in vielerlei Hinsicht tiefe Einblicke in die Gesetzmäßigkeiten, denen Systeme im NGG unterworfen sind. Vor allem in der letzten Dekade bestätigten und erweiterten Experimente diese Konzepte, warfen aber auch neue, interessante und komplexe Fragestellungen auf. Nachfolgend werden wegweisende Experimente besprochen.

Hydrodynamische Zeitskala und Langevin-Gleichung

Mehr als 100 Jahre nach der Formulierung der Langevin-Gleichung [31] konnten Franosch *et al.* erstmals die Dynamik eines kolloidalen Teilchens unterhalb der hydrodynamischen Zeitskala auflösen [39]. Dazu wurde ein Melamin-Teilchen in Aceton suspendiert und in einer dreidimensionalen, optischen Pinzette festgehalten. Die zugehörige hydrodynamische Zeitskala von $\tau_H = 2.3 \mu\text{s}$ lag oberhalb der zeitlichen Auflösung des Experiments von $\tau_E = 1.0 \mu\text{s}$, sodass das Geschwindigkeitsfeldes \mathbf{u} des fluktuierenden Teilchens nicht mehr als instantan in der Zeit angenommen werden kann. Vielmehr koppelte \mathbf{u} an das Teilchen über die nun zeitlich korrelierte, stochastische Geschwindigkeit ζ rück. Die Stärke k der optischen Pinzette mit harmonischen Potential $U = kr^2/2$ legt nun die Relaxationszeit $\tau_R \equiv (\mu_0 k)^{-1}$, also die charakteristische Zeit, in welcher das Teilchen in das Zentrum der Pinzette relaxiert, fest. Franosch *et al.* brachten durch die Wahl von k die Relaxationszeit nahe an die hydrodynamische Zeitskala heran, $\tau_R \approx \tau_H$, sodass das Teilchen sensitiv auf die Korrelationen reagierte. Für diesen Fall folgt aus der Langevin-Gleichung, dass die Orts-Autokorrelationsfunktion PAF(t) $\equiv \langle r(t)r(0) \rangle = (\mu_0 \tau_R)^2 \langle \zeta(t)\zeta(0) \rangle$ direkt die Autokorrelationsfunktion der

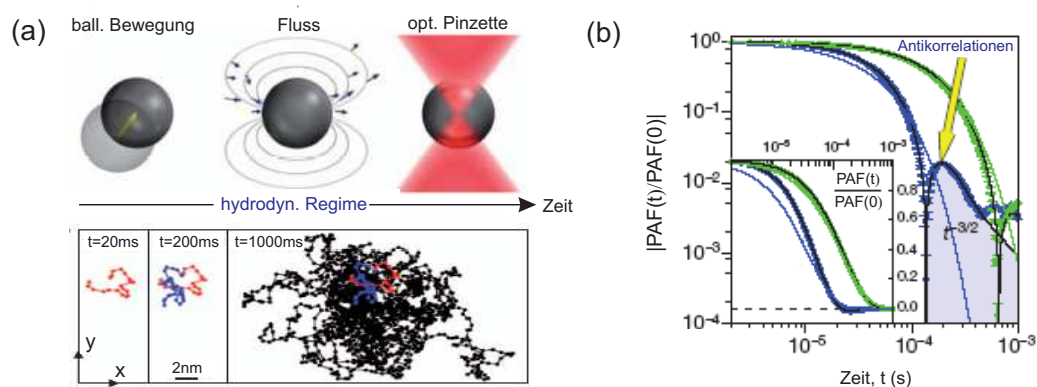


Abbildung 2.7: (a) Oben: Charakteristische Zeitskalen eines kolleidalen Teilchens. Unten: Laterale Trajektorie eines Melamin-Teilchens innerhalb der dreidimensionalen optischen Pinzette für drei unterschiedliche Messzeiten. (b) Normalisierte Orts-Autokorrelationsfunktion $PAF(t)$ für unterschiedliche Verhältnisse der Zeitskalen: $\tau_R/\tau_H = 7.5$ und $\tau_R/\tau_H = 60$. Entgegen einem exponentiellen Abfall, folgt die $PAF(t)$ einem $\tau^{-3/2}$ -Potenzgesetz. Aus [39], abgeändert.

stochastischen Geschwindigkeit sondiert. Es konnten ausgeprägte Antikorrelationen in der PAF gezeigt werden, welche im Gegensatz zu einem exponentiellen Abfall im unkorrelierten Fall standen, s. Abb. 2.7. Da die Stärke der Antikorrelationen von den Verhältnissen der Zeitskalen untereinander, τ_R/τ_H und τ_R/τ_{FP} , abhängt, kann das Teilchen damit als Sensor, sensitiv auf die Dynamik der näheren Umgebung, gesehen werden.

Stochastische Thermodynamik

Übergänge zwischen TGG sind restringiert durch die Clausius-Ungleichung, $\int_1^2 \delta Q/T \leq \Delta S$. Je irreversibler ein Übergang abläuft, desto größer ist die Differenz zwischen den beiden Seiten der Clausius-Ungleichung [65]. Hatano und Sasa zeigten, dass es auch für Übergänge zwischen zwei SNGG eine Größe (den Y -Wert) gibt, welche diese Differenz misst. Sie zeigten weiterhin, dass der Y -Wert $\langle e^{-Y} \rangle = 1$ und damit auch $\langle Y \rangle \geq 0$ erfüllt [54]. Trepagnier *et al.* testeten die Vorhersagen von Hatano und Sasa für ein getriebenes Teilchen [65]. Dafür wurde ein Polysytrol-Teilchen in einer dreidimensionalen optischen Pinzette festgehalten. Durch anschließendes Verfahren der Pinzette nach unterschiedlichen Geschwindigkeitsprotokollen $v(t)$ konnte der Übergang zwischen zwei SNGG beobachtet werden, s. Abb. 2.8: (a) und (b). Im mitbewegten Bezugssystem erfüllte die Verteilung von Y für alle Protokolle die Vorhersagen von Hatano und Sasa, s. Abb. 2.8: (c), was Trepagnier *et al.* zu der Vermutung veranlasste, dass SNGG und TGG ähnlichen Gesetzmäßigkeiten unterworfen sind.

Diese Vermutung sollte sich in den darauffolgenden Jahren bestätigen. Blicke *et al.* untersuchten erstmals die Fluktuationen eines kolleidalen Teilchens in einem an-

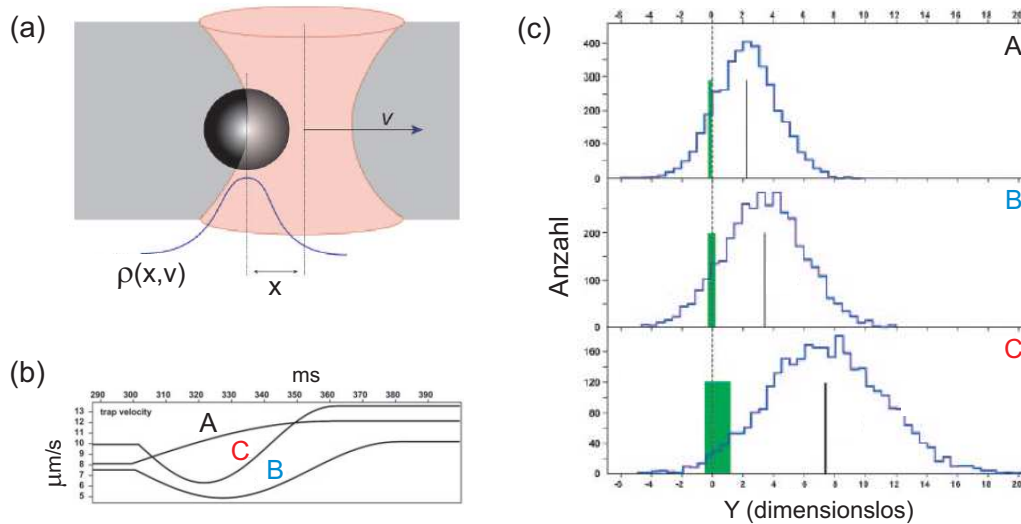


Abbildung 2.8: (a) Kolloidales Teilchen in einer dreidimensionalen optischen Pinzette. Wird diese mit der Geschwindigkeit $v(t)$ bewegt, dann wird das Teilchen um die Distanz x gegenüber der GG-Position (Zentrum) ausgelenkt. (b) Protokolle A, B, und C der Pinzetten-Geschwindigkeit $v(t)$. (c) Verteilungen des Y-Werts für die Protokolle A, B, und C. Der grüne (schwarze) Balken entspricht $-\ln \langle e^{-Y} \rangle$ ($\langle Y \rangle$). Aus [65], abgeändert.

harmonischen Potential [15]. Hierzu drückten sie ein Polystyrol-Teilchen periodisch gegen ein repulsives Substrat. Sie bestätigten die Erhaltung des 1. Hauptsatzes auf dem Niveau einer einzelnen Trajektorie. Und obwohl die Verteilung der Arbeit hochgradig von einer Gauß-Verteilung abwich, erfüllte sie trotzdem die JR und das FT nach Crooks [24]. Kurz darauf verglichen *Imparato et al.* experimentell bestimmte Verteilungen der Arbeit und Wärme eines kolloidalen Teilchens in einer bewegten optischen Pinzette mit den analytisch exakten und zeigten deren Übereinstimmung [66]. Noch im selben Jahr überprüften *Speck et al.* das FT der totalen Entropieproduktion für ein kolloidales Teilchen, dessen Bewegung durch eine rotierende optische Pinzette auf einen Ring eingeschränkt war [67]. Die zusätzlich periodische Modulation der Pinzettenstärke führte dazu, dass das Teilchen in ein SNGG getrieben wurde. Die totale Entropieproduktion erfüllte für unterschiedliche Messzeiten das FT, womit auch der 2. Hauptsatz $\langle \Delta s^{\text{tot}} \rangle \geq 0$ bestätigt wurde.

Die Gültigkeit von FT erwies sich auch für eine Vielzahl anderer Systeme: Für Spannungsfluktuationen in einfachen elektrischen Schaltkreisen [68], Übergangsratenfluktuationen in athermalen Zwei-Niveau-Systemen an Fehlstellen im Diamant [69], sowie Winkelfluktuationen getriebener, mechanischer Torsionspendel [70]. Weiter wurde für die Energiefluktuationen eines kolloidalen Teilchens, suspendiert in einem aus dem TGG gebrachten Wärmebad, ein zeitabhängiges FT nachgewiesen [71].

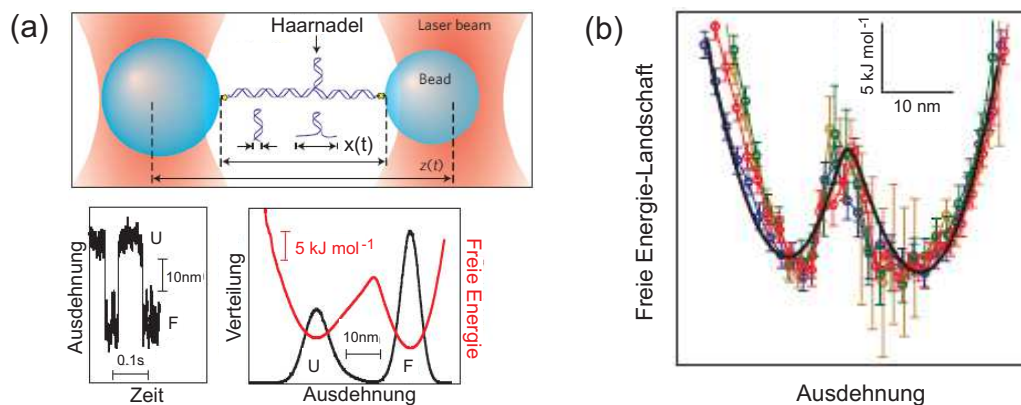


Abbildung 2.9: (a) Oben: RNA-Molekül, befestigt an zwei Polystyrol-Teilchen. Das Auseinander- und Zusammenfahren der optischen Pinzetten entfaltet die Haarnadel des RNA-Moleküls entlang der Ausdehnungskordinate $x(t)$. Unten: Trajektorie (links) und die daraus bestimmte Verteilung bzw. Freie Energie (rechts). (b) Freie Energie-Landschaft, gewonnen aus Gleichgewichtsmessungen und der abgewandelten JR (Symbole). Aus [73], abgeändert.

Biomolekulare Systeme und thermodynamische Maschinen

Auch in biomolekularen Systemen kommen FT zur Anwendung. Liphardt *et al.* konnten zeigen, dass die aufzubringende Arbeit zum Entfalten eines RNA-Moleküls, unabhängig von der Geschwindigkeit des Entfaltungsprozesses, die JR erfüllt [25]. Harris *et al.* nutzten dies aus, um die Freie Energie-Landschaft des Proteins zu bestimmen [72]. Allerdings zeigte sich, dass die Konvergenz der JR experimentell unzureichend war. Collin *et al.* wandten deshalb das FT nach Crooks an um die Freie Energiedifferenz zu erhalten [6]. Schließlich verglichen Gupta *et al.* die Freie Energie-Landschaft, gewonnen aus einer abgewandelten Form der JR [73,74] mit Gleichgewichtsmessungen [75]. Hierzu brachten sie die Enden des RNA-Moleküls an zwei Polystyrol-Teilchen an, welche in optischen Pinzetten festgehalten wurden. Das Auseinanderfahren der Pinzetten erlaubte, anhand der Auslenkung der Teilchen aus den Zentren, die auf das Molekül wirkende Kraft und durch Integration die benötigte Arbeit entlang der Ausdehnungskordinate $x(t)$ zu berechnen, s. Abb. 2.9: (a). Es konnte gezeigt werden, dass die abgewandelte Form der JR mit den Gleichgewichtsmessungen übereinstimmte, s. Abb. 2.9: (b). Weiter wies die Freie Energie-Landschaft die ausgeprägten Minima des ge- (F) und entfalteten (U) Zustands der Haarnadel auf, beide getrennt durch eine Barriere von rund 8 kJ/mol, s. Abb. 2.9: (b).

Proteine sind fundamentale Bestandteile molekularer Motoren bzw. Maschinen. Solche molekularen Maschinen arbeiten fern ab des TGG und können in der Regel als SNGG, getrieben durch eine zeitabhängige Randbedingung, gesehen werden. Blicke *et al.* realisierten erstmals eine Stirling-Maschine auf der Mikrometerskala [76]. Sie ver-

wendeten ein Melamin-Teilchen, gefangen in einer zeitabhängigen, optischen Pinzette, welches periodisch an zwei unterschiedliche Wärmebäder gekoppelt wurde. In Analogie zum Stirling-Motor kann das Teilchen als Arbeitsgas und die optische Pinzette als Zylinder gesehen werden [77]. Durch zeitabhängiges Verändern der Pinzettenstärke (Kolben) zum einen und der Wärmebadtemperatur zum anderen offenbarten sich starke Fluktuationen der Arbeit. Es zeigte sich, dass die Effizienz der Maschine stark von der Zyklendauer abhängt, sie im quasistatischen Limes aber die Stirling-Effizienz erreicht. Inwieweit diese Fluktuationen genutzt werden können, um durch eine aktive Rückkopplung die Effizienz zu erhöhen, ist eine offene Frage. Allerdings zeigten Toyabe *et al.*, dass ein System unter isothermalen Bedingungen, in Verträglichkeit mit dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik [78], mehr Freie Energie gewinnen kann als Arbeit an ihm verrichtet wird [79].

Aktive Rückkopplung ist auch in vielen biomolekularen Systemen von großer Wichtigkeit. Beispielsweise bei der Adaption. Adaption ist die Eigenschaft eines Systems, seinen Zustand zurückzusetzen, wenn es einer neuen Umgebung ausgesetzt wird [80]. Lan *et al.* simulierten ein minimales, stochastisches Netzwerk und zeigten, dass die abschwächende Rückkopplung das detaillierte Gleichgewichtsprinzip verletzt und somit das Netzwerk in ein SNGG getrieben wird. Weiter konnten sie folgende Aussagen treffen: Je akkurater und/oder schneller der Adaptionprozesses ablaufen soll, umso größer muss die Rate der dissipierten Energie sein [81]. Diese Aussagen konnten sie in Experimenten an *E. coli* Bakterien bestätigen.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Optische Pinzetten

Die internen und externen Wechselwirkungen von kolloidalen Systemen können zur gezielten Manipulation derselben benutzt werden. Den internen Wechselwirkungen liegen im Wesentlichen die Prinzipien der Hydrodynamik und Elektro- bzw. Magnetostatik zugrunde. Externe Wechselwirkungen, auf welche wir uns in diesem Kapitel beschränken wollen, finden vor allem mit Lichtfeldern statt.

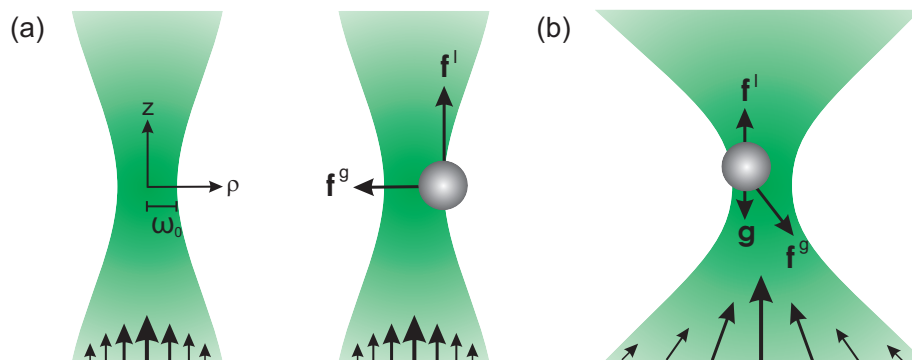


Abbildung 3.1: (a) Links: Gauß-Strahl eines Lasers mit Strahltaile ω_0 . Rechts: Wirkungsweise einer optischen Pinzette. Aufgrund der Wechselwirkung mit dem Lichtfeld, wirken auf das Teilchen zwei Kräfte: der Lichtdruck f^l und die Gradientenkraft f^g . (b) Für kleine Strahltaillen kann die Gradientenkraft den Lichtdruck überkompensieren und die Bewegung des Teilchens wird in allen drei Raumrichtungen eingeschränkt. Aus [53], abgeändert.

Erstmals von Ashkin *et al.* vorgeschlagen und angewandt [82–84], beruht das Wirkungsprinzip von optischen Pinzetten in der Polarisation von Dielektrika durch Lichtfelder. Bei der Untersuchung von kolloidalen [85], aber auch biologischen [86] und atomaren Systemen [87, 88] sind optische Pinzetten inzwischen Standard.

Ein Lichtfeld induziert in einem polarisierbaren Teilchen ein Dipolmoment. Ist das Feld inhomogen, erfährt das Teilchen aufgrund der Dipol-Wechselwirkung W die Gradientenkraft $f^g = -\nabla W$. Über den Maxwell'schen Spannungstensor kann W berechnet werden [89]. Für ein stark fokussiertes Lichtfeld und ein schwach polarisiertes Teilchen ergibt sich die Wechselwirkung letztlich durch Integration der Energiedichte I

3 Experimentelle Methoden

des Feldes über das Teilchenvolumen

$$W = -\alpha \int_V dr I(r) \quad (3.1)$$

mit $\alpha = (n_T/n)^2 - 1$ [90]. Hierin ist n der Brechungsindex des Dispersionsmediums und n_T der des Teilchens.

Für einen Laser mit Gauß-Strahl $I(\rho, z) = I^0 e^{-r^2/(2\omega_0^2)}$ und Strahltaile ω_0 (s. Abb. 3.1: (a); $r^2 = \rho^2 + z^2$), lässt sich W und darüber die Gradientenkraft \mathbf{f}^g berechnen. Es stellt sich heraus, dass für kleine r der Betrag $f^g \sim -r$ ist und \mathbf{f}^g somit als lineare Rückstellkraft das Teilchen in den Ursprung zurückzieht, s. Abb 3.1. Der maximale Betrag $f^{g,m}$ ergibt sich für $(\omega_0, 0)$. Er hängt explizit von dem Verhältnis von Teilchendurchmesser d zu Strahltaile ω_0 ab [90],

$$\begin{aligned} d \ll \omega_0 : \quad f^{g,m} &\sim \alpha I^0 (d^3/\omega_0), \\ d \gg \omega_0 : \quad f^{g,m} &\sim \alpha I^0 \omega_0^2. \end{aligned}$$

Das Teilchen erfährt aufgrund von Photonenimpulsabsorption aber auch einen Strahlungsdruck. Daraus resultiert die Kraft \mathbf{f}^l , auch als Lichtdruck bezeichnet, welche das Teilchen entlang der Strahlachse verschiebt. Ihr Betrag in der Fokusebene hängt von dem Verhältnis zwischen d und Wellenlänge λ des Lasers ab [89],

$$\begin{aligned} d \ll \lambda : \quad f^l &\sim \alpha^2 I^0 (d^6/\lambda^4), \\ d \gg \lambda : \quad f^l &\sim \alpha^2 I^0 \lambda^2. \end{aligned}$$

Dreidimensionale optische Pinzetten

Ein kolloidales Teilchen kann nun in seiner Bewegung in allen drei Raumrichtungen eingeschränkt werden, wenn die Gradientenkraft den Lichtdruck überwiegt, s. Abb. 3.1: (b). Für eine Abschätzung bilden wir den Quotienten der maximalen Beträge und ziehen kleine Strahltaile in Betracht, $\omega_0 = \lambda$. Es folgt

$$\begin{aligned} d \ll \omega_0 : \quad f^l/f^g &\sim \alpha (d/\omega_0)^2, \\ d \gg \omega_0 : \quad f^l/f^g &\sim \alpha. \end{aligned}$$

Folglich werden kleine Teilchen stark festgehalten, denn in aller Regel gilt immer $(d/\omega_0)^2 \ll \alpha^{-1}$. Für große Teilchen müssen die Brechungsindizes n und n_T so angepasst werden, dass $\alpha \ll 1$ ist. Zusätzlich kann man hier die Gravitation nutzen, indem der Laser von unten an das Teilchen gekoppelt wird. Die Gravitationskraft \mathbf{g} kompensiert dann einen Teil des Lichtdrucks \mathbf{f}^l , s. Abb. 3.1: (b). Insgesamt befindet sich damit die stabile GG-Lage des Teilchens etwas oberhalb der Fokusebene des Lasers.

Die lineare Rückstellkraft gehört zu einem harmonischen Potential um den Ursprung

und das Teilchen befindet sich vermeintlich im TGG [91, 92]. Roichman *et al.* untersuchten anhand holographischer Videomikroskopie die Trajektorie eines Silika-Teilchen in einer dreidimensionalen optischen Pinzette [93]. Sie beobachteten eine stationäre Zirkulation des Teilchens in der (ρ, z) -Ebene, entsprechend einem SNGG mit mittlerer Geschwindigkeit $v^s = 0.15 \mu\text{m/s}$, s. Abb. 3.2.

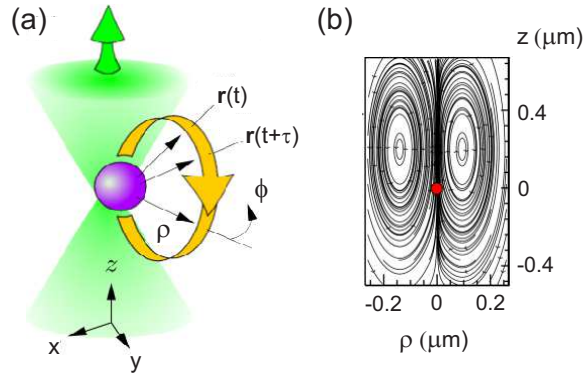


Abbildung 3.2: (a) Silika-Teilchen in einer dreidimensionalen optischen Pinzette. Der Laserstrahl breitet sich entlang der z -Richtung aus. Der Pfeil veranschaulicht eine Trajektorie. (b) Stromlinien des Geschwindigkeitsfelds. Der Punkt markiert das Zentrum der Pinzette. Aus [93], abgeändert.

Ihre Erklärung des Effekts erfolgte über den Lichtdruck [93]: Da der Lichtdruck stärker wird, je näher das Teilchen dem Ursprung kommt, beeinflusst dieser die Fluktuationen in die Vorwärtsrichtung. Demnach ist das detaillierte Gleichgewichtsprinzip gebrochen und das Teilchen wird in ein SNGG getrieben. Pesce *et al.* schlugen anschließend ein Verfahren vor, das die quantitative Analyse der konservativen und nicht-konservativen Komponenten zulässt und als Erweiterung der Standardkalibrierung von optischen Pinzetten gesehen werden kann [94].

Wie weit dieser Effekt das Teilchen aus dem TGG treibt, können wir über die mittlere Wärmeproduktionsrate $\langle \dot{q} \rangle$ abschätzen. Für die treibende Kraft entlang einer geschlossenen Bahn berechnen wir für [93] einen Betrag von $f = 5 k_B T / \mu\text{m}$. Nach Gl. (2.13) ist $\langle \dot{q} \rangle = v^s f$ und wir sehen, dass Wärme mit einer mittleren Rate von $\langle \dot{q} \rangle = 0.75 k_B T / \text{s}$ produziert wird. Wie sich zeigen wird, sind Raten dieser Größenordnung für die vorgestellten Experimente irrelevant.

3.2 Stationäres Nichtgleichgewicht in einer Dimension

Unter der großen Vielfalt von NGG sind SNGG die denkbar einfachsten, denn trotz einer konstanten Wärmedissipation können sie durch eine stationäre Verteilung beschrieben werden. Unter der großen Vielfalt der SNGG wiederum ist ein eindimensionales SNGG das am einfachsten realisierbare. In einem System mit periodischem Potential, $V(x) = V(x + L)$, bricht eine konstante Kraft f die Symmetrie und treibt es in ein SNGG mit dem gekippten periodischen Potential [95]

$$U = V - fx. \quad (3.2)$$

3 Experimentelle Methoden

Im Fall eines Sinuspotentials $V(x) = V^0 \sin x$ erniedrigt f die Potentialbarriere V^0 . Aufgrund der Periodizität existiert kein globales Minimum, weswegen das System auch nicht mehr äquilibrieren kann, s. Abb. 3.3. Ab der kritischen Kraft $f^k = V^0/R$ verschwindet das Minimum vollends und U besitzt nur noch einen Wendepunkt. Im weiteren Verlauf bezeichnen wir solche gekippten periodischen Potentiale als unterkritisch, wenn $f < f^k$ und überkritisch, wenn $f > f^k$.

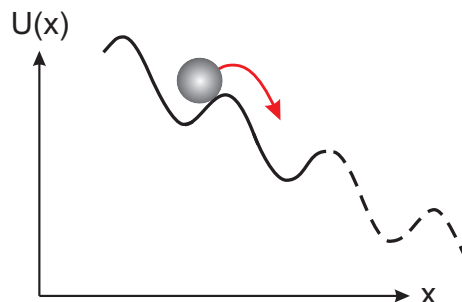


Abbildung 3.3: Ein Teilchen im gekippten periodischen Potential $U(x)$ wird in ein SNGG getrieben. Über eine Periodenlänge L dissipiert es die Wärme $\Delta q = fL$. Aus [53], abgeändert.

3.3 Aufbau

Eine effektive Möglichkeit ein kolloidales Teilchen entlang dem Potential (3.2) in ein SNGG zu treiben, besteht in einer bewegten, dreidimensionalen optischen Pinzette. Von Faucheux *et al.* vorgeschlagen, tastet hierbei ein Laserstrahl mit der Rotationsfrequenz ν einen Ring mit Radius R ab [96]. Abhängig von ν können drei unterschiedliche Bewegungsmodi des Teilchens auftreten:

- (i) Für kleine Rotationsfrequenzen überwiegt die Gradientenkraft \mathbf{f}^g die resistive Stokes-Kraft $\mathbf{h} = -\mu_0 \mathbf{r}$ und das Teilchen bleibt in der Pinzette gefangen. Es bewegt sich mit der Umlauffrequenz $\nu_T = \nu$ entlang des Rings, s. Abb. 3.4: (a).
- (ii) Ab einer kritischen Frequenz $\nu = \nu^k$ beginnt die Stokes-Kraft \mathbf{h} die Gradientenkraft \mathbf{f}^g überzukompensieren und das Teilchen kann nicht mehr in der Pinzette festgehalten werden. Jedesmal wenn die Pinzette das Teilchen passiert, wird dieses aber ein Stück weiter gestoßen. Zwischen diesen Stößen kann das Teilchen frei entlang des Rings diffundieren. Im Mittel bewegt es sich mit einer konstanten Umlauffrequenz ν_T . Da mit zunehmender Rotationsfrequenz ν das Teilchen die Gradientenkraft \mathbf{f}^g kürzer erfährt, sind ν und ν_T antiproportional zueinander, s. Abb. 3.4: (b).
- (iii) Für sehr große Rotationsfrequenzen reißt die geführte Bewegung des Teilchens entlang des Rings ab, $\nu_T \rightarrow 0$. Allerdings bleibt seine freie Diffusion auf den Ring beschränkt, s. Abb. 3.4: (c)

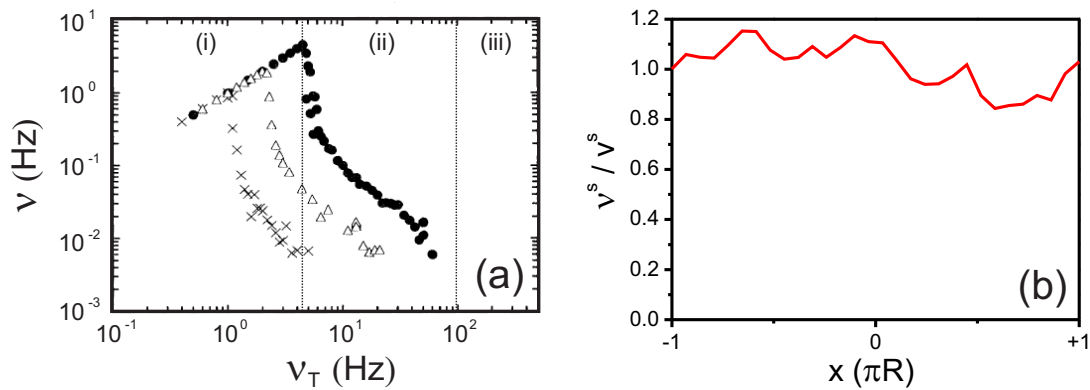


Abbildung 3.4: (a) Umlauffrequenz ν_T eines Polystyrol-Teilchens in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz ν der optischen Pinzette; Laserleistungen: I^0 (\times), $2I^0$ (Δ) und $4.7I^0$ (\bullet). Aus [96], abgeändert. (b) Normierte mittlere lokale Geschwindigkeit $\nu^s(x)/v^s$ mit $v^s = 9.5 \mu\text{m/s}$. Inspiriert von [53].

Für kolloidale Systeme erwiesen sich bewegte optische Pinzetten als bahnbrechende Neuerungen: Faucheux *et al.* realisierten erstmals eine thermische Ratsche durch die zeitliche Modulation eines räumlich periodischen aber asymmetrischen Potentials [97]. Damit konnten sie die gerichtete Bewegung eines Polystyrol-Teilchens erzeugen [95, 98]. Von Verma *et al.* wurden die entropischen Kräfte zwischen zwei Silika-Teilchen beobachtet, deren Bewegungen durch eine bewegte optische Pinzette auf eine Linie eingeschränkt waren [99]. Babič *et al.* untersuchten innerhalb eines kolloidalen Systems das Phänomen der stochastischen Resonanz [100]. Dass die an diesen Systemen verrichtete Arbeit ebenfalls ein FT erfüllt, wurde anschließend von Jop *et al.* demonstriert [101]. Mithilfe der entlang eines Rings bewegten optischen Pinzette studierten Lutz *et al.* das diffusive Verhalten von Polystyrol-Teilchen in einem eindimensionalen Kanal und zeigten, dass das erwartete \sqrt{t} -Zeit-Gesetz erfüllt wird [102]. Für das gleiche System wurde in [103] das kollektive Verhalten der Teilchen, hervorgerufen durch ihre hydrodynamischen Kopplung aneinander, charakterisiert.

Die Realisierung einer solchen gescannten Pinzette erfolgt über den Aufbau nach Abb. 3.5. Dieser wurde in [53] erstmals beschrieben, weswegen sich dieser und nachfolgende Abschnitte stark daran orientieren. Über ein Ölimmersionsobjektiv (Nikon, Plan Fluor, 100x, 1.3) wird der Strahl eines Nd:YAG-Lasers (Coherent, Verdi, $\lambda = 532 \text{ nm}$, 2W) in eine Messzelle fokussiert. Mithilfe eines passenden Immersionsöls (Cargille, Series A, $n = 1.57$) kann die Strahltaile klein genug eingestellt werden ($\omega_0 \leq \lambda$), um eine dreidimensionale optische Pinzette zu erzeugen. Der Fokus befindet sich etwa $50 \mu\text{m}$ über der Unterseite der Messzelle, weswegen hydrodynamische Randeffekte vernachlässigt werden können [103, 104]. Die Messzelle besteht aus einem Objektträ-

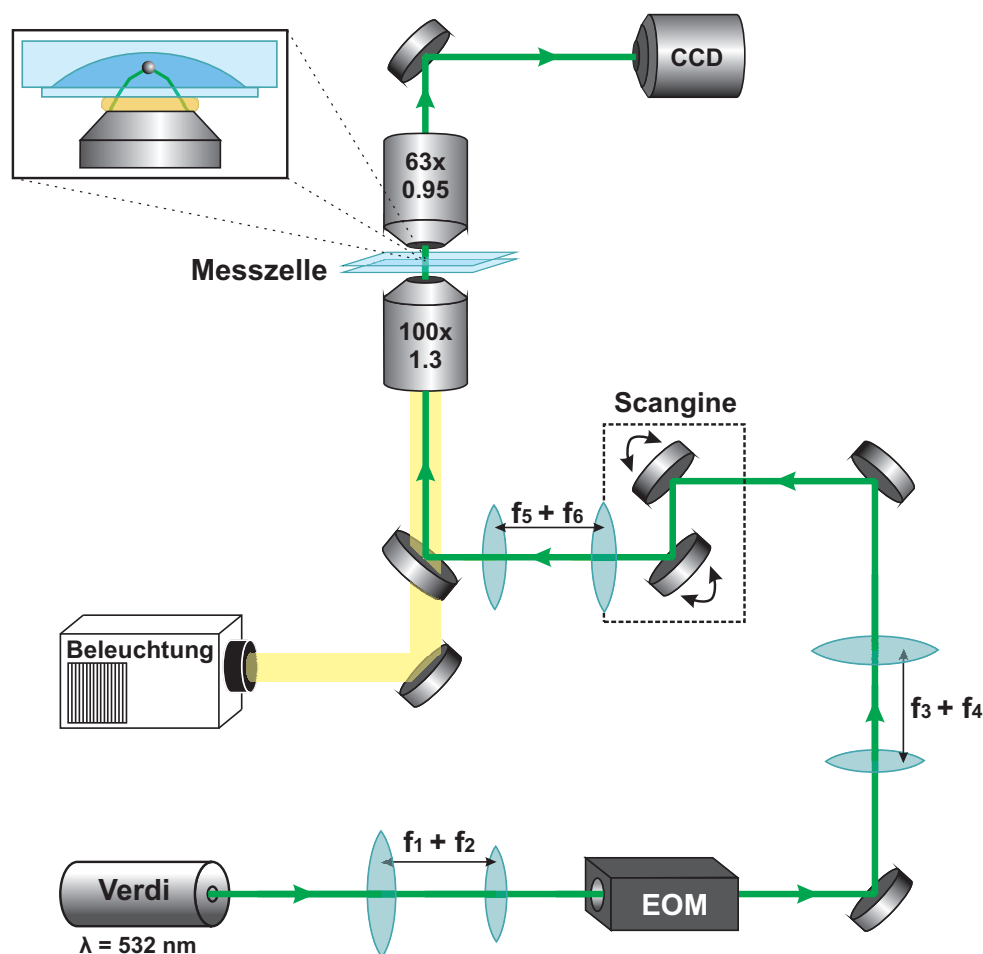


Abbildung 3.5: Experimenteller Aufbau. Aus [105], abgeändert.

ger (Paul Marienfeld KG) mit eingeschliffrer Vertiefung (Durchmesser: 5 mm, Tiefe: 0.8 mm), s. Abb. 3.5 links oben. Diese ist mit einer wässrigen, stark verdünnten kolloidalen Suspension (Micro Particles GmbH, SiO_2 -Forschungsteilchen, $n_T = 1.42$, $d = 1.3 \mu\text{m}$) befüllt und mit einem Glasplättchen (Präzessions Glas & Optik GmbH, 22x22 mm, Dicke: 0.1 mm) abgedeckt. Die Ränder des Glasplättchens werden anschließend mit einem Epoxidharz-Kleber (R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, 5 min. Epoxy, Harz:Härter - 1:1) versiegelt.

Um die Pinzette entlang eines Rings zu fahren, wird der Laser durch zwei galvanometrische Spiegel (Scanlab, Scangine 10) abgelenkt. Die Ansteuerung der beiden Spiegel erfolgt über eine Software (National Instruments, LabView 8.6). Die Projektion des Drehpunkts der beiden Spiegel auf die Rückapertur des Ölimmersionsobjektivs ermöglicht, dass der Fokus des Laserstrahls innerhalb der Messzelle beliebig in einer Ebene verfahren werden kann. Für die hier vorgestellten Experimente ist (ii) das relevante Regime. Typische Rotationsfrequenzen liegen im Bereich $\nu \leq 300 \text{ Hz}$ und

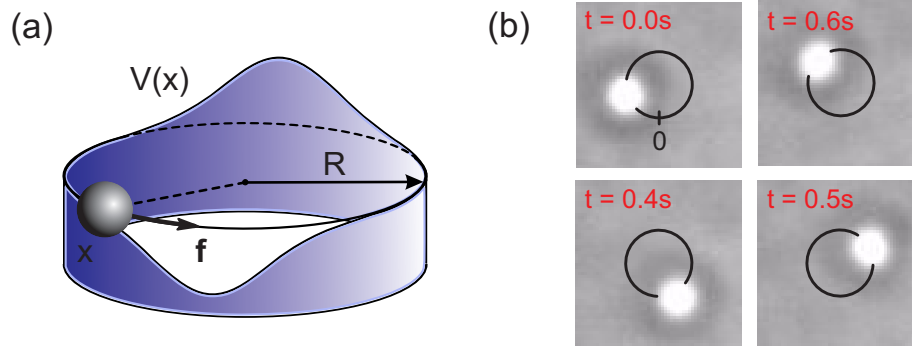


Abbildung 3.6: (a) Schematische Darstellung des Einring-Systems: Ein kolloidales Teilchen wird mit einer konstanten Kraft f über ein sinusförmiges Potential V getrieben. (b) Aufnahmen eines Silika-Teilchens, getrieben auf einem Ring mit Radius $R = 1.15 \mu\text{m}$ für $I^0 = 40 \text{ mW}$ und $I^m = 8 \text{ mW}$. Das Potentialminimum befindet sich im Ursprung, deutlich in den unterschiedlich zurückgelegten Bogenlängen für $0.0 \text{ s} \rightarrow 0.4 \text{ s}$ und $0.4 \text{ s} \rightarrow 0.6 \text{ s}$ zu erkennen.

führen zu Umlauffrequenzen von $\nu_T \leq 3 \text{ Hz}$. Ein Teilchen bewegt sich somit entlang des Potentials $U = -fx$, wobei die Koordinate $-\pi R < x \leq +\pi R$ in Einheiten der Bogenlänge in mathematisch positiver Richtung gemessen wird. Bei fester Rotationsfrequenz ν lässt sich die Kraft f durch die Wahl der Laserleistung $I^0 \leq 350 \text{ mW}$ einstellen. In Abb. 3.4: (b) ist die normierte mittlere lokale Geschwindigkeit ν^s/ν^s für eine Laserleistung von 250 mW dargestellt. Die mittlere Umlaufgeschwindigkeit des Teilchens beträgt $\nu^s = 9.5 \mu\text{m/s}$. Die Variation von ν^s/ν^s entlang des Rings ist $\leq 15\%$. Die Abweichung werden durch optische Abbildungsfehler und einen geringen Astigmatismus des Laserfokus hervorgerufen.

Über einen elektrooptischen Modulator (EOM; Linos AG, LM 0202P mit Spannungsverstärker LAV 400) wird nun zusätzlich die Laserintensität entlang des Rings moduliert. Dazu wird die Modulationsfrequenz mit der Rotationsfrequenz synchronisiert und auf den Ring eine stationäre Intensitätsverteilung $I(x) = I^0 + I^m \sin(x/R)$ aufgeprägt. Die Integration über ein Teilchenvolumen gemäß Gl. (3.1) führt dann nach [90] zu dem periodischen Potential

$$V = V^0 \sin(x/R).$$

Über die relative Phasendifferenz zwischen der gescannten Pinzette und der modulierten Intensität kann zusätzlich eine Phase ϕ eingestellt werden, sodass $V(x) \rightarrow V(x + \phi)$. Effektiv bewegt sich das Teilchen damit in dem gekippten periodischen Potential $U = V - fx$ und wir bezeichnen dieses als Einring-System, s. Abb. 3.6.

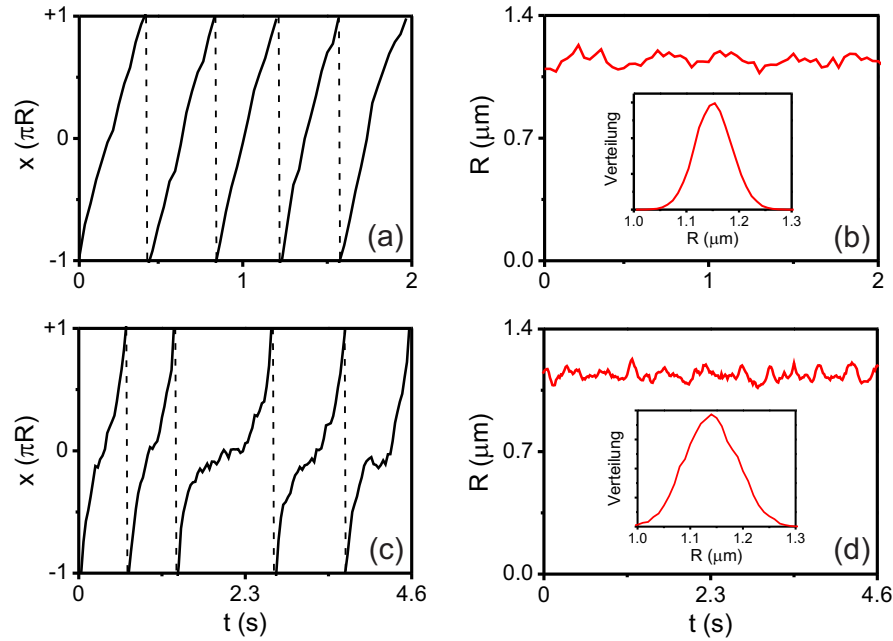


Abbildung 3.7: (a) Trajektorien eines Silika-Teilchens bei einer Laserintensität von $I^0 = 40$ mW. (b) Zugehöriger Radius R und seine Verteilung. (c) Trajektorien eines Teilchens bei einer Laserintensität von $I^0 = 40$ mW und einer Modulationsamplitude von $I^m = 8$ mW. (d) Zugehöriger Radius R und seine Verteilung.

3.4 Digitale Videomikroskopie

Die Detektion der Trajektorie eines Teilchens erfolgt durch digitale Videomikroskopie. Dazu wird die Messzelle durch eine Kaltlichtquelle (Schott, KL 1500) beleuchtet. Das Mikroskopobjektiv (Zeiss, LD Plan-NEOFLUAR 63x, NA 0.75) erzeugt ein Bild des Teilchens auf dem Chip einer CCD-Kamera (IDS Imaging Development Systems GmbH, GigE uEye SE). Die digitalisierten Bilder werden mit einer Messfrequenz von bis zu 100 Hz abgespeichert. Um die Position des Teilchens zu bestimmen, wird eine Bildanalyse-Software verwendet. Dabei wird jedem Bildpixel (Auflösung eines Bildes: 640x840 Pixel) ein Graustufenwert zugeordnet. Durch Festlegen eines unteren Schwellwerts kann das Teilchen als heller Punkt erfasst, s. Abb. (3.6): (b), und der Schwerpunkt berechnet werden. Das theoretische Auflösungsvermögen Δx lässt sich nach [106] über $\Delta x = m_{\text{pix}} / \sqrt{n_{\text{pix}}}$ abschätzen. Hierin ist $m_{\text{pix}} = 125$ nm/Pixel die Auflösung der CCD-Kamera und $n_{\text{pix}} = 70$ Pixel die Anzahl der detektierten Pixel pro Teilchen, sodass $\Delta x = 15$ nm. Das tatsächliche Auflösungsvermögen liegt sicherlich darüber und wird mit $\Delta x = 25$ nm abgeschätzt.

Weder das räumliche, $\Delta x = 25$ nm, noch das zeitliche Auflösungsvermögen, $\tau_E =$

10 ms, ermöglichen die Erfassung der einzelnen Schritte des Teilchens (10 nm in 5 ms), weswegen dessen Bewegung als kontinuierlich entlang x angesehen werden kann. Abb. 3.7 zeigt die detektierten Trajektorien eines Teilchens bei einer Rotationsfrequenz von $\nu = 200$ Hz und einer Laserintensität von $I^0 = 40$ mW (a) ohne und (c) mit modulierter Amplitude $I^m = 8$ mW. Deutlich zu erkennen ist, dass die Bewegung in Abb. 3.7: (a) nahezu deterministisch in mathematisch positiver Richtung verläuft, analog der Bewegung in einem gekippten Potential $U = -fx$. Die zeitlichen Abstände zwischen den Umläufen sind äquidistant und entsprechen einer mittleren Umlauffrequenz des Teilchens von $\nu_T = 2.3$ Hz. In Abb. 3.7: (c) führt die Amplitudenmodulation zu dem gekippten periodischen Potential $U = V - fx$. Die Trajektorien weisen starke Fluktuationen um den Ursprung auf, korrespondierend mit der flachsten Stelle in U . Die Umlauffrequenz variiert stark und liegt im Mittel bei $\nu = 1.2$ Hz. In beiden Fällen betragen die radialen Fluktuationen etwa ± 100 nm, s. Abb. 3.7: (b) und (c). Sie sind deutlich geringer als der Radius $R = 1.15 \mu\text{m}$ (Mittelwert der Verteilung), womit sich die Annahme einer eindimensionalen Bewegung innerhalb des Einring-Systems rechtfertigen lässt.

Das Teilchen wird somit in ein SNGG getrieben. Da die Zeitskalen $\tau_{FP} = 0.3 \mu\text{s}$ und $\tau_H = 0.4 \mu\text{s}$ unterhalb des zeitlichen Auflösungsvermögens $\tau_E = 10$ ms liegen, kann nach Unterabschnitt 2.1.2 die zugehörige stationäre Verteilung p^s durch die Smoluchowski-Gleichung (2.18) mit stationärem Strom

$$j^s = \mu_0 F p^s - D_0 \partial_x p^s \quad (3.3)$$

beschrieben werden.

3.5 Potentialrekonstruktion für das Einring-System

Das gekippte periodische Potential $U = V - fx$ kann aus der Verteilung p^s , bestimmt aus den Trajektorien, und dem Strom j^s , bestimmt über die mittlere Geschwindigkeit $j^s = v^s/(2\pi R)$, rekonstruiert werden [107]. Für die Gesamtkraft $F = -\partial_x U = -V' + f$ finden wir über Gl. (3.3) mit der Stokes-Einstein-Relation (2.10) die Beziehung

$$F = \frac{j^s}{\mu_0 p^s} + T \partial_x \ln p^s. \quad (3.4)$$

Integrieren wir diese über eine Periode, gewinnen wir die nicht-konservative Kraft

$$f = \frac{j^s}{\mu_0 L} \int_0^{2\pi R} dx' p^s(x')^{-1}. \quad (3.5)$$

Wegen der Periodizität von p^s verschwindet der zweite Term. Integrieren wir Gl. (3.4) entlang x , erhalten wir bis auf eine irrelevante Konstante das Potential

$$V = fx - T \ln p^s - \frac{j^s}{\mu_0} \int_0^x dx' p^s(x')^{-1}, \quad (3.6)$$

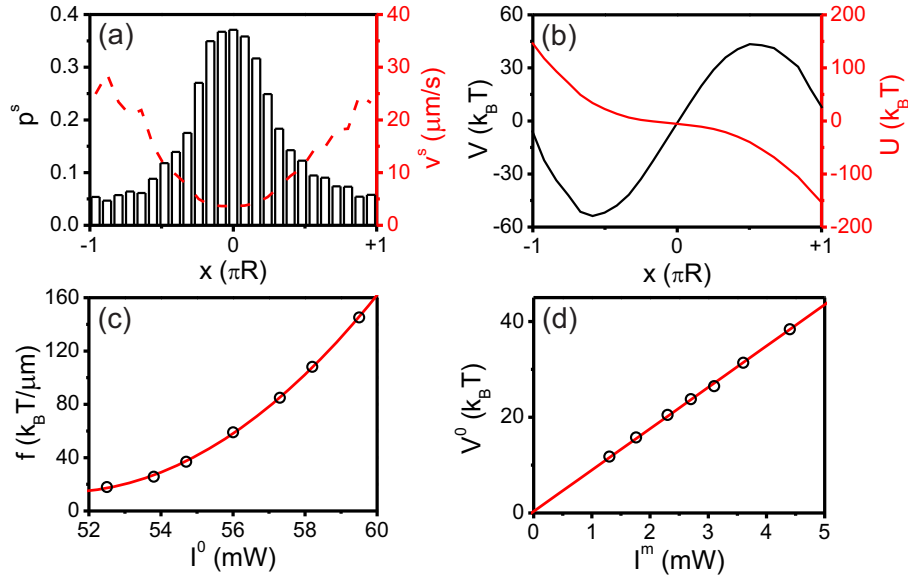


Abbildung 3.8: (a) Stationäre Verteilung p^s (\square) und mittlere lokale Geschwindigkeit ν^s (- -). (b) Die für (a) rekonstruierten Potentiale V (—) und U (—) mit $V^0 = 50 k_B T$ und $f = 53 k_B T / \mu m$. (c) Kraft f als Funktion der Laserleistung I^0 . (d) Potentialamplitude V^0 als Funktion der Modulationsamplitude I^m .

das dann zusammen mit Gl. (3.5) festgelegt ist. Diese Methode ist allerdings auf eindimensionale Systeme beschränkt. Für mehrdimensionale Systeme ist der Strom in der Regel keine Konstante und die Rekonstruktion muss über die Integration von \mathbf{j}^s/p^s in Gl. (3.6) erfolgen. Wenngleich dies formal möglich ist, liegt im Fall eines vergrößerten Phasenraums die experimentelle Schwierigkeit in der Messung von \mathbf{j}^s .

Die zu den Trajektorien aus Abb. 3.7: (c) gehörige Verteilung p^s besitzt ihr Maximum im Ursprung, in Übereinstimmung mit der flachsten Stelle des rekonstruierten gekippten periodischen Potentials U , s. Abb. 3.8: (a) und (b). Die Standardabweichung der Methode beträgt $\Delta f = \pm 1 k_B T / \mu m$ und $\Delta V^0 = \pm 2 k_B T$. Die geringen Abweichungen des periodischen Potentials V von einer reinen Sinusform stammen von optischen Justagefehlern, wozu maßgeblich die imperfekte Einkopplung des Laserstrahls in das Ölimmersionsobjektiv beiträgt. Entsprechend des Verlaufs von U wird die mittlere lokale Geschwindigkeit ν^s im Ursprung minimal, s. Abb. 3.8: (a). Ihr Mittelwert $\langle \nu^s \rangle = \nu^s = 8.4 \mu m/s$, die mittlere Umlaufgeschwindigkeit des Teilchens, entspricht einer mittleren Umlauffrequenz von $\nu = 1.2 \text{ Hz}$, vgl. Abschnitt 3.4. Hiernach liegt, gegenüber dem kleinen Wert aus Abschnitt 3.1, die mittlere Produktionsrate der Wärme bei $\langle \dot{q} \rangle = 445 k_B T/s$.

Der quadratische Zusammenhang zwischen f und I^0 [96] und der lineare Zusammenhang zwischen V^0 und I^m [107] verdeutlichen, dass beide Systemparameter über

3.5 Potentialrekonstruktion für das Einring-System

einen breiten Bereich wohldefiniert variiert werden können, s. Abb. 3.8: (c) und (d). Grundsätzlich ist f damit frei einstellbar. Um aber bei gegebenem V^0 das Potential rekonstruieren zu können, muss die stationäre Verteilung p^s mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden. Wenn f kleiner als die kritische Kraft wird, $f \ll f^k$, bleibt in U eine Barriere ΔU stehen, welche das Teilchen nur sehr selten überwinden wird. Für eine Abschätzung können wir über die Kramers-Rate [42] die mittlere Wartezeit τ_K für einen Umlauf berechnen [108], $\tau_K = \Delta U / (6\pi^2 \eta d R^2) e^{-\Delta U / k_B T}$. Für $\Delta U = 5 k_B T$ ergibt sich bereits $\tau_K = 700$ s. Eine ausreichende Statistik für p^s ist dann experimentell kaum noch erhältlich. Für $f \gg f^k$ wird p^s flach und strebt gegen die Gleichverteilung $1/(2\pi R)$. Das Teilchen erkundet den Phasenraum dann rein diffusiv, was mit einer extrem langen Messzeit verbunden ist und somit ebenfalls die Potentialrekonstruktion erschwert.

4 Relaxation in ein stationäres Nichtgleichgewicht

Das Phänomen der Dissipation unterscheidet Nichtgleichgewichts- von Gleichgewichtssystemen. Prominente Beispiele sind molekulare Motoren, welche weit entfernt dem TGG arbeitend kontinuierlich Energie dissipieren, und dabei von einem in den nächsten stationären Zustand relaxieren [9].

In diesem Kapitel wird die Relaxation in ein SNGG untersucht. Mittels einer bewegten optischen Pinzette wird ein kolloidales Teilchen entlang eines gekippten periodischen Potentials getrieben. Durch Variation der Potentialparameter kann gezielt der Übergang zwischen zwei SNGG studiert werden, s. Abb. 4.1. Es wird gezeigt, dass die Relaxationszeit, d. h. die charakteristische Zeitskala auf der die Relaxation in das SNGG abläuft, unabhängig von den Anfangsbedingungen ist. Weiter wird in quantitativer Übereinstimmung mit numerischen Berechnung dargelegt, dass die Relaxationszeit mit zunehmender Entfernung vom TGG anwächst. Schließlich wird demonstriert, dass durch Kenntnis des SNGG Aussagen über den Verlauf der Relaxation gemacht werden können, ohne diese jemals direkt beobachtet zu haben.

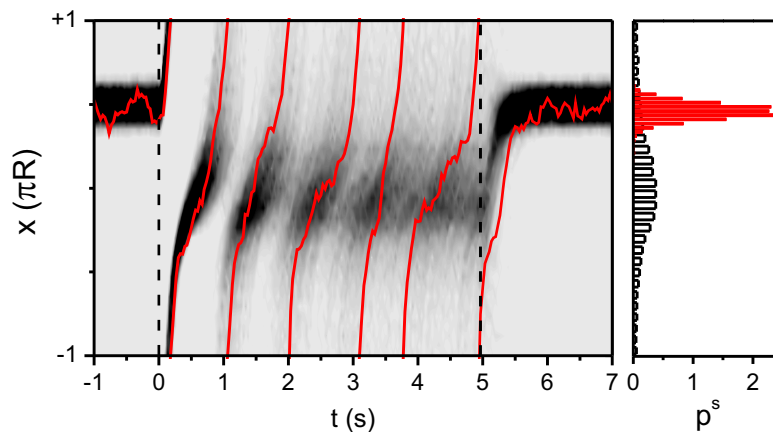


Abbildung 4.1: Links: Trajektorien (—) und Verteilung (in Graustufen skaliert) des Übergangs zwischen zwei SNGG. Rechts: Zugehörige stationäre Verteilungen.

4.1 Übergang zwischen zwei stationären Nichtgleichgewichten

Den Übergang eines Systems zurück in das TGG nach einer Störung bezeichnet man gemeinhin als Relaxationsprozess oder kurz Relaxation. Solange die Dynamik des Systems überdämpft ist, strebt das System zeitlich exponentiell gegen den Endzustand. Die Relaxationszeit ist dann die charakteristische Zeitspanne dieses Prozesses. Ihr ist inhärent, dass sie weder von der Stärke noch der Form der Störung (Anfangsbedingungen) sondern ausschließlich von den Eigenschaften des Endzustands abhängt.

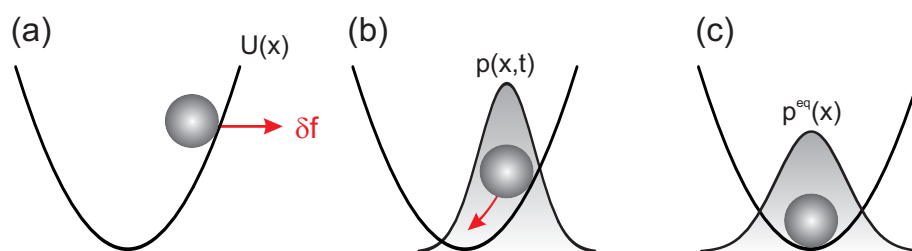


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Ornstein-Uhlenbeck-Prozesses. (a) Ein kolloidales Teilchen im harmonischen Potential $U(x)$ wird durch die Kraft δf aus dem Minimum ausgelenkt. (b) Anschließend relaxiert es wieder in dieses zurück. (c) Der Relaxationsprozess endet in der Gibbs-Boltzmann-Verteilung $p^{\text{eq}}(x) \sim e^{-U(x)/T}$.

4.1.1 Ornstein-Uhlenbeck-Prozess

Das Paradigma eines Relaxationsprozesses ist der Ornstein-Uhlenbeck-Prozess im harmonischen Potential $U(x) = kx^2/2$ [109, 110]. Dabei handelt es sich um das Streben eines kolloidalen Teilchens zurück in das Minimum von U nach einer Auslenkung aus diesem, s. Abb. 4.2. Die Verteilung $p(x, t)$ des Relaxationsprozesses genügt der Smoluchowski-Gleichung (2.9). Mit $D_0 = T\mu_0$ lautet diese

$$\partial_t p = \mu_0 k \partial_x (x + T \partial_x / k) p$$

Ihre Lösung ist eine zeitabhängige Gauß-Verteilung, die exponentiell in die Gibbs-Boltzmann-Verteilung, $p^{\text{eq}} \sim e^{-U/T}$, relaxiert [43]. Der Form der Smoluchowski-Gleichung entnehmen wir, dass $\mu_0 k$ die Zeitskala des Relaxationsprozesses vorgibt und mit der Mobilität $\mu_0^{-1} = 3\pi\eta d$ definieren wir die Ornstein-Uhlenbeck-Relaxationszeit [43]

$$\tau_R^{\text{eq}} \equiv 3\pi\eta d / k. \quad (4.1)$$

4.1 Übergang zwischen zwei stationären Nichtgleichgewichten

Sie ist alleine durch die Eigenschaften des stationären Endzustands bestimmt und ist unabhängig von der Störung.

Da in Analogie zum TGG auch ein SNGG eine stationäre Verteilung besitzt, sind zwei Fragen naheliegend: Unterscheidet sich die Relaxation in ein SNGG von der in das TGG? Und bleibt die Relaxationszeit universell?

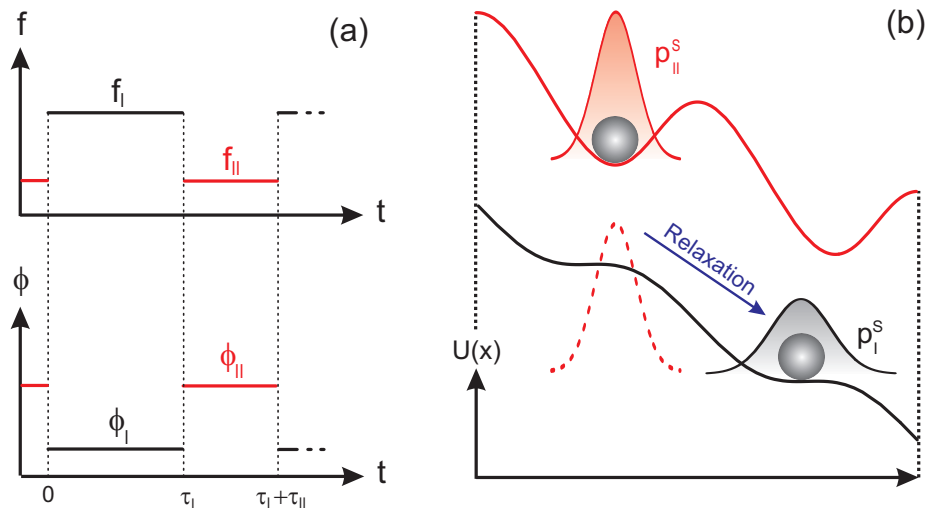


Abbildung 4.3: (a) Protokoll der treibenden Kraft f und Phase ϕ . (b) Schematische Darstellung des Relaxationsprozesses: Die Änderung von f und ϕ führt zu einer Neuordnung der Verteilung, $p_{II}^s \rightarrow p_I^s$.

4.1.2 Kraftstörung eines stationären Nichtgleichgewichts

Das Gegenstück zum Ornstein-Uhlenbeck-Prozess im harmonischen Potential ist die Störung eines kolleidalen Teilchens im gekippten periodischen Potential $U = V - fx$. Dazu kann die treibende Kraft f nach einem gegebenen Protokoll verändert werden. In U führt dies dazu, dass (i) ein vorliegendes Minimum entweder an Tiefe verliert bzw. ganz verschwindet, oder (ii) ein ohnehin schon steiler Verlauf (ohne Minimum) sich noch steiler vollzieht. Im Fall (i) ist mit einem großen Messsignal zu rechnen, da es zu einer dramatischen Neuordnung der stationären Verteilung kommen muss. Im Fall (ii) wird das Messsignal schwach ausfallen, denn der Unterschied zwischen den stationären Verteilungen zweier Zustände, in denen das kolleidale Teilchen des Einring-Systems zirkuliert, ist eher gering. Da aber auch der Übergang zwischen solchen Zuständen beobachtet werden soll, muss, damit das Messsignal stark genug ausfällt, neben f ein zweiter Systemparameter variiert werden. Ein geeigneter Parameter ist die Phase ϕ , deren Wahl maßgeblich bestimmt, an welcher Position in U sich das Minimum oder die flachste Stelle befindet. Beispielsweise zieht ein maximaler Phasensprung von π

4 Relaxation in ein stationäres Nichtgleichgewicht

einen völlig anderen Verlauf von U und damit auch von der stationären Verteilung nach sich. Deshalb wird periodisch zwischen zwei unterschiedlichen Potentialen hin- und hergeschaltet, wobei die treibende Kraft f und die Phase ϕ simultan nach dem periodisch fortgesetzten Protokoll

$$\begin{aligned} 0 \leq t \leq \tau_I &: & f_I = 53 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}, \phi_I = 0 & \quad (\text{SNGGI}), \\ \tau_I < t \leq \tau_I + \tau_{II} &: & f_{II}, \phi_{II} & \quad (\text{SNGGII}), \end{aligned}$$

verändert werden, s. Abb. 4.3: (a). Die Amplitude $V^0 = 50 \text{ k}_B\text{T}$ bleibt währenddessen unverändert, sodass das SNGG I fest ist, charakterisiert durch die Abb. 3.8: (a) und (b). Entscheidend für die Untersuchung des Relaxationsprozesses ist, dass die Zeiten τ_I und τ_{II} groß genug gewählt werden, damit das System die zugehörigen stationären Verteilungen p_I^s und p_{II}^s erreichen kann. Groß genug bedeutet größer als die zu den Zuständen zugehörigen Relaxationszeiten. Betrachten wir die Ornstein-Uhlenbeck-Relaxationszeit τ_R^{eq} , ist es naheliegend anzunehmen, dass zwei Längenskalen des Einring-Systems den Relaxationsprozess maßgeblich beeinflussen werden: der Ringradius R und der Teilchendurchmesser d . Wie sich im weiteren Verlauf zeigen wird, skaliert die Relaxationszeit mit dR^2 . Insofern ist es von Vorteil, kleine Ringradien und kleine Teilchen zu wählen; in den Experimenten ist $R = 1.15 \mu\text{m}$ und $d = 1.3 \mu\text{m}$. Dadurch kann die Periodendauer des Protokolls $\tau_I + \tau_{II}$ signifikant verkürzt und die für hinreichend genaue Messwerte benötigte Statistik erhöht werden.

Um das Prinzip des Experiments zu illustrieren, wählen wir eine Situation in der das SNGG II nahe dem TGG ist. Für eine treibende Kraft von $f_{II} = 4 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}$ besitzt das gekippte periodische Potential U_{II} noch ein Minimum, um welches das Teilchen stark lokalisiert ist¹, s. Abb. 4.3: (b). Dieser arretierte Zustand gleicht dem Ornstein-Uhlenbeck-Prozess im harmonischen Potential, was deutlich in den Trajektorien von Abb. 4.4: (a) zu erkennen ist. Aufgrund des eingeschränkten Phasenraums fluktuiert das Teilchen nur über einen kleinen Bereich von x . Im Gegensatz dazu besitzt U_I kein Minimum mehr und das Teilchen wird entlang des Rings in einen laufenden Zustand (SNGG I) getrieben.

Nichtübereinstimmung mit dem TGG

Der Relaxationsprozess manifestiert sich in der Verteilung $p(x, t)$. Abb. 4.4: (a) zeigt diese, berechnet über 800 Wiederholungen des Protokolls, in Graustufen skaliert:

- Für Zeiten $-1 \leq t < 0$ s befindet sich das Teilchen im SNGG II, stark lokalisiert um das Potentialminimum. Die zugehörige stationäre Verteilung p_{II}^s besitzt ein scharfes Maximum, s. Abb. 4.4: (b).

¹Die Barriere beträgt $80 \text{ k}_B\text{T}$ und das Potential U_{II} kann nicht mehr direkt aus den Trajektorien rekonstruiert werden. Nach der Bestimmung der treibenden Kraft f_{II} (ohne periodisches Potential) muss deshalb anschließend aus dem bekannten Potential U_I das unbekannte Potential $U_{II} = U_I - (f_I + f_{II})x$ berechnet werden.

4.1 Übergang zwischen zwei stationären Nichtgleichgewichten

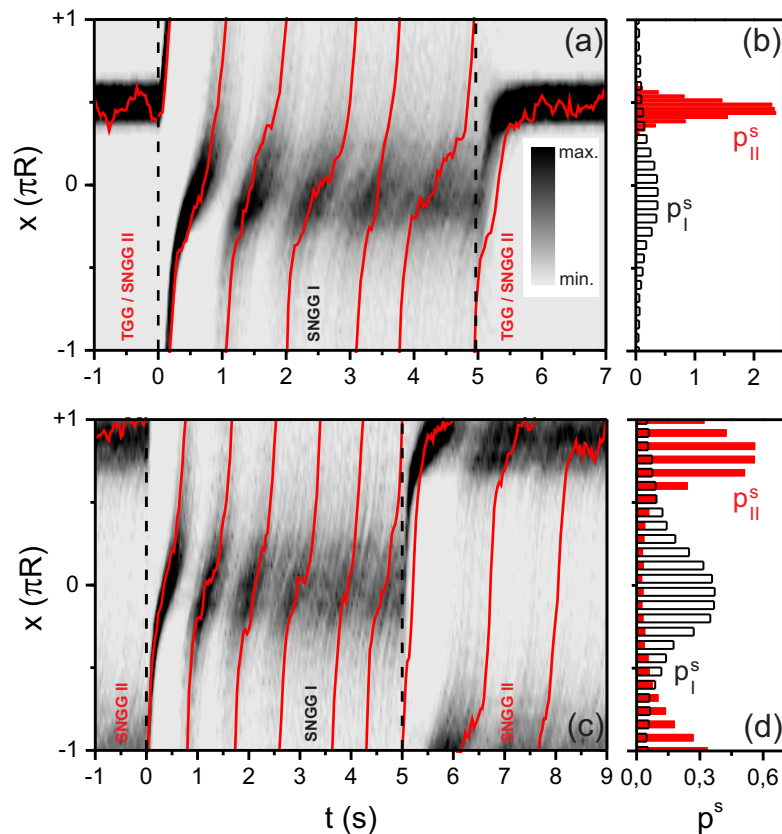


Abbildung 4.4: Trajektorien (—) und Verteilung $p(x, t)$ in Graustufen skaliert. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Übergänge zwischen den beiden SNGG, wobei in (a) ein arretierter Zustand und in (c) ein laufender Zustand für das SNGG II präpariert wurde. (b), (d) Zugehörige stationäre Verteilungen p_I^s und p_{II}^s .

- Nach dem Umschalten auf das SNGG I zur Zeit $0 \leq t \leq 5$ s beginnt das Teilchen entlang des Rings zu zirkulieren, was zu einer Verbreiterung und Verschiebung des Maximums von p führt, bis diese in die stationäre Verteilung p_I^s relaxiert ist, s. Abb. 4.4: (b).
- Wenn das Protokoll zurück in die TGG ähnlichen Bedingungen des SNGG II geändert wird, $5 < t \leq 7$ s, strebt p umgehend in die stationäre Verteilung p_{II}^s zurück.

Die Oszillationen in $p(x = \text{const.}, t)$, begründet in der Periodizität des Systems, sind bezeichnend für den Relaxationsprozess des SNGG I und stehen im Gegensatz zu der

4 Relaxation in ein stationäres Nichtgleichgewicht

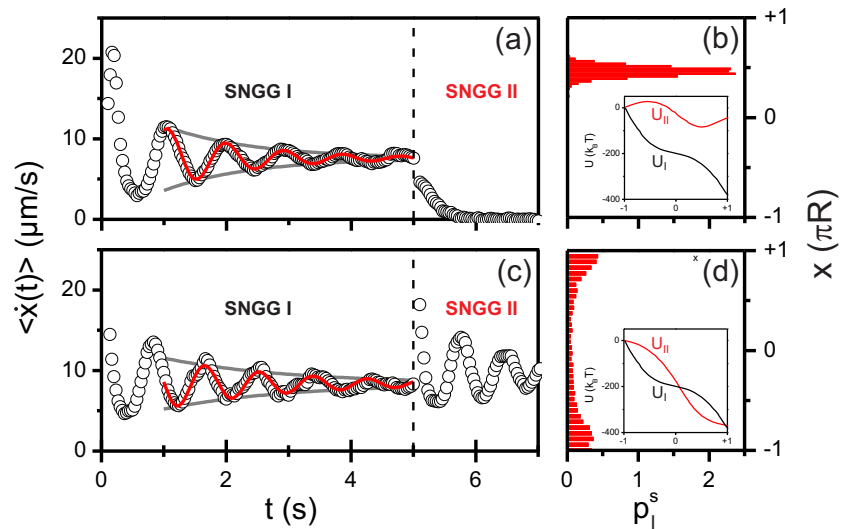


Abbildung 4.5: (a), (c) Mittlere Teilchengeschwindigkeit $\langle \dot{x}(t) \rangle$ nach dem Umschalten von dem SNGG II auf das SNGG I und *vice versa*. Die Parameter des SNGG II sind in Tab. 4.1 aufgelistet: (a), (i) und (c), (iv). Der Verlauf kann durch eine exponentiell gedämpfte Sinusfunktion (—) beschrieben werden. (b), (d) Zugehörige stationäre Verteilung p_1^s und Potentiale U_I und U_{II} .

Situation, wenn das Protokoll zurück in die TGG ähnlichen Bedingungen des SNGG II geändert wird und $p(x = \text{const.}, t)$ exponentiell gegen die stationäre Verteilung p_{II}^s strebt.

Dieser Gegensatz wird besonders in Abb. 4.4: (c) ersichtlich. Hier befindet sich das Teilchen für $-1 \leq t < 0$ s in einem laufenden Zustand ($f_{II} = 38 \text{ k}_B T / \mu\text{m}$ und $\phi_{II} = \pi$). Innerhalb von $0 \leq t \leq 5$ s erfolgt die Relaxation von p in die stationäre Verteilung p_I^s . Anschließend, $5 < t \leq 9$ s, kommt es zur Rückrelaxation in p_{II}^s , s. Abb. 4.4: (d). Für dieses Protokoll laufen beide Prozesse stark oszillierend ab².

Vergleichen wir die Abb. 4.4: (a) und (c), dann liegt neben dem oszillierenden Verhalten der wesentliche Unterschied in der Länge der Relaxationsprozesse. Offensichtlich läuft die Relaxation in das TGG erheblich schneller als die in das SNGG ab, was sich auf die Messdauer und die statistische Genauigkeit auswirkt.

²Vergleichen wir die Abb.4.4: (a), (b) und (c), (d) miteinander, dann sehen wir in der Lage der stationären Endverteilungen sehr eindringlich den Phasensprung von π , der nur im Protokoll von (c), (d) vorliegt. Dadurch wird das Messsignal dramatisch verstärkt. Der Versatz der beiden stationären Endverteilungen in (a), (b) stammt daher, dass das Teilchen von einem arretierten in einen laufenden Zustand wechselt und die Lage des Minimums bzw. der flachsten Stelle sich durch die Änderung von f verschiebt.

4.1 Übergang zwischen zwei stationären Nichtgleichgewichten

	f_{II} ($k_B T / \mu\text{m}$)	ϕ_{II}	v_{II}^s ($\mu\text{m/s}$)	τ_R (s)
(i)	4	π	0	1.4 ± 0.2
(ii)	4	0	0	1.6 ± 0.3
(iii)	38	π	3.4	1.6 ± 0.3
(iv)	52	π	9.7	1.9 ± 0.3
(v)	99	π	21	1.6 ± 0.3

Tabelle 4.1: Gemessene Relaxationszeit τ_R des SNGG I für unterschiedliche Systemparameter des SNGG II.

Übereinstimmung mit dem TGG

Um den Relaxationsprozess quantitativ untersuchen und damit die Frage, ob die Relaxationszeit universell ist, beantworten zu können, konzentrieren wir uns auf die mittlere Teilchengeschwindigkeit

$$\langle \dot{x}(t) \rangle = \left\langle \frac{x(t + \tau_E) - x(t - \tau_E)}{2\tau_E} \right\rangle.$$

Die Mittelung erfolgt über die 800 Zyklen des Protokolls. Abb. 4.5: (a) zeigt die zu dem Protokoll von Abb. 4.4: (a) zugehörige mittlere Teilchengeschwindigkeit. Nach dem Umschalten in das SNGG I zerfällt $\langle \dot{x} \rangle$ oszillierend auf die mittlere Umlaufgeschwindigkeit $v_I^s = 8.4 \mu\text{s}$. Für Zeiten $t \geq 1 \text{ s}$ kann $\langle \dot{x} \rangle$ durch eine gedämpfte Sinusfunktion mit Relaxationszeit $\tau_R = 1.4 \pm 0.2 \text{ s}$ und Oszillationsperiode $T_R = 0.8 \pm 0.1 \text{ s}$ beschrieben werden. Hier und nachfolgend entsprechen die Fehlerbalken der Standardabweichung bestimmt aus der halbierten Statistik.

Um zu überprüfen, ob die Relaxationszeit τ_R unabhängig von den Anfangsbedingungen ist, kann nun systematisch der Anfangszustand SNGG II über f_{II} und ϕ_{II} variiert und die Relaxation in den Endzustand SNGG I beobachtet werden. Exemplarisch zeigt Abb. 4.5: (b) den Verlauf von $\langle \dot{x} \rangle$ für $f_{II} = 52 k_B T / \mu\text{m}$ und $\phi_{II} = \pi$. Obwohl die Anfangsverteilungen in Abb. 4.5: (b) und (d) völlig unterschiedlich sind, ist der Zerfall von $\langle \dot{x} \rangle$ trotzdem identisch. Dieser Befund wird anhand Tab. 4.1 konstatiert, in der fünf Relaxationsprozesse für unterschiedliche Parameter des Anfangszustands SNGG II zusammengefasst sind. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit ergibt sich eine Relaxationszeit von $\tau_R = 1.6 \pm 0.3 \text{ s}$, die wie im Fall des TGG unabhängig von den gewählten Anfangsbedingungen ist.

4.2 Zeitskalen

Die experimentelle Herausforderung bei der Untersuchung der Relaxationsprozesse von Systemen wie molekularen Motoren [29, 111] oder Polymeren [112–114] bzw. Vesikeln [115] im Scherfluss, liegt zum einen in der schwierigen Manipulation derselben und zum anderen in der für eine ausreichende Statistik aufzubringenden Messdauer. Die 800 Zyklen des Protokolls entsprechen bei einer Protokolllänge von 9 s, vgl. Abb. 4.4: (c), schon einer Messdauer von 7200 s also 2 h. Da sich unter realen Bedingungen obige Systeme weit entfernt vom TGG befinden, ist nach unseren bisherigen Erkenntnissen von langen Relaxationszeiten, d.h. langen Messdauern auszugehen.

Ein großer experimenteller Mehrgewinn läge deshalb in der Vorhersage des Relaxationsprozesses eines Systems, ohne das System jemals gestört zu haben. Dass dies prinzipiell möglich ist, zeigt das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT), welches wir in Kapitel 5 ausführlich besprechen werden. Kurz gefasst verbindet es die Antwortfunktion einer Observablen nach einer Störung mit der Korrelationsfunktion der thermodynamisch konjugierten Größe [116–118]. Für uns heißt das, dass die dynamische Messung des Relaxationsprozesses durch die stationäre Messungen der entsprechenden Korrelationsfunktion ersetzt werden kann. Allerdings gilt das FDT ausschließlich für kleine Störungen um das TGG. Das Teilchen im gekippten periodischen Potential befindet sich aber weder im TGG, noch ist die angelegte Störung klein. Insofern ist nicht *a priori* klar, dass wir diese Ersatzmessung machen können.

Nach dem FDT ist für eine Kraftstörung die zu $\langle \dot{x} \rangle$ zugehörige Korrelationsfunktion die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion [118]

$$C(t) = \langle \dot{x}(t)\dot{x}(0) \rangle .$$

Für große Zeiten sind die Geschwindigkeiten unkorreliert und C strebt gegen $(v^s)^2$. Erstaunlicherweise lässt sich für kleine Zeiten, $t \geq 0.5$ s, die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion des SNGG I, wie $\langle \dot{x} \rangle$, durch eine gedämpfte Sinusfunktion mit Zerfallszeit $\tau_C = 1.2 \pm 0.2$ s und Oszillationsperiode $T_C = 0.8 \pm 0.1$ s beschreiben, s. Abb. 4.6: (a). Innerhalb der experimentellen Genauigkeit finden wir demnach $\tau_R = \tau_C$ sowie $T_R = T_C$. Um diese Aussage allgemeiner gültig zu formulieren, können in zusätzlichen Experimenten die Zeitskalen für unterschiedliche Werte von f und V^0 verglichen werden. In Abb. 4.6: (b) ist τ_R gegen τ_C für $40 \leq f \leq 80$ $k_B T / \mu m$ bei $V^0 = 50$ und 63 $k_B T$ aufgetragen. Zwar nehmen für größer werdende τ_R die Fehlerbalken zu (für $\tau_R \geq 2.2$ s beträgt die benötigte Messdauer etwa 3 h; die Messpunkte der Datensätze (\bullet) und (Δ) müssen deshalb mit unterschiedlichen Teilchen an unterschiedlichen Messtagen bestimmt werden), jedoch fallen alle Punkte im Rahmen der Messgenauigkeit auf eine Gerade mit Steigung 1. Folglich hält $\tau_R = \tau_C$ und die Bestimmung der Relaxationszeit kann über die stationäre Messung der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion erfolgen. Damit muss das System nicht nur nicht mehr gestört werden, sondern es reduziert sich auch die Messdauer dramatisch. Typischerweise erhält man eine aussagekräftige Statistik für C nach einer Messdauer von etwa 600 s, d.h. eine Größenordnung kleiner als im Fall der dynamischen Messung (7200 s).

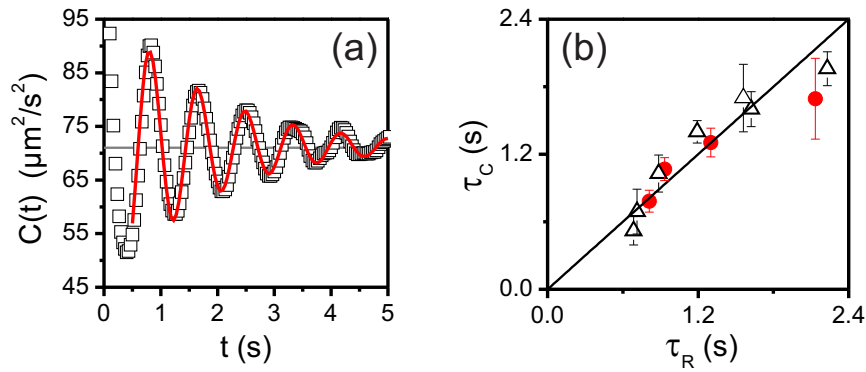


Abbildung 4.6: (a) Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $C(t)$ des SNGG I. Der Verlauf kann durch eine exponentiell gedämpfte Sinusfunktion (—) mit Zerfallszeit τ_C beschrieben werden. $C(t)$ zerfällt auf $(v_l^s)^2 = 71 \mu\text{m}^2/\text{s}^2$ (—). (b) Relaxationszeit τ_R gegen τ_C für unterschiedliche SNGG: treibende Kräfte f zwischen 40 und $80 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}$ bei $V^0 = 50 \text{ k}_B\text{T}$ (●) und $V^0 = 63 \text{ k}_B\text{T}$ (Δ).

4.3 Relaxationszeit aus der Smoluchowski-Gleichung

Wir formulierten die Vermutung, dass ein Unterschied zwischen der Relaxation in das TGG und der in ein SNGG die unterschiedliche Zeitskala ist. Offenbar ist $\tau_R^{\text{eq}} < \tau_R$. Die Gleichheit von τ_R und τ_C , verbunden mit der kurzen Messdauer zur Bestimmung von τ_C , erlaubt diese Ungleichung systematisch zu untersuchen. Da im Experiment der Parameterbereich der treibenden Kraft und der Potentialamplitude begrenzt ist, vgl. Abschnitt 3.5, macht hier eine zusätzliche Auswertung über die Smoluchowski-Gleichung Sinn.

Wie der Ornstein-Uhlenbeck-Prozess sollte auch die Relaxation des Teilchens im gekippten periodischen Potential durch die Smoluchowski-Gleichung

$$\partial_t p = -\partial_x (\mu_0 F - D_0 \partial_x) p \quad (4.2)$$

wiedergegeben werden. Für die Gesamtkraft $F = f - V^0 \cos(x/R)$ finden wir allerdings keine analytisch Lösung für $p(x, t)$. Für eine numerische Bestimmung transformieren wir in dimensionslose Einheiten,

$$x \rightarrow R \hat{x}, \quad t \rightarrow \tau_0 \hat{t}, \quad F \rightarrow (T/R) \hat{F}.$$

Hierin ist $-\pi < \hat{x} \leq +\pi$ die Winkelkoordinate und $\tau_0 \equiv R^2/D_0$ die charakteristische Zeitskala des Systems. Die Smoluchowski-Gleichung (4.2) geht damit in die dimensionslose Form

$$\partial_{\hat{t}} \hat{p} = -\partial_{\hat{x}} (\hat{F} - \partial_{\hat{x}}) \hat{p} \equiv \hat{L}_s \hat{p}$$

4 Relaxation in ein stationäres Nichtgleichgewicht

über. Da der Smoluchowski-Operator \hat{L}_s nicht explizit von der Zeit abhängt, können wir über einen Separationsansatz $\hat{p}(\hat{x}, \hat{t}) = \sum_n e^{-\alpha_n \hat{t}} \varphi_n(\hat{x})$ in die Eigenwertgleichung

$$-\alpha_n \varphi_n = \hat{L}_s \varphi_n \quad (4.3)$$

mit sortierten Eigenwerten $\alpha_0 < \alpha_1 \leq \alpha_2 \leq \dots$ wechseln. Der niedrigste Eigenwert $\alpha_0 = 0$ gehört zur stationären Verteilung. Die höheren Eigenwerte können komplex sein. Ihre positiven Realteile $\mathcal{R}\alpha_n$ legen das asymptotische Zeitverhalten $\varepsilon_n \equiv |\mathcal{R}\alpha_n|^{-1}$ des Relaxationsprozesses fest.

Nach [108] können wir die Eigenwertgleichung (4.3) in einer passenden Basis lösen. Dabei unterscheiden wir linke $\langle k|$ von rechten $|l\rangle$ Basisfunktionen, wobei die Basis vollständig und orthogonal sein muss, $\langle k, l\rangle = \delta_{kl}$. Die Eigenfunktionen sind durch $\varphi_n = \sum_l c_l^n |l\rangle$ gegeben. Setzen wir die Reihe in die Eigenwertgleichung (4.3) ein und multiplizieren von links mit $\langle k|$, bleibt

$$-\alpha_n c_k^n = L_{kl} c_l^n, \quad (L_{kl}) \equiv \langle k, \hat{L}_s l\rangle. \quad (4.4)$$

Aufgrund der Periodizität des Systems, wählen wir als Basisfunktion die komplexe Exponentialfunktion,

$$\langle k, \hat{x}\rangle = e^{-ik\hat{x}}/\sqrt{2\pi}, \quad \langle \hat{x}, l\rangle = e^{il\hat{x}}/\sqrt{2\pi}, \quad \int_0^{2\pi} d\hat{x} |\hat{x}\rangle \langle \hat{x}| = 1.$$

Die Darstellung der Gesamtkraft in der gewählten Basis ist dann

$$\hat{F}(\hat{x}) = \sum_k \left[\hat{f} \delta_{k,0} - k \frac{\hat{V}^0}{2} (\delta_{k,+1} - \delta_{k,-1}) \right] e^{ik\hat{x}}.$$

Aufgrund des periodischen Potentials ist die Matrix (L_{kl}) tridiagonal und die Integration liefert die Matrixelemente

$$L_{kk} = -k(k + i\hat{f}), \quad L_{kk\pm 1} = \pm ik\hat{V}^0/2. \quad (4.5)$$

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen können über Standardalgorithmen gefunden werden, wobei die Anzahl der Matrixeinträge auf eine endliche Zahl festgelegt werden muss. Hier konvergieren die Eigenwerte ab etwa 30 Einträgen. In Abb. 4.7: (a) wird die stationäre Verteilung $p_1^s(x)$ des SNGG I mit dem zugehörigen Eigenwert $\varphi_0(\hat{x}R)$ verglichen. Die Übereinstimmung rechtfertigt *a posteriori* die Beschreibung durch die Smoluchowski-Gleichung mit der Temperatur T des Wärmebads³.

Der komplette Satz an Eigenwerten und Eigenfunktionen beschreibt den Relaxationsprozess in ein SNGG. Im Grenzfall langer Zeiten ist jedoch nur der niedrigste, von

³Dass die beiden Verteilungen nicht exakt übereinstimmen, begründet sich in den Korugationen des experimentellen Potentials, hervorgerufen durch optische Abbildungsfehler, vgl. Abschnitt 3.3. Für einen exakten Vergleich müsste das analytische Potential den genauen Verlauf des experimentellen Potentials wiedergeben.

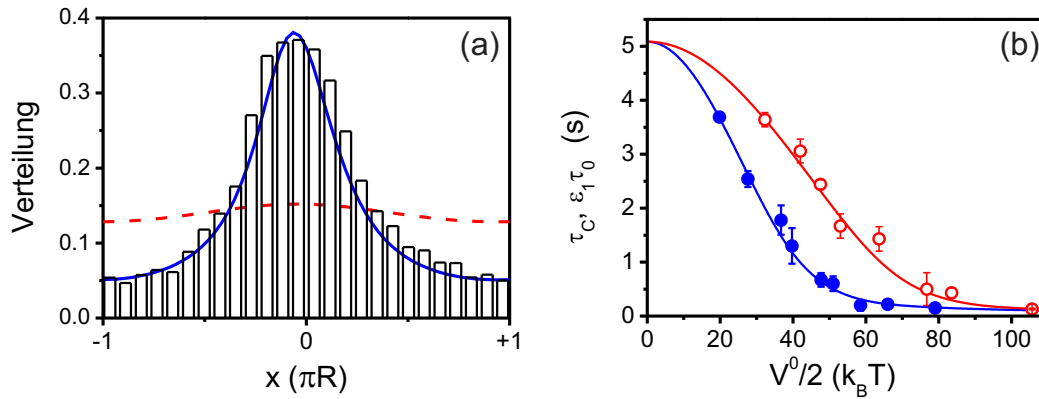


Abbildung 4.7: (a) Stationäre Verteilung $p_1^s(x)$ (\square) und numerische Lösung der Smoluchowski-Gleichung $\varphi_0(\hat{x}R)$ (—) für $f = 53 k_B T / \mu m$, $V^0 = 50 k_B T$ und $R = 1.15 \mu m$. (SNGG I). Im Grenzfall großer treibender Kräfte $f = 500 k_B T / \mu m$ strebt $\varphi_0(\hat{x}R)$ gegen die Gleichverteilung $1/(2\pi R)$ (- -). (b) Zerfallszeiten τ_c der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion C (\bullet : $19 k_B T / \mu m$, \circ : $31 k_B T / \mu m$) und numerisch bestimmte Relaxationszeiten $\epsilon_1 \tau_0$ (—, —).

Null verschiedene Eigenwert α_1 relevant und die Relaxationszeit liegt über $\epsilon_1 \tau_0$ fest. In Abb. 4.7: (b) sind für zwei feste treibende Kräfte f die experimentell bestimmten Zerfallszeiten τ_c der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion C und die numerisch berechneten Relaxationszeiten $\epsilon_1 \tau_0$ als Funktion der Potentialamplitude V^0 gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist evident und unterstreicht, dass die Antwortfunktion und die Korrelationsfunktion dasselbe Zeitverhalten teilen und die Bestimmung der Relaxationszeit über die stationäre Messung der Korrelationsfunktion erfolgen kann.

Die monoton verlaufenden Funktionen der Abb. 4.7: (b) teilen offensichtlich zwei Grenzfälle, die unabhängig von der treibenden Kraft f sind. Für kleine Potentialamplituden V^0 vereinfacht sich die Smoluchowski-Gleichung (4.2) zu

$$\partial_t p = D_0 \partial_x^2 p,$$

denn $F \approx f$ und somit $\partial_x F \approx 0$. In diesem Fall wird die Matrix (L_{kl}) diagonal, vgl. Gl. (4.5), sodass wir unmittelbar die Realteile der Eigenwerte $\mathcal{R}\alpha_n = -n^2$ und darüber die Relaxationszeit $\epsilon_1 \tau_0 = R^2/D_0$ ablesen können. Offenkundig ist der Relaxationsprozess über die Zeitskala festgelegt, die das Teilchen benötigt um entlang des Rings zu diffundieren und über die Stokes-Einstein-Relation (2.10) bleibt $\tau_R = 5.1 s$. Für große Potentialamplituden ist das Teilchen stark um das Potentialminimum lokalisiert. Bei solch einem arretierten Zustand nahe dem TGG könne wir f vernachlässigen, weswegen (L_{kl}) reell wird, vgl. Gl. (4.5). Infolgedessen läuft der Relaxationsprozess ohne Oszillationen und rein exponentiell ab. Entwickeln wir das Potential in einer Taylor-

4 Relaxation in ein stationäres Nichtgleichgewicht

Reihe um das Minimum, erhalten wir in 2. Ordnung $U = V^0(x/R - \pi/2)^2 - 1$. Diese Näherung deckt sich mit dem Ornstein-Uhlenbeck-Prozess im harmonischen Potential, vgl. Gl. (4.2), und die Relaxationszeit strebt gegen $\tau_R = 3\pi\eta dR^2/(2V^0) = 0.04$ s.

In quantitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigen somit die numerischen Lösungen der Smoluchowski-Gleichung, dass die Relaxationszeit des Systems mit zunehmender Entfernung vom TGG stark (um zwei Größenordnungen) anwächst und somit, zumindest für das Einring-System, $\tau_R^{\text{eq}} < \tau_R$ gilt.

5 Fluktuations-Dissipations-Theorem im stationären Nichtgleichgewicht

Das FDT kann als Brücke zwischen der Nichtgleichgewichts- und Gleichgewichtsstatistik gesehen werden, da es die Bestimmung von Nichtgleichgewichtsgrößen wie Mobilitäten oder Suszeptibilitäten über Gleichgewichtsgrößen wie Diffusionskoeffizienten oder Leistungsspektren und *vice versa* ermöglicht. Innerhalb unterschiedlicher wissenschaftlicher Gebiete wie beispielsweise der Thermostatistik, Elektrodynamik, Festkörper- und Biophysik oder physikalischen Chemie findet es deshalb weitläufig Anwendung [119]. In seiner originalen Herleitung gilt das FDT ausschließlich nahe dem TGG, weswegen seine Verletzung ein eindeutiges Kennzeichen eines Systems im Nichtgleichgewicht ist.

In diesem Kapitel wird das FDT für ein SNGG untersucht. Dabei werden zwei für das SNGG verallgemeinerte Varianten validiert, s. Abb. 5.1. Obwohl beide Varianten theoretisch äquivalent sind, weisen sie experimentell signifikante Abweichungen in ihrer statistischen Genauigkeit voneinander auf.

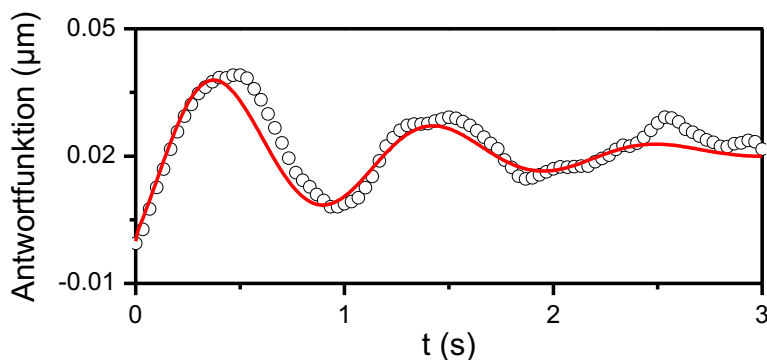


Abbildung 5.1: Vergleich zwischen der integrierten Antwortfunktion (o) und der Korrelationsfunktion (—) einer der beiden verallgemeinerten Variante des FDT.

5.1 Fluktuations-Dissipations-Theorem

Die Antwort eines Systems auf eine externe Störung ist nicht nur in der Elektrodynamik, verankert in den Kramers-Kronig-Relationen, sondern auch in der Thermodynamik von zentraler Rolle. Nach dem Onsagerschen Regressionsprinzip hängt die lineare Antwort eines Systems auf Abweichungen gegenüber den statistischen Mittelwerten nicht davon ab, ob diese Abweichungen durch eine spontane Fluktuation oder durch eine externe, infinitesimale Störung verursacht werden [116, 117]. Oder anders formuliert: Die Antwort des Systems auf eine externe, infinitesimale Störung ist ununterscheidbar von dem Zerfall einer internen Fluktuation.

5.1.1 Ursprüngliche Form

Die Störung durch ein externes Feld bedeutet für ein System im TGG in der Regel die Änderung der Erwartungswerte seiner Observablen. Die Antwortfunktion einer Observablen a zur Zeit t auf ein infinitesimales Feld h , angelegt zu einer früheren Zeit t' , ist die Funktionalableitung

$$R_{a,h}(t - t') \equiv \frac{\delta \langle a(t) \rangle}{\delta h(t')}. \quad (5.1)$$

Sie folgt aus der Taylor-Entwicklung

$$\langle a(t) \rangle = \langle a \rangle^{\text{eq}} + \int_{-\infty}^t dt' R_{a,h}(t - t') h(t') + \mathcal{O}(h^2) \quad (5.2)$$

des gestörten Mittelwerts $\langle a(t) \rangle$ um den Gleichgewichtsmittelwert $\langle a \rangle^{\text{eq}}$. Dabei bedingt die kausale Verknüpfung zwischen Antwort und Störung, dass die Antwortfunktion $R_{a,h}(t - t')$ nur von der Zeitdifferenz abhängt und null für $t < t'$ ist.

Das FDT in seiner allgemeinsten Form

$$TR_{a,h}(t - t') = \langle a(t)b(t') \rangle^{\text{eq}} \quad (5.3)$$

setzt nun über die Temperatur des Wärmebads die Antwortfunktion zu der Gleichgewichts-Korrelationsfunktion der Observablen a und b in Beziehung. Hierin ist b die zu h konjugierte Observable, d.h. sie ist die Ableitung der Energieproduktionsrate nach der Störung [118], $b = \partial_h \dot{U}$. Damit drückt das FDT unmittelbar das Onsagersche Regressionsprinzip aus. Dieses Prinzip erscheint völlig plausibel, denn das System kann nicht zwischen externen und internen Fluktuationen unterscheiden und wird nach beiden wieder in das TGG zurück relaxieren. Der große experimenteller Mehrgewinn liegt damit in der Vorhersage der Antwort des Systems auf eine Störung, ohne diese jemals direkt beobachten zu müssen [20].

5.1.2 Fluktuations-Dissipations-Theorem im Nichtgleichgewicht

Das FDT in seiner bisherigen Form ist ausschließlich für Systeme nahe dem TGG gültig. Für SNGG wurde in [28] erstmals die Verletzung der Gleichgewichtsform des FDT in Bezug zu der Rate der dissipierten Wärme gebracht. Daran anschließend konnte in [27] und [120] gezeigt werden, dass die Gleichgewichtsform des FDT für ins SNGG getriebene Systeme erhalten bleibt, wenn man in das mitbewegte Bezugssystem wechselt. Jedoch verallgemeinerte Agarwal schon früher, ausgehend von der Smoluchowski-Gleichung, die Gleichgewichtsform des FDT auf getriebene Systeme mit stochastischer Dynamik [121].

Auf ein System, welches durch das zeitlich konstante Feld h_0 in ein SNGG getrieben und durch die Smoluchowski-Gleichung $0 = L^s p^s$ beschrieben wird, wenden wir ein infinitesimales, zeitabhängiges Störfeld $h(t)$ an, s. Abb. 5.2. Die folgenden Herleitungen orientiert sich an [21] und [48].

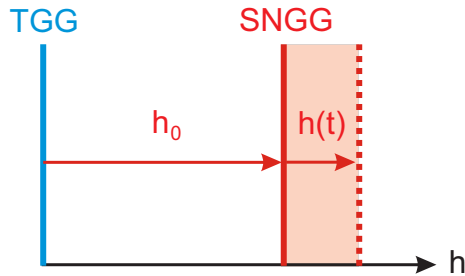


Abbildung 5.2: Durch das konstante Feld h_0 wird das System aus dem TGG in ein SNGG getrieben. Durch Anlegen eines infinitesimalen Störfeldes $h(t)$ wird das System dann aus diesem ausgelenkt. Aus [48], abgeändert.

Das Feld h stört den Smoluchowski-Operator gemäß $L^s(x) \rightarrow L^s(x) + hL^h(x)$. Wir entwickeln die Verteilung $p(x, t) = p^s(x) + p^h(x, t) + \mathcal{O}(h^2)$ in Potenzen von h und erhalten damit die Smoluchowski-Gleichung

$$\partial_t p^h = L^s p^h + h L^h p^s \quad (5.4)$$

des gestörten Zustandes [119]. Die formale Lösung dieser ist

$$p^h(x, t) = \int_{-\infty}^t dt' e^{L^s(t-t')} h(t') L^h p^s. \quad (5.5)$$

Um die Antwortfunktion $R_{a,h}$ der Observablen a zu berechnen, teilen wir den zeitabhängigen Mittelwert des gestörten Zustands über die Entwicklung von p in

$$\langle a(t) \rangle = \int dx a(x) p(x, t) = \langle a \rangle^s + \int dx a(x) p^h(x, t)$$

auf. Hierin ist $\langle a \rangle^s$ der zeitunabhängige Mittelwert des ungestörten, stationären Zustands. Durch Einsetzen der formalen Lösung (5.5) erhalten wir

$$\langle a(t) \rangle = \langle a \rangle^s + \iint dt' dx a(x) e^{L^s(x)(t-t')} h(t') L^h(x) p^s(x)$$

und der Vergleich mit Gl. (5.2) liefert die Antwortfunktion

$$R_{a,h}(t-t') = \int dx a(x) e^{L^s(x)(t-t')} L^h(x) p^s(x). \quad (5.6)$$

Diese können wir durch Definition der Observablen

$$b^A \equiv T(L^h p^s)/p^s \quad (5.7)$$

in die Form einer Korrelationsfunktion

$$TR_{a,h}(t-t') = \langle a(t) b^A(t') \rangle \quad (5.8)$$

bringen. Damit haben wir eine zum TGG äquivalente Darstellung des FDT gewonnen, worin nach Agarwal [121] die Observable b^A die zum Störfeld h konjugierte Größe ist.

5.1.3 Konjugierte Observable - Stochastische Entropie

Wenn die vorherige Herleitung eine Schwäche besitzt, dann dass sie keine physikalische Interpretation zulässt. Eine Diskussion des verallgemeinerten FDT erfolgte in [122] und [123]. In [21] gelang dann über das Konzept der stochastischen Entropie eine transparente Interpretation.

Für eine Einordnung konzentrieren wir uns auf zwei Systeme die sich im SNGG befinden und durch das Feld h getrennt sind. Die Smoluchowski-Gleichung (5.4) verliert dann ihren Zeitableitungsterm und geht in die stationäre Form

$$h L^h p^s = -L^s p^h$$

über. Damit überführen wir $R_{a,h}$ nach Gl. (5.6) mit $p^h = h(t) \partial_h p(x, t)|_{h=0}$ in

$$R_{a,h}(t-t') = \int dx a(x) [-e^{L^s(x)(t-t')} L^s(x)] \partial_h p(x, t)|_{h=0}.$$

Nutzen wir die Eigenschaft $e^{L^s(x)(t-t')} L^s = -\partial_{t'} e^{L^s(x)(t-t')}$ aus, dann können wir mit der stationären Verteilung p^s in

$$R_{a,h}(t-t') = \partial_{t'} \int dx a(x) e^{L^s(x)(t-t')} \frac{\partial_h p(x, t)|_{h=0}}{p^s(x)} p^s(x) \quad (5.9)$$

erweitern. Die Definition der Systementropie (2.14) legt die Einführung der Observablen

$$b^E \equiv T \partial_t \frac{\partial_h p(x, t)|_{h=0}}{p^s(x)} = T \partial_t \partial_h \ln p(x, t)|_{h=0} = -T \partial_h s^{\text{sys}} \quad (5.10)$$

nahe. Anhand dieser kann $R_{a,h}$ nach Gl. (5.9) wieder in die Form einer Korrelationsfunktion

$$TR_{a,h}(t-t') = \langle a(t) b^E(t') \rangle \quad (5.11)$$

gebracht werden [21]. Wir sehen nun den Zusammenhang zum FDT eines Systems im TGG. Die Rolle der hinsichtlich zur Energieproduktionsrate konjugierten Observablen b übernimmt die hinsichtlich zur Entropieproduktionsrate konjugierte Observable b^E .

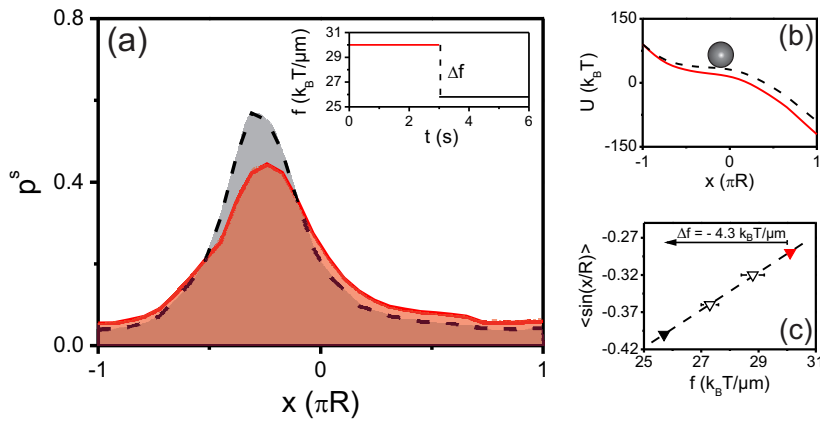


Abbildung 5.3: (a) Stationäre Verteilung des ungestörten (—) und gestörten Zustands (- -). (b) Zugehörige Potentiale mit $V^0 = 29 k_B T$ und $f = 30 k_B T / \mu m$ (—) bzw. $f = 30 k_B T / \mu m - \Delta f$ (- -). (c) Linearer Zusammenhang zwischen der Observablen $a = \langle \sin(x/R) \rangle$ und der treibenden Kraft f .

5.2 Teilchen im gekippten periodischen Potential

Die bekannteste Form des FDT ist sicherlich die Stokes-Einstein-Relation (2.10). Über die Temperatur des Wärmebads verknüpft sie die Mobilität, definiert als Antwort der mittleren Geschwindigkeit eines Teilchens auf eine externe, infinitesimale Kraftstörung, mit dessen Diffusionskoeffizienten [45], $D_0 = T\mu_0$. Blickle *et al.* untersuchten für ein Teilchen im gekippten periodischen Potential diese Relation und zeigten, dass die Erweiterung auf SNGG durch einen additiven Verletzungsterm erfolgt [22, 27], $D_0 = T\mu_0 + I$. Damit konnte erstmals ein verallgemeinertes FDT validiert werden, allerdings nur in einer zeitunabhängigen Form.

Insofern liegt es nahe, das Einring-System als paradigmatisches System zu nutzen, um die beiden verallgemeinerten, zeitabhängigen Varianten (5.8) und (5.11) des FDT zu testen. Die experimentellen Methoden entsprechen damit denjenigen aus den beiden vorherigen Kapiteln und zur detaillierten Beschreibung sei auf diese verwiesen.

5.2.1 Infinitesimale Störung im Experiment

Nach ihrer Definition (5.1) ist die Antwortfunktion die Funktionalableitung von $\langle a(t) \rangle$ nach der Störung h im Grenzfall $h \rightarrow 0$: $R_{a,h}(t) \equiv \delta \langle a(t) \rangle / \delta h(0)$. Experimentell ist solch eine Funktionalableitung allerdings nicht zugänglich. Hingegen kann für eine

stufenförmige Störung der Höhe Δh die integrierte Antwortfunktion

$$\mathcal{R}(t) \equiv \int_0^t d\tau R_{a,h}(\tau) = \frac{\langle a(t) \rangle_u - \langle a \rangle_g}{-\Delta h}, \quad (5.12)$$

gemessen werden. Hierin ist $\langle a(t) \rangle_u$ der Mittelwert des ungestörten Zustands, bestimmt nachdem die Störung abgeschaltet wurde und $\langle a \rangle_g$ ist der Mittelwert des gestörten Zustands, gewonnen über eine separate stationäre Messung. Im Prinzip erlaubt das FDT die freie Wahl von a und Δh . Aufgrund der Symmetrie des System bietet sich aber die glatte Variable $\sin(x/R)$ an und wir legen $a \equiv \sin(x/R)$ fest. Sie kann direkt aus der Koordinate $-\pi R < x \leq +\pi R$ mit $R = 1.18 \mu\text{m}$, welche in Einheiten der Bogenlänge in mathematisch positiver Richtung gemessen wird, bestimmt werden. Die Störung des SNGG mit $V^0 = 29 \text{ k}_B\text{T}$ und $f = 30 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}$, s. Abb. 5.3: (a), erfolgt nahe dem Experiment zur Untersuchung der Relaxation durch eine stufenförmige Änderung der treibenden Kraft, $\Delta h = \Delta f$. Dazu wird mit einer Periode von 6 s ca. 4000mal zwischen dem ungestörten und gestörten SNGG hin- und hergeschaltet, wobei die treibende Kraft um $\Delta f = -4.3 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}$ reduziert wird¹, s. eingebettete Abbildung in Abb. 5.3: (a) und Abb. 5.3: (b). Alle anderen Systemparameter bleiben währenddessen unverändert.

Tatsächlich gilt das FDT nur für eine infinitesimale Störung. Experimentell ist dies aber nicht umsetzbar. Um innerhalb des linearen Antwortbereichs zu bleiben, muss deshalb gesichert sein, dass der Mittelwert von a linear von Δf abhängt. In Abb. 5.3: (c) sind die Mittelwerte $\langle a \rangle$ für den ungestörten und gestörten Zustand über der treibenden Kraft f aufgetragen. Die zusätzlichen Messwerte zwischen diesen ($f = 28.8$ und $27.3 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}$) bestätigen, dass für eine Störung von $\Delta f/f = 4.3/30 \simeq 14\%$ die erforderliche lineare Abhängigkeit vorliegt und somit Δf hinreichend klein ist.

Stabilität der Potentialamplitude

Die Störung der treibenden Kraft f von lediglich 14% ist äußerst gering. Damit verbunden sind kleine Messsignale, die hoch empfindlich auf die Variation von anderen Systemparametern sind. Als problematisch stellt sich hier die Potentialamplitude V^0 heraus. Das periodische Potential des Einring-Systems wird über einen EOM erzeugt, s. Abschnitt 3.3, der aus einer Pockels-Zelle und einem vor- und nachgeschalteten Polarisationsfilter besteht. Die Pockels-Zelle dreht abhängig von der an ihr angelegten Spannung die Polarisation des Laserstrahls. Der Verlauf der Laserintensität nach den Polarisationsfiltern erfolgt nach Abb. 5.4. Innerhalb der gestrichelten Linien in Abb. 5.4 wird eine Spannungsmodulation (grau schattierter Bereich) um eine Offset-Spannung (schwarze Linie) linear in eine Intensitätsmodulation um eine Offset-Intensität übersetzt. Der Wechsel von dem ungestörten und in den gestörten Zustand erfolgt durch

¹Um den Messaufwand zu minimieren, muss die Zeitskala des Systems so gewählt werden, dass die Messgrößen zügig konvergieren. Entscheidend ist dabei die Relaxationszeit τ_R . Aus Abschnitt 4.3 ist bekannt, dass die Skala von τ_R durch die Wahl des Radius R des Einring-Systems und des Teilchendurchmessers d beeinflusst werden kann, $\tau_R \sim dR^2$. Für die Experimente werden deshalb kleine Teilchen $d = 1.3 \mu\text{m}$ und ein kleiner Radius $R = 1.18 \mu\text{m}$ verwendet.

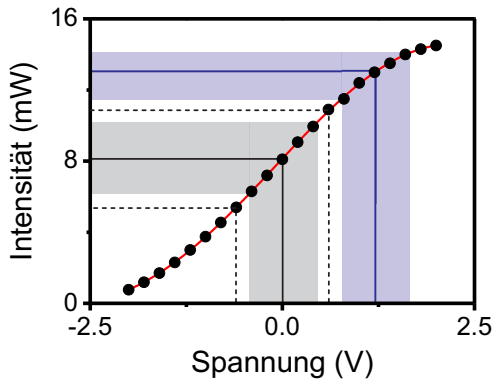


Abbildung 5.4: Kennlinie des EOM. Innerhalb der gestrichelten Linien wird eine Spannungsmodulation (grau schattierter Bereich) um eine Offset-Spannung (schwarze Linie) linear in eine Intensitätsmodulation übersetzt. Außerhalb davon (blaue Linie und blau schattierter Bereich) erfolgt die Übersetzung nicht mehr linear.

die Störung der treibenden Kraft, d.h. durch Änderung der Offset-Spannung am EOM. Ist dieser nun nicht exakt auf den linearen Bereich eingestellt und die Amplitudenmodulation groß (im Experiment etwa 0.8 V), dann führt eine höhere Offset-Spannung dazu, dass die Spannungsmodulation nicht mehr linear übersetzt wird und folglich die Amplituden der periodischen Potentiale des ungestörten und gestörten Zustands nicht dieselben sind (überspitzt in Abb. 5.4 durch die blaue Linie und den blau schattierten Bereich dargestellt). Schon eine Abweichung von wenigen Prozent macht aber die Messung des FDT unmöglich. Der entscheidende Maßstab ist letztlich die Abweichung der Potentialamplituden des ungestörten und gestörten Zustands voneinander. Deshalb wurde die Grundspannung des EOM in separaten Experimenten so eingestellt, dass über die Störung von $\Delta f = 4.3 k_B T / \mu\text{m}$ die Abweichungen in den Potentialamplituden $\leq 1\%$ sind.

5.3 Verletzung der Gleichgewichtsform

Zur Veranschaulichung betrachten wir zuerst die Verletzung der Gleichgewichtsform (5.3) des FDT. Da $b = \partial_{\Delta f} \dot{U} = \dot{x}$ die konjugierte Observable zu Δf bezüglich \dot{U} ist, lautet diese

$$T R_{a,\Delta f}(t) = \langle a(t)\dot{x}(0) \rangle. \quad (5.13)$$

Definieren wir nun für eine Observable b die zu a zugehörige, integrierte Korrelationsfunktion über $\mathcal{C}_b \equiv \int_0^t d\tau \langle a(\tau)b(0) \rangle$, dann ist

$$T \mathcal{R}(t) = \mathcal{C}_{\dot{x}}(t) \quad (5.14)$$

die integrierte Version von Gl. (5.13). In Abb. 5.5: (a) wird die Antwortfunktion \mathcal{R} der dynamischen Messung über die stufenförmige Störung mit der integrierten, normalisierten Korrelationsfunktion $\tilde{\mathcal{C}}_{\dot{x}}$, bestimmt über die stationäre Messung des ungestörten Zustands, verglichen. Beide Funktionen oszillieren mit einer Periode von 1 s

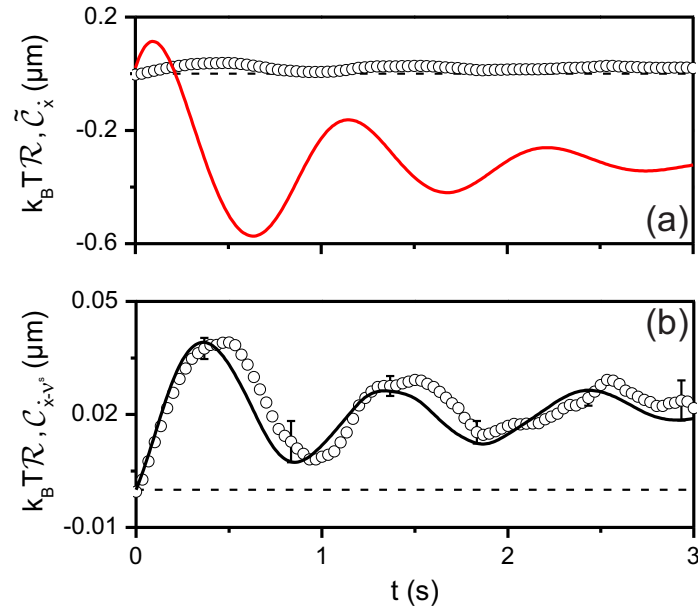


Abbildung 5.5: (a) Integrierte Antwortfunktion $\mathcal{R}(t)$ (o) und normalisierte, integrierte Korrelationsfunktion $\tilde{C}_x(t) \equiv C_x(t) - \langle a \rangle \langle \dot{x} \rangle t$ (—) entsprechend der integrierten Gleichgewichtsform (5.13) des FDT. (b) Integrierte Antwortfunktion $\mathcal{R}(t)$ (o) und integrierte Korrelationsfunktion $C_{\dot{x}-v^s}(t)$ (—) entsprechend der integrierten, verallgemeinerten Variante (5.15) des FDT.

entsprechend einer mittleren Umlaufgeschwindigkeit von $v^s = 7.4 \mu\text{m/s}$ des Teilchens. Wie schon in den Experimenten zur Relaxation zeigt sich auch hier das oszillierende Verhalten als inhärentes Merkmal des Einring-Systems. Im Gegensatz dazu fällt die Antwortfunktion eines SNGG nahe dem TGG immer exponentiell ab, vgl. Unterabschnitt 4.1.2. Dies und die Tatsache, dass die Antwortfunktion mehr als eine Größenordnung kleiner als die Korrelationsfunktion ist, lässt erkennen, dass das System weit entfernt dem TGG ist.

Datenanalyse

Da die Fokker-Planck-Zeit $\tau_{FP} = 0.3 \mu\text{s}$ des Teilchens erheblich geringer als das zeitliche Auflösungsvermögen $\tau_E = 10 \text{ms}$ ist, müssen wir uns im Klaren sein, dass wir im Experiment nur die gemittelte Teilchengeschwindigkeit $\bar{\dot{x}}(t) \rightarrow \int_{t-\tau_E}^{t+\tau_E} dt' \dot{x}(t') / (2\tau_E)$ messen werden. Wir müssen deshalb den Einfluss von τ_E auf die Korrelationsfunktion

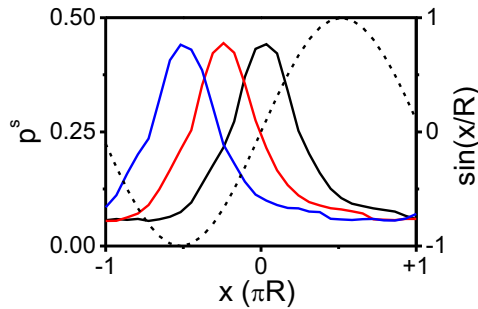


Abbildung 5.6: Stationäre Verteilung $p^s(x)$ und Observable $\sin(x/R)$ (---) des ungestörten Zustands für unterschiedlich Orientierungen des Koordinatensystems. Die zugehörigen Mittelwerte $\langle \sin(x/R) \rangle$ betragen 0.05 (—), -0.29 (—) und -0.47 (—).

von Gl. (5.13) untersuchen. Als Zeitintegral ist diese über

$$\langle a(t' + t)\dot{x}(t') \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' a(t' + t)\dot{x}(t')$$

gegeben. Wir zerlegen das Integral in eine Summe aus Integralen der Länge $2\tau_E$,

$$\langle a(t' + t)\dot{x}(t') \rangle = \sum_{t_i} \int_{t_i - \tau_E}^{t_i + \tau_E} dt' a(t' + t)\dot{x}(t').$$

Greifen wir vorweg, dass die Observable $a = \sin(x/R)$ auf dem Zeitintervall $2\tau_E$, im Gegensatz zu \bar{x} und damit insbesondere zu \dot{x} , gering fluktuiert, s. Abb. 5.9: (a) und (b), können wir a aus dem Integral herausziehen und \dot{x} durch \bar{x} ersetzen,

$$\langle a(t' + t)\dot{x}(t') \rangle = 2\tau_E \sum_{t_i} a(t_i + t)\bar{x}(t_i).$$

Die Korrelationsfunktion kann nun über diese Gleichung bestimmt werden, zwangsläufig ist aber die Messgenauigkeit über die Größe von τ_E begrenzt². Wir bezeichnen ab jetzt \bar{x} wieder als \dot{x} .

Neben der Glattheit ist eine weitere experimentell vorteilhafte Eigenschaft der Observablen $\sin(x/R)$, dass ihr Mittelwert und darüber die Amplitude und der Fehler des Messsignals durch die Lage des Koordinatensystems beeinflusst werden können. Wir können dies anhand von Abb. 5.6 veranschaulichen: Der Mittelwert von $\sin(x/R)$ variiert mit der stationären Verteilung p^s . Er wird maximal/minimal, wenn das Maximum der stationären Verteilung p^s auf das Maximum/Minimum von $\sin(x/R)$ fällt; der Unterschied zwischen den unterschiedlichen Mittelwerten beträgt fast eine Größenordnung. Dies reduziert auch den Messfehler, denn das geringe Signal-Rausch-Verhältnis für das Maximum von p^s wird dann mit einem betragsmäßig großem Wert

²Für eine ordentliche Bestimmung der Korrelationsfunktion darf die momentane Teilchengeschwindigkeit \dot{x} ausschließlich von der Drift und Diffusion entlang des Rings abhängen. Minimale Fluktuationen des Teilchens aus der Ringebene heraus lassen sich aber nicht vollständig unterdrücken [91–94]. Nach Abschnitt 3.1 kann dies, aufgrund der veränderten Laserintensität die das Teilchen dann spürt, \bar{x} beeinflussen. Die Wahl eines passendes Immersionsöls (Cargille, Series A, $n = 1.54$) kann diesen Effekt minimieren.

von $\sin(x/R)$ gewichtet. Nach Gl. (5.12) fällt die integrierte Antwortfunktion \mathcal{R} für große Zeiten auf $(\langle a \rangle_u - \langle a \rangle_g)/(-\Delta f)$ ab. Die Differenz $\delta \equiv \langle a \rangle_u - \langle a \rangle_g$ berechnet sich über

$$\delta = \int dx \sin(x/R + \varphi) [p_u^s(x) - p_g^s(x)].$$

wobei φ eine Drehung des Koordinatensystems beschreibt. Die Bestimmung von \mathcal{R} ist optimal, wenn δ groß wird. Wir drehen deshalb dementsprechend das Koordinatensystem.

5.4 Unterschiedliche Varianten

Wir haben bereits gesehen, dass das FDT auf SNGG verallgemeinert werden kann, wenn die konjugierte Variable zu Δf bezüglich der Entropieproduktionsrate \dot{s}^{sys} gewählt wird, $b^E = -T \partial_{\Delta f} \dot{s}^{\text{sys}}$. Nach Gl. (2.15) ist \dot{s}^{sys} für ein SNGG

$$\dot{s}^{\text{sys}} = -\dot{x} \partial_x \ln p^s.$$

Mit der mittleren lokalen Geschwindigkeit $\nu^s = \mu_0 F - D_0 \partial_x \ln p^s$ können wir diese in

$$\dot{s}^{\text{sys}} = \dot{x} (\nu^s - \mu_0 F) / T$$

umformen. Über die hochgradig nichttriviale Beziehung $\dot{x} (\partial_{\Delta f} \nu^s) / (\mu_0 T) = \nu^s$ [21] und die Gesamtkraft $F = f - V'$ finden wir für die konjugierte Observable $b^E = \dot{x} - \nu^s$. Die verallgemeinerte Variante des FDT ist demnach

$$T R_{a, \Delta f}(t) = \langle a(t) \dot{x}(0) \rangle - \langle a(t) \nu^s(0) \rangle$$

und mit der Definition der integrierten Korrelationsfunktion erhalten wir die integrierte Form

$$T \mathcal{R}(t) = \mathcal{C}_{\dot{x}}(t) - \mathcal{C}_{\nu^s}(t) \equiv \mathcal{C}_{\dot{x} - \nu^s}(t). \quad (5.15)$$

Wie wir sehen, taucht hier ebenfalls die Korrelationsfunktion aus der integrierten Gleichgewichtsform (5.13) auf, jetzt aber ausgewertet unter Nichtgleichgewichtsbedingungen. Der zweite, additive Term berücksichtigt die Verletzung des detaillierten Gleichgewichtsprinzips und damit die Wärmedissipation des SNGG. Er verschwindet wenn sich das System dem TGG nähert, da für diesen Fall $\nu^s \rightarrow 0$ gilt, vgl. Unterabschnitt 2.1.3.

Die Messungen bestätigen die verallgemeinerte Variante (5.15) des FDT, da innerhalb der statistischen Fehler die Antwort- und Korrelationsfunktion übereinstimmen, s. Abb. 5.5: (b). Gemäß der Definition (5.12) streben für große Zeiten beide Funktionen gegen $\langle a \rangle_g - \langle a \rangle_u / \Delta f = 0.023 \mu\text{m}/\text{T}$. Im Gegensatz zu [124] konnte Gl. (5.15) erstmals entlang der vollen, gedämpften Oszillationen von \mathcal{R} beobachtet werden. Dies wird durch den geringen Ringradius und Teilchendurchmesser ermöglicht, da die Relaxationszeit τ_R mit dR^2 skaliert. Für das ungestörte SNGG beträgt τ_R lediglich 1.4 s und die Oszillationen von \mathcal{R} umfassen zwei volle Relaxationszeiten.

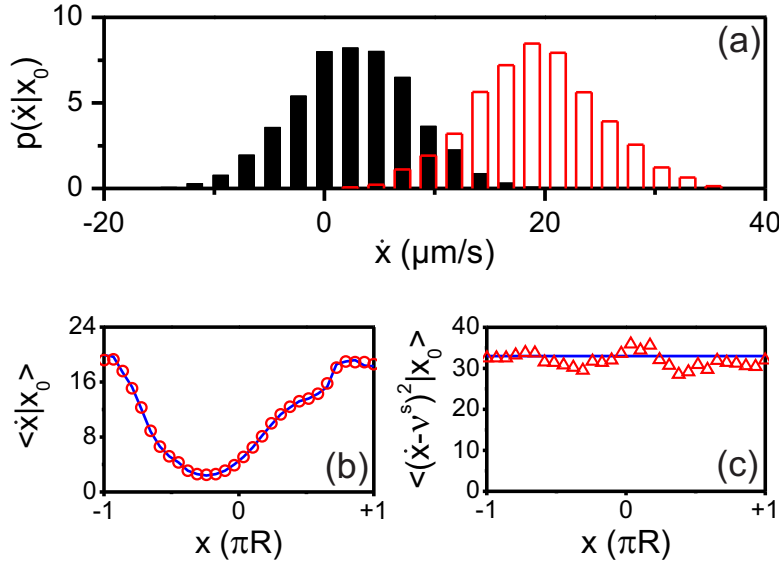


Abbildung 5.7: (a) Bedingte Geschwindigkeitsverteilungen $p(\dot{x}|x_0)$ an der flachsten $x_0 = -\pi R/4$ (■; $\nu^s(x_0) = 3 \mu\text{m/s}$; $F(x_0) = 8 k_B T/\mu\text{m}$) und steilsten $x_0 = -\pi R$ (□; $\nu^s(x_0) = 20 \mu\text{m/s}$; $F(x_0) = 55 k_B T/\mu\text{m}$) Stelle im gekippten periodischen Potential des ungestörten Zustands. (b) Mittelwert $\langle \dot{x} | x_0 \rangle$ (○) und mittlere lokale Geschwindigkeit $\nu^s(x) = j^s/p^s(x)$ (—). (c) Varianz $\langle (\dot{x} - \nu^s)^2 | x_0 \rangle$ (△) und D_0/τ_E (—).

5.4.1 Restaurierung der Gleichgewichtsform

Die verallgemeinerte Variante (5.15) kann durch Einführung der Geschwindigkeit $v(t) \equiv \dot{x}(t) - \nu^s(x(t))$ in eine stärker an die Gleichgewichtsform (5.13) des FDT erinnernde Form gebracht werden. Fluktuationen werden dann bezüglich der mittleren lokalen Geschwindigkeit gemessen, d. h. es erfolgt der Wechsel in das lokal mitbewegte Bezugssystem und $T \mathcal{R}(t) = \mathcal{C}_v(t)$. Das physikalische Bild hinter dieser Restaurierung der Gleichgewichtsform ist, dass obwohl die lokalen Geschwindigkeitsfluktuationen eines Systems im SNGG auch im mitbewegten Bezugssystem nichttrivial sind, sie innerhalb diesem trotzdem ununterscheidbar von denen des TGG sind. Dies wird über die Messung der bedingte Geschwindigkeitsverteilungen $p(\dot{x}|x_0)$ verdeutlicht. Ihre Formen sind an jeder Stelle x_0 im gekippten periodischen Potential des ungestörten SNGG gleich, wie in Abb. 5.7: (a) exemplarisch für die flachste und steilste Stelle gezeigt. Nehmen wir die Restaurierung ernst, dann besitzen die Verschiebungen Δx um x_0 eine Gauß-Verteilung, $p(\Delta x|x_0) \sim e^{-\Delta x^2/(4D_0\Delta t)}$. Da im Experiment die momentane Teilchengeschwindigkeiten über $\dot{x} \equiv \Delta x/\Delta t = \Delta x/2\tau_E$ bestimmt werden, liefert die Substitution für $p(\dot{x}|x_0)$ ebenfalls eine Gauß-Verteilung mit Mittelwert und

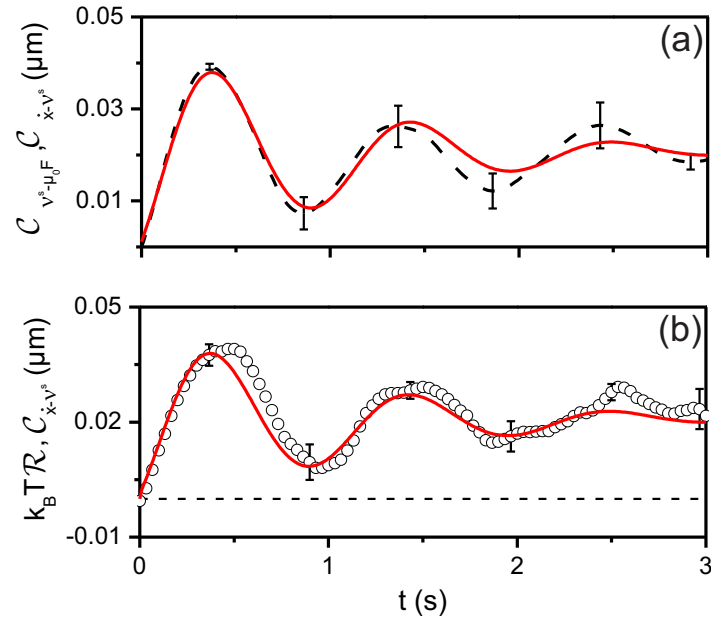


Abbildung 5.8: (a) Integrierte Korrelationsfunktionen $C_{\dot{x}-\nu^s}(t)$ (---) und $C_{\nu^s-\mu_0 F}(t)$ (—). (b) Integrierte Antwortfunktion $\mathcal{R}(t)$ (o) und Korrelationsfunktion $C_{\nu^s-\mu_0 F}(t)$ (—) entsprechend der integrierten, verallgemeinerten Variante (5.17) des FDT.

Varianz

$$\langle \dot{x} | x_0 \rangle = \nu^s(x_0), \quad \langle (\dot{x} - \nu^s)^2 | x_0 \rangle = D_0 / \tau_E. \quad (5.16)$$

Abb. 5.7: (b) zeigt die Übereinstimmung von $\langle \dot{x} | x_0 \rangle$ mit der mittleren lokalen Geschwindigkeit bestimmt über $\nu^s(x) = j^s / \rho^s(x)$. Unter Standardbedingungen ($D_0 = 0.34 \mu\text{m}^2/\text{s}$) erwarten wir bei einer zeitlichen Auflösung von $\tau_E = 10 \text{ ms}$ eine Varianz von $34 \mu\text{m}^2/\text{s}^2$, in Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen Werten $\langle (\dot{x} - \nu^s)^2 | x_0 \rangle$, s. Abb. 5.7: (c).

5.4.2 Agarwal-Variante des Fluktuations-Dissipations-Theorems

In Unterabschnitt 5.1.2 haben wir gezeigt, dass die konjugierte Observable b^E nicht einzigartig ist. Ihr theoretisch äquivalent ist die Observable b^A . Aus der Herleitung der Smoluchowski-Gleichung (2.9) wissen wir, dass die treibende Kraft f im Smoluchowski-Operator den Term $-\mu_0 \partial_x$ bedingt. Demzufolge gehört zu einer Kraftstörung Δf der Stöperator $L^h = -\mu_0 \partial_x$. Setzen wir diesen in die Definition (5.7) der Observablen

b^A ein, erhalten wir

$$b^A = -\mu_0 T (\partial_x p^s) / p^s = -\mu_0 T \partial_x \ln p^s.$$

Erneut substituieren wir die mittlere lokale Geschwindigkeit $\nu^s = \mu_0 (F - T \partial_x \ln p^s)$ und finden

$$b^A = \nu^s - \mu_0 F.$$

Fügen wir diese in die verallgemeinerte Variante (5.8) ein und integrieren über die Zeit, dann gewinnen wir die integrierte Form

$$T \mathcal{R}(t) = \mathcal{C}_{\nu^s}(t) - \mathcal{C}_{\mu_0 F}(t) \equiv \mathcal{C}_{\nu^s - \mu_0 F}(t). \quad (5.17)$$

Da beide verallgemeinerten Varianten (5.15) und (5.17) des FDT für jedes SNGG gültig sind, müssen ihre Korrelationsfunktionen identisch sein. Obwohl ihre Argumente völlig unterschiedlich sind, stimmen die beiden Funktionen überein, s. Abb. 5.8: (a). Die Abweichungen, welche deutlich ab 1.5 s auftreten, können den statistischen Fehlern zugewiesen werden, welche infolge der Integration mit zunehmender Zeit anwachsen. Wir werden dies noch im folgenden Kapitel detailliert besprechen. Im Vergleich zur vorherig gezeigten Korrelationsfunktion $\mathcal{C}_{\dot{x} - \nu^s}$, s. Abb. 5.5: (b), fallen $\mathcal{C}_{\nu^s - \mu_0 F}$ und \mathcal{R} besser aufeinander. Dies wird am offensichtlichsten im Zeitintervall zwischen 1.5 und 3 s, in welchem die Phase und die Amplitude der Oszillationen von \mathcal{R} exakter durch $\mathcal{C}_{\nu^s - \mu_0 F}$ wiedergegeben werden.

5.5 Experimentell zugängliche Observablen

Um zu verstehen, warum $\mathcal{C}_{\nu^s - \mu_0 F}$ den Verlauf von \mathcal{R} akkurater als $\mathcal{C}_{\dot{x} - \nu^s}$ wiedergibt, konzentrieren wir uns auf die Observablen innerhalb der Korrelationsfunktionen. In den Abb. 5.9: (a) und (b) sind deren zeitliche Entwicklungen über ein Intervall von 4 s dargestellt. Obwohl sie zum gleichen Verlauf der Korrelationsfunktionen führen, wenn sie mit $a = \sin(x(t)/R)$ korreliert werden, weichen die Trajektorien $\nu^s(x(t)) - \mu_0 F(x(t))$ und $\dot{x}(t) - \nu^s(x(t))$ stark voneinander ab. Während der Verlauf der ersten Trajektorie relativ glatt ist, treten aufgrund der momentanen Teilchengeschwindigkeit \dot{x} in der zweiten große Fluktuationen auf. Tatsächlich liegt die Amplitude mehr als eine Größenordnung über den Geschwindigkeitsvariationen in $\nu^s - \mu_0 F$. Da für einen zuverlässigen Mittelwert viele Realisationen erfasst werden müssen, ist es offenkundig, dass $\mathcal{C}_{\dot{x} - \nu^s}$ nicht mit der gleichen Exaktheit wie $\mathcal{C}_{\nu^s - \mu_0 F}$ bestimmt werden kann. Dieser Befund steht auch im Einklang mit den Feststellungen des Abschnitts über die Datenanalyse. Demnach hängt die Genauigkeit mit der die Korrelationsfunktion bestimmt werden kann direkt vom zeitlichen Auflösungsvermögen τ_E ab. Damit offenbart sich aber eine experimentelle Sackgasse: Wollen wir genau messen, dann müssen wir τ_E klein machen. Dafür müssen wir aber einen großen statistischen Aufwand in

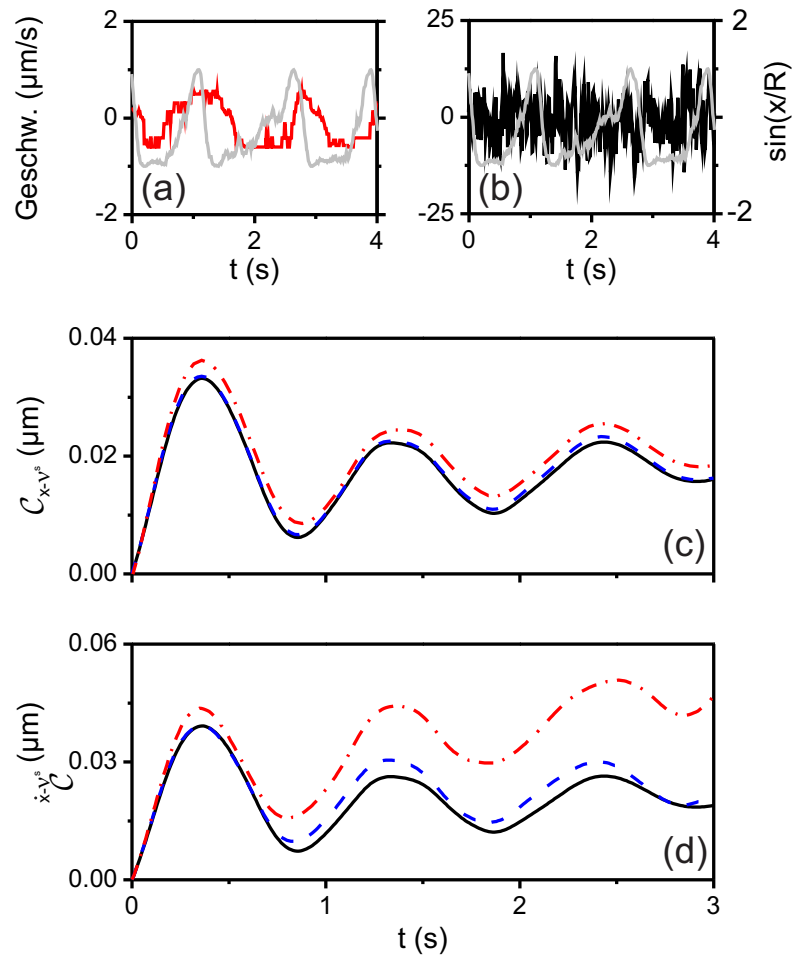


Abbildung 5.9: (a), (b) Observablen der Korrelationsfunktionen: $a = \sin(x(t)/R)$ (—), $\nu^s(x(t)) - \mu_0 F(x(t))$ (—) und $\dot{x}(t) - \nu^s(x(t))$ (—). Integrierte Korrelationsfunktion $\mathcal{C}_{\dot{x}-\nu^s}(t)$ in Abhängigkeit von (c) dem zeitlichen Auflösungsvermögen τ_E : 10 ms (—), 20 ms (- -) und 40 ms (- · -) sowie (d) der Anzahl der Umläufe des Teilchens: 3000 (—), 1500 (- -) und 750 (- · -).

Kauf nehmen, denn je kleiner τ_E ist, umso größer sind die Fluktuationen in \dot{x} . Wollen wir den statistischen Aufwand gering halten, müssen wir τ_E groß machen, worunter dann aber wiederum die Messgenauigkeit leidet. Diese Überlegungen werden durch die Abb. 5.9: (c) und (d) gestützt, für welche, um den Einfluss des zeitlichen Auflösungsvermögens und der Statistik zu überprüfen, nur Teile der Trajektorien ausgewertet wurden. Die schwarze Linie in Abb. 5.9: (c) zeigt den Verlauf von $\mathcal{C}_{\dot{x}-\nu^s}$ bestimmt aus der vollen Statistik, entsprechend 3000 Umläufen des Teilchens (3000s), bei ei-

nem zeitlichen Auflösungsvermögen von $\tau_E = 10$ ms. Für die blaue bzw. rote Kurve wurde das zeitliche Auflösungsvermögen um den Faktor zwei bzw. vier reduziert. Für $\tau_E = 40$ ms zeigen sich deutliche Abweichungen gegenüber der schwarzen Kurve. Der Einfluss der Statistik ist noch offensichtlicher. In Abb. 5.9: (d) wurde die Anzahl der Umläufe um den Faktor zwei bzw. vier reduziert. Für die rote Kurve offenbaren sich nun sehr starke Abweichungen gegenüber der schwarzen Kurve. Zwar ist auch der Verlauf von $\mathcal{C}_{\nu^s - \mu_0 F}$ abhängig von τ_E , im Gegensatz zu $\mathcal{C}_{x - \nu^s}$ aber gegenüber einer Reduktion der Statistik robust. Effektiv kann die Anzahl der Umläufe auf 300, d. h. um eine Größenordnung vermindert werden, ohne dass sich der Verlauf von $\mathcal{C}_{\nu^s - \mu_0 F}$ merklich ändert.

Die in diesem einfachen System gewonnene Erkenntnis kann auf andere Systeme übertragen werden: Wenn im Experiment die Antwortfunktion eines SNGG durch die Messung der zugehörigen Korrelationsfunktion erfolgen soll, muss die Variante des verallgemeinerten FDT gewählt werden, welche keine zeitlichen Ableitungen beinhaltet. Anders ist die Situation bei der Simulationen von Systemen, denn die Linearkombination der beiden Korrelationen liefert $\mathcal{T}\mathcal{R} = \mathcal{C}_{x - \mu_0 F}/2$. Nach der überdämpften Langevin-Gleichung (2.5) entspricht dies der Korrelationsfunktion mit der stochastischen Geschwindigkeit und es bleibt

$$\mathcal{T}\mathcal{R}(t) = \frac{1}{2} \mathcal{C}_\zeta(t). \quad (5.18)$$

Da die stochastische Geschwindigkeit in einer Simulation unmittelbar vorgegeben wird, reduziert sich damit der Aufwand zur Berechnung der Antwortfunktion über die Korrelationsfunktion erheblich.

6 Zweiring-System

In den vorherigen Kapiteln konnten anhand eines einzelnen ins SNGG getriebenen kolloidalen Teilchens wesentliche Einsichten in die stochastische Thermodynamik gewonnen werden. Es liegt daher auf der Hand nun den nächsten Schritt zu einem breiteren Verständnis zu machen und gezielt gekoppelte ins SNGG getriebene kolle-dale Teilchen zu untersuchen. Naheliegend und konsequent ist daher die Erweiterung des Einring-Systems auf ein Zweiring-System, d. h. zwei entlang zweier Ringe getriebene Teilchen, die durch eine wohldefinierte interne Wechselwirkung gekoppelt sind, s. Abb. 6.1.

In diesem Kapitel werden die zur Realisierung des Zweiring-Systems nötigen experimentellen Methoden vorgestellt. Vertieft wird dabei auf die Kopplung paramagnetischer kolloidalen Teilchen eingegangen. Die Kopplung wird über ein externes Magnetfeld erzeugt, das in den Teilchen magnetische Momente induziert, welche dann über ein repulsives Dipol-Dipol-Potential in Wechselwirkung treten. Im Vordergrund steht dabei die Erzeugung und Eichung des Magnetfelds, die Charakterisierung der paramagnetischen Teilchen und der zwischen diesen willkürlich induzierten Kopplung. Der Ausschluss anderer unwillkürlich auftretender Wechselwirkungen wird ebenfalls diskutiert.

Auf den ersten Blick erscheint das Zweiring-System trivial, jedoch besteht aufgrund der Vielzahl an Systemparametern eine Vielzahl an unterschiedlichen Bewegungsmodi. Auf diese wird am Ende dieses Kapitels detailliert eingegangen.

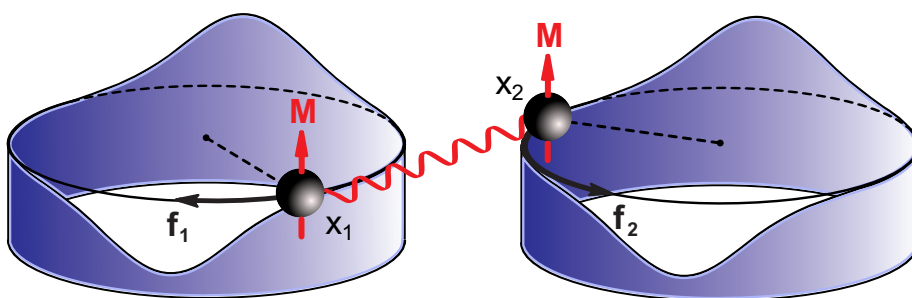


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Zweiring-Systems: Zwei paramagnetische kolle-dale Teilchen werden entlang zweier Ringe getrieben. Die magnetischen Momente wechselwirken über ein repulsives Dipol-Dipol-Potential.

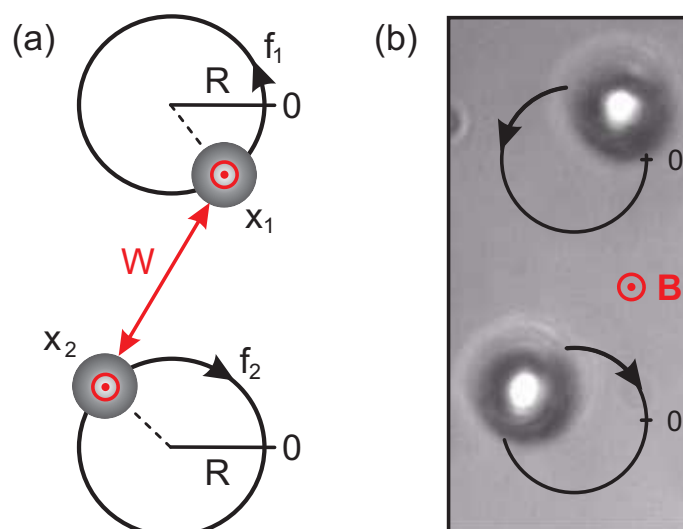


Abbildung 6.2: (a) Schematische Darstellung des Zweiring-Systems: Zwei kolloidale paramagnetische Teilchen mit Teilchenindex $i = 1, 2$ werden durch die treibenden Kräfte f_i entlang zweier Ringe mit Radien R getrieben. Der Abstand zwischen den Zentren der Ringe beträgt $2R + D$. Das Magnetfeld, senkrecht zu den Ringen angelegt, induziert in jedem der beiden Teilchen das magnetische Moment \mathbf{M} (\odot). Daraus resultiert das repulsive Dipol-Dipol-Potential W . (b) Anhand digitaler Videomikroskopie werden die Trajektorien der Teilchen detektiert.

6.1 Gekoppelte kolloidale Teilchen im stationären Nichtgleichgewicht

Die denkbar einfachste Realisierung eines komplexeren ins SNGG getriebenen Systems ist die Erweiterung des Einring-Systems auf zwei kolloidale Teilchen, jedes anhand einer bewegten optischen Pinzette entlang eines Rings mit Radius R getrieben, die einer internen Wechselwirkung unterliegen. Um dieses Zweiring-System weiterhin effektiv charakterisieren zu können, muss die Wechselwirkung wohldefiniert erfolgen. Dafür bieten sich paramagnetische Teilchen an, denen durch ein externes Magnetfeld \mathbf{B} , senkrecht zu den Ringen angelegt, ein magnetisches Moment \mathbf{M} aufgeprägt wird. Das damit induzierte repulsive Dipol-Dipol-Potential (DDP) $W(\mathbf{x})$ erlaubt die gezielte Kopplung der beiden Teilchen, s. Abb. 6.2: (a).

Um die bewegten optischen Pinzetten zu erzeugen, wird der Laser¹ mithilfe der

¹Da die paramagnetischen Teilchen eingelagerte Eisenoxid-Domänen besitzen, welche für sichtbares Licht einen erhöhten Absorptionskoeffizienten aufweisen [125], treten unerwünschte thermische Effekte auf. Zusätzlich führt die stärkere Absorption zu einem erhöhten Lichtdruck. Überwiegt dieser die Gradientenkraft des Lichtfeldes, können die Teilchen nicht mehr in einer dreidimensionalen optischen Pinzette festgehalten werden, vgl. Abschnitt 3.1. Um beides zu vermeiden, wird der Versuchsaufbau von Abschnitt 3.3 so modifiziert, dass beide Laserpinzetten mit einem Yb-Faser-

galvanometrischen Spiegel zeitlich verzahnt entlang zwei Ringen verfahren. Die mit den Umlaufgeschwindigkeiten der optischen Pinzetten ($\nu = 41$ Hz; Regime (ii) nach Abschnitt 3.3) synchronisierte Modulation der Laserintensität² führt letztlich dazu, dass sich jedes Teilchen entlang des Potentials

$$U_i(\mathbf{x}) = V_i^0 \sin(x_i/R + \phi_i) + W(\mathbf{x}) - f_i x_i$$

bewegt, worin die Koordinaten $\mathbf{x} = (x_i)$ mit Teilchenindex $i = 1, 2$ in Einheiten der Bogenlänge in mathematisch positiver Richtung gemessen werden, $-\pi R < x_i \leq +\pi R$. Da die Amplituden V_i^0 und treibenden Kräfte f_i unabhängig voneinander eingestellt werden können, können die Teilchen gezielt in ein SNGG getrieben und ihr Verhalten unter dem Einfluss der repulsiven DDP studiert werden. Ihre Trajektorien $x_i(t)$ werden mittels digitaler Videomikroskopie aufgenommen³, s. Abschnitt. 3.4 und Abb. 6.2 (b). Im Wesentlichen entsprechen die experimentellen Methoden, insbesondere die Herstellung der Messzelle, denen aus Kapitel 3. Im Folgenden soll deswegen die Erzeugung der Kopplung und deren Charakterisierung im Vordergrund stehen, wobei sich die folgenden Abschnitte stark an [105] orientieren.

6.2 Experimentelle Methoden

6.2.1 Erzeugung des Magnetfeldes

Um das für die Kopplung der paramagnetischen Teilchen nötige externe Magnetfeld \mathbf{B} zu erzeugen, werden unterhalb und oberhalb der Messzelle zwei Spulen angebracht, s. Abb. 6.3: (a). Erfahrungsgemäß werden zur Kopplung der Teilchen relativ starke Magnetfelder benötigt [53], $0 \leq B \leq 60$ mT. Das Feld einer Spule für einen Aufpunkt auf der Symmetrieachse z ist durch

$$\mathbf{B}(z) = \beta(z) I \mathbf{e}_z \quad (6.1)$$

gegeben [126], vgl. Abb. 6.3: (a). Der Faktor $\beta(z)$ beinhaltet unter anderem die magnetische Feldkonstante μ und die Windungszahl n . Für starke Magnetfelder benötigen wir also eine hohe Stromstärke I und Windungszahl n . Letzteres bedingt einen dünnen Draht; hier wird ein Kupferdraht mit Durchmesser 0.5 mm verwendet. Bei Stromstärken bis zu 2 A generieren wir folglich eine hohe ohmsche Leistung, welche in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Da sich die Messzelle in unmittelbarer Nähe zu den Spulen befindet, verliert das Wärmebad damit seine

Laser (IPG Photonics, YLM, 5W), der Licht mit einer Wellenlänge von 1070 nm emittiert, erzeugt werden. Bei dieser Wellenlänge ist der Absorptionskoeffizient von Eisenoxid deutlich erniedrigt.

²Um eine höhere Strahlqualität zu erhalten, wird der elektrooptische Modulator durch einen akustooptischen Modulator (Crystal Technology Inc., CTI 3080) ersetzt.

³Das zeitliche Auflösungsvermögen liegt bei $\tau_E = 25$ ms; das räumliche Auflösungsvermögen bei $\Delta x = 25$ nm.

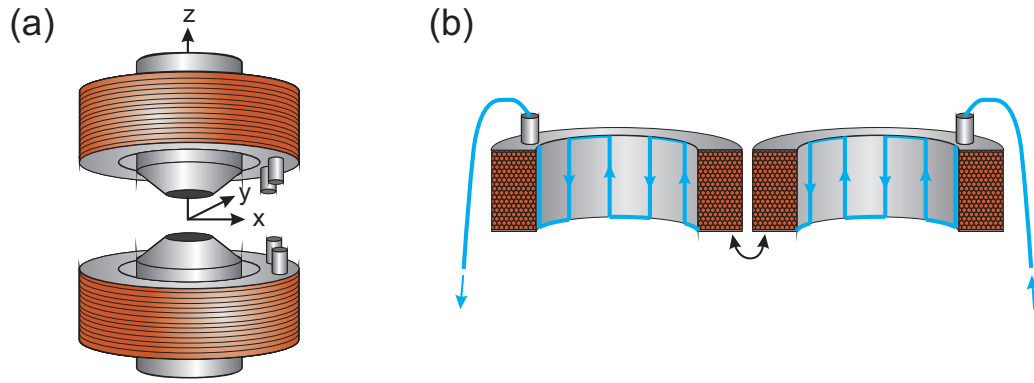


Abbildung 6.3: (a) Spulen unterhalb und oberhalb der Messzelle. Das Ölimmersionsobjektiv (unten) und das Mikroskopobjektiv (oben) befinden sich zwischen diesen. Das Zweiring-System liegt in der Ebene $z = 0$. (b) Querschnitt einer Spule: für die Wasserkühlung sind kleine Kanäle in den Aluminiumkörper eingelassen. Aus [105], abgeändert.

wohldefinierte Temperatur T . Da weiter die Viskosität η nach der Andrade-Gleichung exponentiell mit T skaliert, beeinflusst dies über die Mobilität $\mu_0^{-1} = 3\pi\eta d$ maßgeblich die Teilchenbewegung. Um dies zu unterbinden, sind in die Aluminiumkörper der Spulen kleine Kanäle eingefräst, durch welche das Wasser eines regelbaren Durchlaufkühlers geleitet wird, s. Abb. 6.3: (b). Zur Kontrolle der Temperatur dient ein an der Messzelle angebrachter temperaturabhängiger Widerstand ($\rho T100$). Durch die konstant gehaltene Temperatur wird außerdem gewährleistet, dass es nicht zu mechanischen Spannungen innerhalb des Ölimmersionsobjektivs kommt, was maßgeblich die Qualität der dreidimensionalen optischen Pinzetten beeinflussen würde.

6.2.2 Charakterisierung des Magnetfeldes

Damit die Kopplung der Teilchen wohldefiniert erfolgt, muss das Magnetfeld in der Ebene des Zweiring-Systems, $z = 0$, bekannt und gradientenfrei sein. Um dies zu gewährleisten wird zuerst über eine Hall-Sonde der Betrag des Magnetfeldes $\mathbf{B}(0)^{u,o}$ der unteren (u) und oberen Spule (o) in Abhängigkeit von der Stromstärke $I^{u,o}$ bestimmt. Gemäß Gl. (6.1) ergibt sich für beide Spulen $B^{u,o}(0) = \beta^{u,o}(0)I^{u,o}(0)$, s. Abb. 6.4: (a), mit den Faktoren $\beta^u(0) = 22.2 \text{ mT/A}$ und $\beta^o(0) = 17.8 \text{ mT/A}$. Diese sind unterschiedlich, da sich die Spulen nicht in einer Helmholtz-Geometrie befinden (Radius der unteren bzw. oberen Spule: 34 mm bzw. 36 mm; Abstand der Spulen: 71 mm). Das Gesamtmagnetfeld \mathbf{B} lässt sich dann additiv aus den Einzelfeldern berechnen, $\mathbf{B} = \mathbf{B}^u + \mathbf{B}^o$.

Um $\mathbf{B}^{u,o}(z)$ zu erfassen, wird bei einer Stromstärke von $I^{u,o} = 1 \text{ A}$ die Hall-Sonde entlang der Symmetrieachse verfahren, s. Abb. 6.4: (b). Darüber können wir die ma-

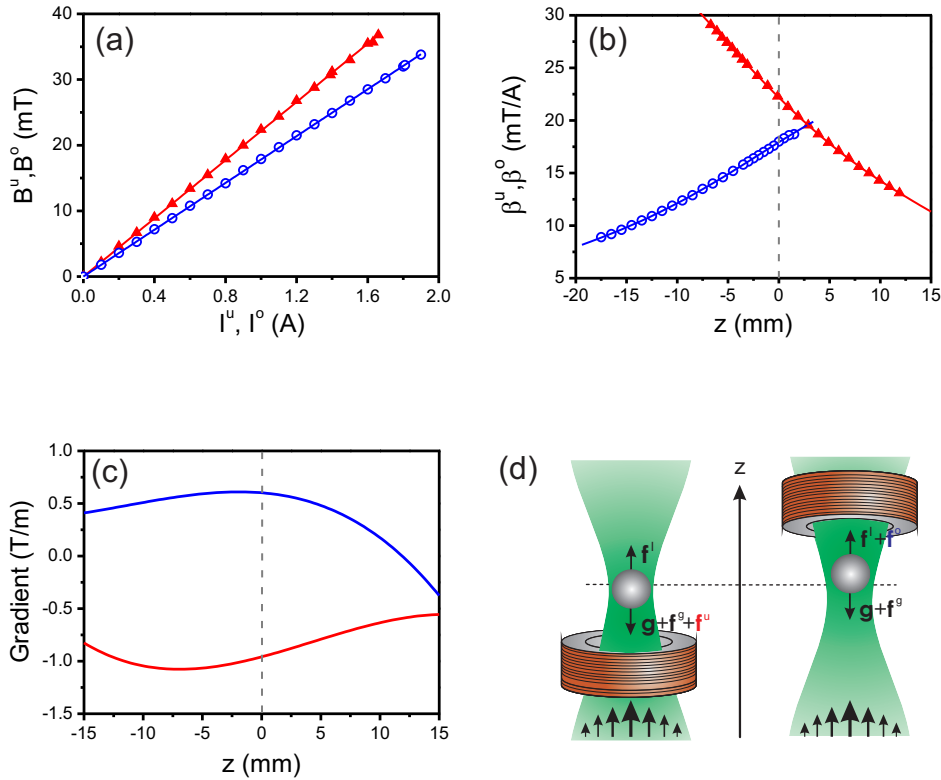


Abbildung 6.4: (a) Magnetfeld $B^u(0)$ (\blacktriangle) bzw. $B^o(0)$ (\circ) gegen die Stromstärke I^u bzw. I^o . Die linearen Regressionen $B^{u,o}(0) = \beta^{u,o}(0)I^{u,o}$ liefern $\beta^u(0) = 22.2$ mT/A (---) und $\beta^o(0) = 17.8$ mT/A (---). (b) Faktoren $\beta^u(z)$ (\blacktriangle) und $\beta^o(z)$ (\circ) bei einer Stromstärke von $I^{u,o} = 1$ A. (c) Gradient von B^u (---) und B^o (---) entlang der Symmetrieachse bei einer Stromstärke von $I^{u,o} = 1$ A. (d) Neben dem Lichtdruck f^l , der Gradientenkraft f^g des Lichtfeldes und der Gravitationskraft g wirkt auf ein Teilchen noch die Gradientenkraft $f^{u,o}$, hervorgerufen durch das Magnetfeld $B^{u,o}$. Ohne $f^{u,o}$ würde sich das Teilchen auf Höhe der gestrichelten Linie befinden. Aus [105], abgeändert.

agnetischen Gradientenkräfte

$$f^{u,o} = (\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{B}^{u,o} = M \partial_z B^{u,o} \mathbf{e}_z = M I^{u,o} \partial_z \beta^{u,o} \mathbf{e}_z, \quad (6.2)$$

die auf ein paramagnetisches Teilchen mit magnetischem Moment \mathbf{M} wirken, berechnen [127]. Abb. 6.4: (c) zeigt den aus Abb. 6.4: (b) berechneten Verlauf des Magnetfeldgradienten der unteren und oberen Spule. Bei beiden wird ein Teilchen zum Zentrum der Spule gezogen. In Kapitel 3 haben wir bereits diskutiert, dass sich innerhalb einer dreidimensionalen optischen Pinzette der Lichtdruck f^l , die Gradientenkraft f^g des Lichtfeldes und die Gravitationskraft g so ausgleichen, dass die GG-Lage eines

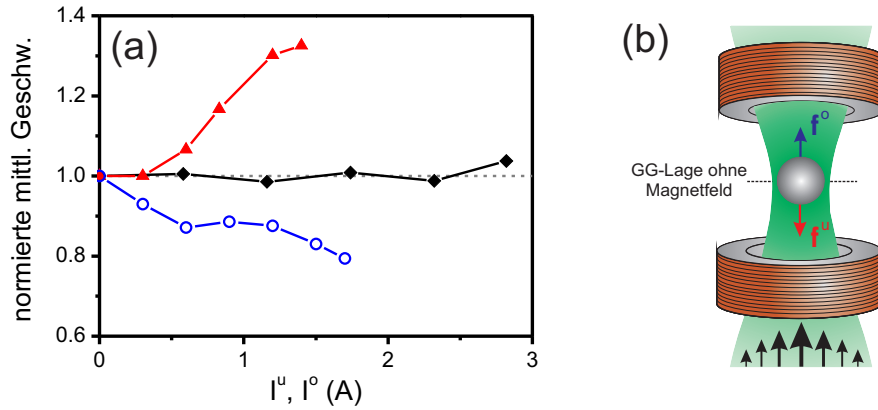


Abbildung 6.5: (a) Normierte mittlere Geschwindigkeit mit Magnetfeld der unteren $v^s(I^u, 0)/v^s(0, 0)$ (-▲-), der oberen $v^s(0, I^o)/v^s(0, 0)$ (-○-) und beider Spulen $v^s(I^u, I^o)/v^s(0, 0)$ (-◆-). (b) Für $I^u/I^o = 1.52$ heben sich die Gradientenkräfte f^u und f^o auf und die GG-Lage des Teilchens ist der ohne Magnetfeld (- -) identisch. Aus [105], abgeändert.

Teilchens etwas oberhalb der Fokusebene liegt, vgl. Abb. 3.1: (c). Die magnetischen Gradientenkräfte $f^{u,o}$ verschieben die GG-Lage nun entsprechend Abb. 6.4: (d), worüber sich massiv die Laserintensität, die ein Teilchen innerhalb der optischen Pinzette spürt, verändert, vgl. Abschnitt 3.1. Da $f^{u,o}$ nach Gl. (6.2) abhängig von $I^{u,o}$ ist, bedeutet dies für ein durch eine bewegte optische Pinzette getriebenes Teilchen, dass auch die treibende Kraft f von $I^{u,o}$ abhängig wird, $f \rightarrow f(I^u, I^o)$.

Um diesen Effekt zu unterbinden, müssen wir die Stromstärke $I^{u,o}$ so wählen, dass sich die Gradientenkräfte kompensieren, $f^u = -f^o$. Nach Gl. (6.2) folgt daraus für das Verhältnis der Stromstärken

$$\frac{I^u}{I^o} = \frac{\partial_z B^o}{\partial_z B^u}$$

und nach Abb. 6.4: (b) erhalten wir $I^u/I^o = 1.58$. Um dieses Verhältnis zu überprüfen, treiben wir ein paramagnetisches Silika-Teilchen entlang eines gekippten periodischen Potentials $U = V - fx$. Ohne Magnetfeld beträgt bei einer treibenden Kraft von $f = 188 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}$ und einer Amplitude von $V^0 = 256 \text{ k}_B\text{T}$ die mittlere Umlaufgeschwindigkeit $v^s = 15.2 \mu\text{m/s}$. Mit Magnetfeld variiert diese mit der Stromstärke, $v^s \rightarrow v^s(I^u, I^o)$, s. Abb. 6.5: (a). Bilden wir das Verhältnis der Geschwindigkeiten, $v^s(I^u, 0)/v^s(0, I^o)$, erhalten wir die Zuordnung $I^u/I^o = 1.52$, welche konsistent mit dem vorherigen Ergebnis ist. Tatsächlich ist $v^s(I^u, I^o)$ für dieses Verhältnis immer nahe $v^s(0, 0)$, sodass $v^s(I^u, I^o)/v^s(0, 0) \simeq 1$, s. Abb. 6.5: (a). Demnach gleichen sich die Gradientenkräfte aus und die GG-Lage des Teilchens in der optischen Pinzette

entspricht der ohne Magnetfeld, s. Abb. 6.5: (b).

6.3 Paramagnetische Teilchen

Im Unterschied zu den vorherigen Kapiteln 4 und 5 werden in den folgenden Experimenten paramagnetische Silika-Teilchen (Micro Particles GmbH, SiO₂-MAG-COOH) mit einem Durchmesser von $d = 5.2 \mu\text{m}$ verwendet. Ihre magnetischen Eigenschaften stammen von Eisenoxid-Domänen, welche in die Silika-Matrix eingelagert sind. Ohne externes Magnetfeld sind die magnetischen Momente \mathbf{m} der n Domänen isotrop verteilt, d. h. das magnetische Moment eines Teilchens ist null. Wird ein externes Magnetfeld angelegt, ist sein induziertes magnetisches Moment durch

$$\mathbf{M}(\chi) = n L(\chi) \mathbf{m} \quad (6.3)$$

gegeben, worin die Langevin-Funktion $L(\chi) \equiv \coth(\chi) - 1/\chi$ mit $\chi \equiv mB/(k_B T)$ die Orientierung zwischen \mathbf{m} und \mathbf{B} berücksichtigt [127]. Da wir weder die Anzahl n der Eisenoxid-Domänen noch deren magnetische Momente \mathbf{m} kennen, müssen wir für eine wohldefinierte Kopplung der Teilchen zuerst deren magnetische Momente \mathbf{M} bestimmen.

Repulsive Dipol-Dipol-Potential

Hierfür nutzen wir das repulsive DDP zwischen zwei paramagnetischen Teilchen aus. Wir gehen davon aus, dass

- (i) die induzierten magnetischen Momente \mathbf{M} der Teilchen in Richtung und Betrag identisch sind, $\mathbf{M} \equiv \mathbf{M}_1 = \mathbf{M}_2$, und
- (ii) der Relativvektor $\mathbf{r}(t) \equiv \mathbf{r}_2(t) - \mathbf{r}_1(t)$ der Teilchen immer senkrecht auf \mathbf{M} steht, $\mathbf{r} \perp \mathbf{M}$, d. h. die Teilchen befinden sich in der xy -Ebene und wir können die Bildung von Ketten vernachlässigen [128, 129].

Unter diesen Annahmen ist das magnetische Dipolfeld eines Teilchens durch $\mathbf{B}^D(\mathbf{r}) = \mu\mathbf{M}/(4\pi r^3)$ gegeben, worüber sich das repulsive DDP [127]

$$W(r) = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}^D = \frac{\mu M^2}{4\pi r^3}, \quad (6.4)$$

zwischen den Teilchen ausprägt. Folglich ergibt sich die repulsive Kraft

$$\mathbf{F}^D(\mathbf{r}) = -\partial_r W = -\frac{3\mu M^2}{4\pi r^5} \mathbf{r}, \quad (6.5)$$

welche beide Teilchen auseinander drückt.

Zur Bestimmung von \mathbf{F}^D werden zwei Teilchen separat in zwei optischen Pinzetten, welche sich knapp über der Unterseite der Messzelle befinden, festgehalten. Schalten

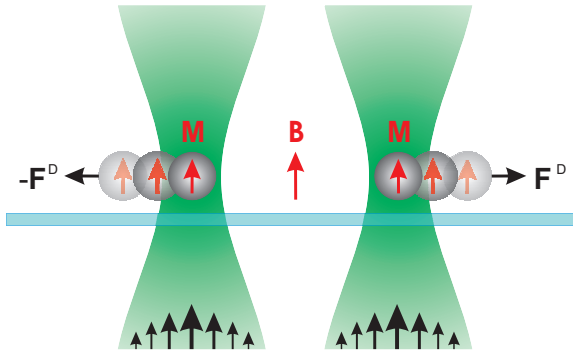


Abbildung 6.6: Zwei paramagnetische Teilchen befinden sich in zwei optischen Pinzetten knapp über der Unterseite der Messzelle. Werden simultan die Pinzetten aus- und das Magnetfeld \mathbf{B} eingeschaltet, erfahren die Teilchen aufgrund ihrer induzierten magnetischen Momente \mathbf{M} die repulsive Kraft \mathbf{F}^D und stoßen sich voneinander ab. Aus [105], abgeändert.

wir die Pinzetten aus, können sich die Teilchen frei in der xy -Ebene bewegen, aber nicht in z -Richtung sedimentieren. Gleichzeitig wird nun das Magnetfeld eingeschaltet, sodass die Teilchen beginnen sich aufgrund von \mathbf{F}^D voneinander weg zu bewegen, s. Abb. 6.6. Der überdämpften Langevin-Gleichung (2.5) nach ist die Dynamik der Teilchen durch

$$\dot{\mathbf{r}}_1 = -\mu_{\text{eff}} \mathbf{F}^D + \boldsymbol{\zeta}_1, \quad \dot{\mathbf{r}}_2 = \mu_{\text{eff}} \mathbf{F}^D + \boldsymbol{\zeta}_2, \quad (6.6)$$

gegeben. Hierin müssen wir die Mobilität μ_0 durch die effektive Mobilität μ_{eff} ersetzen, da sich die Teilchen nicht mehr weit entfernt von der Unterseite der Messzelle befinden und deswegen hydrodynamische Randeﬀekte berücksichtigt werden müssen. Weiterhin gilt aber die Stokes-Einstein-Relation, $D_{\text{eff}} = T\mu_{\text{eff}}$. Subtrahieren wir beide Gl. (6.6) voneinander, erhalten wir die Bewegungsgleichung des Relativvektors,

$$\dot{\mathbf{r}} = 2\mu_{\text{eff}} \mathbf{F}^D + \boldsymbol{\zeta}_r.$$

Die Korrelationen der stochastische Geschwindigkeit $\boldsymbol{\zeta}_r(t) \equiv \boldsymbol{\zeta}_2(t) - \boldsymbol{\zeta}_1(t)$ ergeben $\langle \boldsymbol{\zeta}_r(t) \boldsymbol{\zeta}_r^T(t') \rangle = 4D_{\text{eff}} \mathbf{1} \delta(t - t')$ mit Einheitsmatrix $\mathbf{1}$. Wiederholen wir die Messung der Repulsion der Teilchen und mitteln $\dot{\mathbf{r}}$ über alle Realisierungen, dann können wir wegen $\langle \boldsymbol{\zeta}_r \rangle = 0$ die repulsive Kraft über

$$\mathbf{F}^D = \frac{\langle \dot{\mathbf{r}} \rangle}{2T D_{\text{eff}}} \quad (6.7)$$

bestimmen, sofern D_{eff} bekannt ist. Diesen schätzen wir über die freie Diffusion eines der beiden Teilchen in der xy -Ebene ab, denn nach Unterabschnitt 2.1.3 ist

$$D_{\text{eff}} = \langle [r_1(t) - r_1(0)]^2 \rangle / (4t)$$

der Diffusionskoeffizient dieses Prozesses. Über die Trajektorie $r_1(t)$ erhalten wir $D_{\text{eff}} = 0.02 \mu\text{m}^2/\text{s}$.

In Abb. 6.7: (a) ist beispielhaft die zeitliche Entwicklung von $r(t)$ für mehrere Wiederholung der Repulsion der beiden Teilchen gezeigt. Aufgrund des starken Magnetfeldes werden erst mit zunehmendem Abstand der Teilchen (etwa ab $r = 15 \mu\text{m}$)

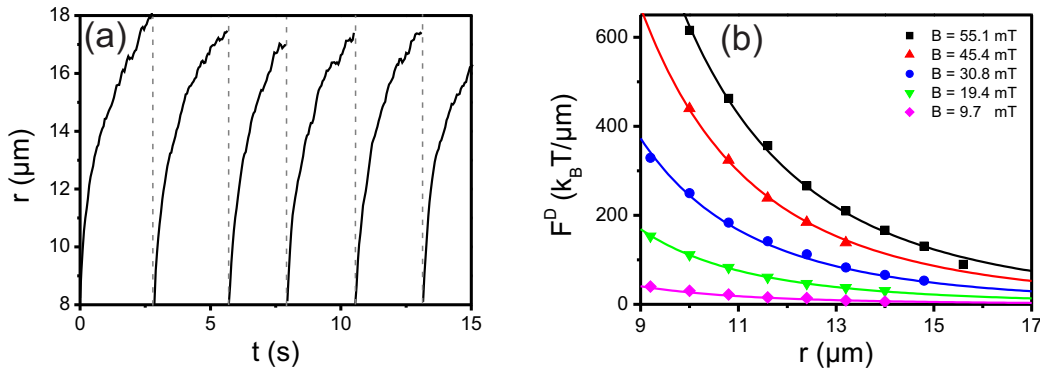


Abbildung 6.7: (a) Trajektorien des Relativvektors $r(t)$ für mehrere Messungen der Repulsion der Teilchen. (b) Aus den Trajektorien über Gl. (6.7) rekonstruierte repulsive Kraft $F^D(r)$ für unterschiedliche Magnetfelder (Symbole). Der Verlauf von $F^D(r)$ skaliert mit $1/r^4$ (Linien). Aus [105], abgeändert.

Fluktuationen sichtbar. Leiten wir aus den Trajektorien die Geschwindigkeit ab, mitteln über alle Realisierungen und verwenden Gl. (6.7), erhalten wir für unterschiedliche Magnetfeldstärken die in Abb. 6.7: (b) gezeigten Verläufe von F^D . Wie erwartet skaliert diese mit $1/r^4$.

Approximieren wir F^D nach Gl. (6.7), erhalten wir das magnetische Moment $M(\chi)$ zu den jeweiligen Magnetfeldern B . Die Kurve kann anhand der Langevin-Funktion $L(\chi)$ durch $M(\chi) = M_0 L(\chi)$ mit $M_0 = (5.9 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ Am}^2$ und $\chi/B = 0.03 \pm 0.001 \text{ T}^{-1}$ beschrieben werden, s. Abb. 6.8. Die Abschätzung der Fehlergrenzen erfolgt durch Wiederholung der Experimente mit anderen Teilchen. Nähern wir für kleine Argumente den Kotangens Hyperbolicus in der Langevin-Funktion, bleibt $L(\chi) \sim \chi/3$ und damit $M(\chi) \sim M_0 \chi/3$. Nach Abb. 6.8 genügt das magnetische Moment wie erwartet bis $\chi \leq 1$ entsprechend $B \leq 30 \text{ mT}$ dieser Linearität.

6.4 Hydrodynamische Kopplung und optical binding

Neben der willkürlich induzierten magnetischen Kopplung können innerhalb des Zweiring-Systems auch unwillkürliche Kopplungsarten auftreten, die es zu unterbinden gilt. Hierbei handelt es sich um die hydrodynamische Kopplung (HK) und das optical binding (OB).

Hydrodynamische Kopplung

Nach Unterabschnitt 2.1.2 erzeugt in einem kolloidalen System die Bewegung eines Teilchens ein Geschwindigkeitsfeld, welches durch das Bad propagiert und an die an-

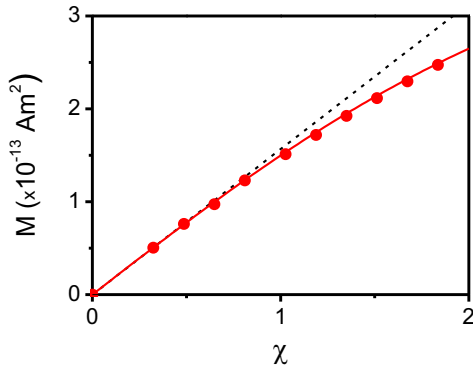


Abbildung 6.8: Gemessenes (\bullet) und approximiertes magnetisches Moment $M(\chi) = M_0 L(\chi)$ ($—$) mit $M_0 = 5.9 \times 10^{-13} \text{ Am}^2$ und $\chi/B = 0.03 \text{ T}^{-1}$. Für $\chi \leq 1$ kann das magnetische Moment über $M(\chi) \sim M_0 \chi/3$ ($- -$) genähert werden. Aus [105], abgeändert.

deren Teilchen koppelt und *vice versa*. Die dadurch hervorgerufene resistive Kraft $\mathbf{h}_i = -\mu_{ij}^{-1} \dot{\mathbf{r}}_j$ auf ein Teilchen wird durch die Mobilitätsmatrizen μ_{ij} beschrieben. Für das Zweiring-System ergibt sich für diese in der Oseen-Näherung [37]

$$\mu_{ij} = \mu_0 \delta_{ij} + \frac{1}{8\pi\eta r} (\mathbf{1} - \delta_{ij}) \left(\delta_{ij} + \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}^T}{r^2} \right) \quad (6.8)$$

mit dem Teilchenabstand r . Mit ihrem $1/r$ -Verhalten ist die HK langreichweitig und kann daher signifikant die Dynamik des Zweiring-Systems beeinflussen.

Optical binding

Das OB, erstmals in [130] theoretisch beschrieben, beruht auf dem Effekt, dass das elektrische Feld eines Lasers attraktive und repulsive Wechselwirkungsbeiträge zwischen dielektrischen Teilchen hervorruft, wodurch sich die Teilchen bevorzugt in Abständen ganzzahliger Vielfacher der Wellenlänge des Lasers zueinander anordnen. Burns *et al.* konnten erstmals anhand der Bewegung zweier Polystyrol-Teilchen entlang des Linienfokus eines Lasers die laterale OB beobachten [131, 132]. Anschließend wiesen Tatarkova *et. al* mithilfe von entgegengesetzten, inkohärenten Gauß-Strahlen die longitudinale OB zwischen mehreren Polystyrol-Teilchen nach [133]. Nach weiteren Studien [134] erfolgte in [135] und [136] die systematische, experimentelle Untersuchung der OB, s. Abb. 6.9. Als weiterführende Literatur sei auf [137] verwiesen.

Vereinfacht kann der Effekt des OB wie folgt erklärt werden: Das elektrische Feld \mathbf{E} mit Wellenvektor \mathbf{k} des Lasers induziert in einem Teilchen das oszillierende Dipolmoment \mathbf{p} , wodurch es zur Mie-Streuung des Feldes kommt [135, 138–140]. Ähnlich der magnetischen Kopplung aus Abschnitt 6.3 kommt es zur Kopplung zwischen dem nun elektrischen Dipolmoment \mathbf{p} des einen Teilchens und dem gestreuten elektrischen Feld des anderen Teilchens und umgekehrt. Unter der Annahme, dass die Polarisation von \mathbf{E} senkrecht auf \mathbf{r} steht, kann das Wechselwirkungspotential

$$W(r) = -\frac{1}{2} \alpha^2 \mathbf{E}^2 k^2 \frac{\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}{r}$$

mit der Polarisierbarkeit α eines Teilchen aus den gekoppelten Maxwell-Gleichungen der beiden Oszillatoren abgeleitet werden [131]. Der Form des Potentials sehen wir an, dass die beiden Teilchen abhängig von r alternierend attraktive und repulsive Kräfte erfahren. Wie die HK ist auch das OB langreichweitig. Ist die Polarisation von \mathbf{E} parallel zu \mathbf{r} , ist der Effekt des OB ungleich geringer [135], da der oszillierende Dipol nicht mehr in Richtung von \mathbf{r} streut.

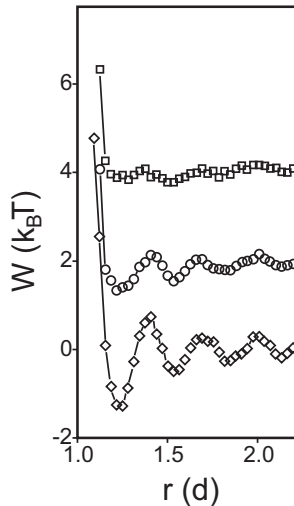


Abbildung 6.9: Wechselwirkungspotential $W(r)$ zwischen zwei Polystyrol-Teilchen ($d = 1.58 \mu\text{m}$) unter dem Einfluss eines starken Lichtfelds. Die Laserleistung beträgt 0.2 W (\square), 0.4 W (\circ) und 0.8 W (\diamond). Der Abstand r der Teilchen ist in Einheiten von d angegeben. Aus [135], abgeändert.

Wir können jedoch nicht uneingeschränkt den eben diskutierten Effekt des OB auf das Zweiring-Systems projizieren. Der gravierende Unterschied besteht darin, dass die Dipole \mathbf{p} der beiden Teilchen aufgrund der bewegten optischen Pinzetten nicht kohärent schwingen. Trotzdem tritt auch in diesem System eine Art OB auf [133, 141], deren genaue Skalierung mit dem Abstand der Teilchen aber unbekannt ist. Nach Abb. 6.9 sollten wir annehmen, dass das OB in den folgenden Experimenten vernachlässigbar ist, denn die Potentialbarrieren von wenigen $k_B T$ (bei ähnlicher Laserleistungen) sind gegenüber den gewählten Potentialamplituden von über $100 k_B T$ vernachlässigbar. Da aber das Wechselwirkungspotential W quadratisch mit α skaliert, beeinflusst α massiv den Verlauf von W . Nach der Clausius-Mossotti-Gleichung hängt die Polarisierbarkeit

$$\alpha \sim d^3 \frac{n_T^2 - 1}{n_T^2 + 2}$$

eines Teilchens von dessen Brechungsindex n_T und Teilchendurchmesser d ab [126]. Die Potentialbarrieren aus [135] (Polystyrol-Teilchen mit $d = 1.58 \mu\text{m}$ und $n_T = 1.59$) wären demnach für die hier verwendeten paramagnetischen Teilchen (Silika-Teilchen mit $d = 5.2 \mu\text{m}$ und $n_T = 1.42$) um mehr als eine Größenordnung größer⁴.

⁴Tatsächlich sollte der Effekt noch stärker sein, da der wahre Brechungsindex eines paramagnetischen Teilchens auf Grund der eingelagerten Eisenoxid-Domänen sicherlich größer als 1.42 ist.

Hydrodynamische Kopplung und optical binding innerhalb des Zweiring-Systems

Um sichergehen zu können, dass sowohl die HK als auch das OB keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Dynamik des Zweiring-Systems haben, dient folgendes Experiment: Ein Teilchen wird durch eine treibende Kraft von $f = 160 k_B T / \mu\text{m}$ entlang eines Rings mit Radius $R = 3.5 \mu\text{m}$ getrieben. Wieder wird die Koordinate $-\pi R < x \leq +\pi R$ in Einheiten der Bogenlängen in mathematisch positiver Richtung gemessen. Systematisch verringern wir nun den Abstand D zwischen einem zweiten Teilchen, das in einer stationären optischen Pinzette festgehalten wird, und dem ersten entlang des Rings getriebenen, s. Abb. 6.10. Ab einem kritischen Abstand ist dann ein Einfluss der HK und des OB auf die Dynamik des getriebenen Teilchens zu erwarten, welcher sich in einer Abhängigkeit der stationären Verteilung sowie der mittleren Umlaufgeschwindigkeit bezüglich D äußern muss, $p^s \rightarrow p^s(D)$ und $v^s \rightarrow v^s(D)$.

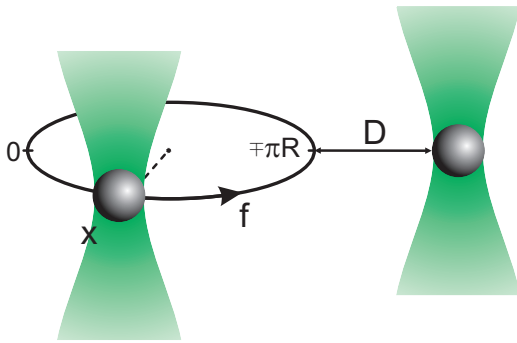


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung des Experiments: In Gegenwart eines zweiten Teilchens, festgehalten in einer stationären optischen Pinzette, wird das erste Teilchen entlang eines Rings mit Radius R getrieben. Um den Einfluss der HK und des OB auf die Dynamik des getriebenen Teilchens zu untersuchen, wird das zweite Teilchen systematisch dem Ring angenähert. Aus [105], abgeändert.

Für die stationäre Verteilung p^s würden wir im Fall eines konstant getriebenen Teilchens, $U = -fx$, eine Gleichverteilung erwarten. In Abschnitt 3.3 haben wir bereits diskutiert, dass aber aufgrund optischer Abbildungsfehler der Drehpunkte der galvanometrischen Spiegel und eines minimalen Astigmatismus des Laserfokus immer Korruptionen im Potential $U = -fx$ zu beobachten sind, weswegen sich nie eine exakte Gleichverteilung einstellen kann. Allerdings sehen wir in Abb. 6.11: (a), dass p^s für genügend große Abstände, $D = 2.5d$, der Annahme einer Gleichverteilung genügt. Verringern wir D , ist für $D = 1.1d$ eine deutliche Veränderung in p^s beobachtbar. Bewegt sich das getriebene Teilchen auf das festgehaltene Teilchen zu, $+3\pi R/4 \leq x \leq +\pi R$, ist p^s erniedrigt: Das Teilchen wird beschleunigt. Hat das getriebene Teilchen den Ort des geringsten Abstands passiert und bewegt sich von dem festgehaltenen Teilchen weg, $-\pi R < x \leq -3\pi R/4$, ist p^s stark erhöht: Das Teilchen wird verzögert. Dieser Effekt muss durch eine attraktive Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen hervorgerufen werden, denn nur eine stetig in Richtung des festgehaltenen Teilchens zeigende Kraft kann diese Änderung in der Dynamik des getriebenen Teilchens hervorrufen, s. eingebettete Abbildung in Abb. 6.11: (a).

Die HK können wir als Ursache dafür ausschließen, denn dagegen spricht folgendes gedankliches Argument: Würde sich das getriebene Teilchen auf ein freies Teilchen

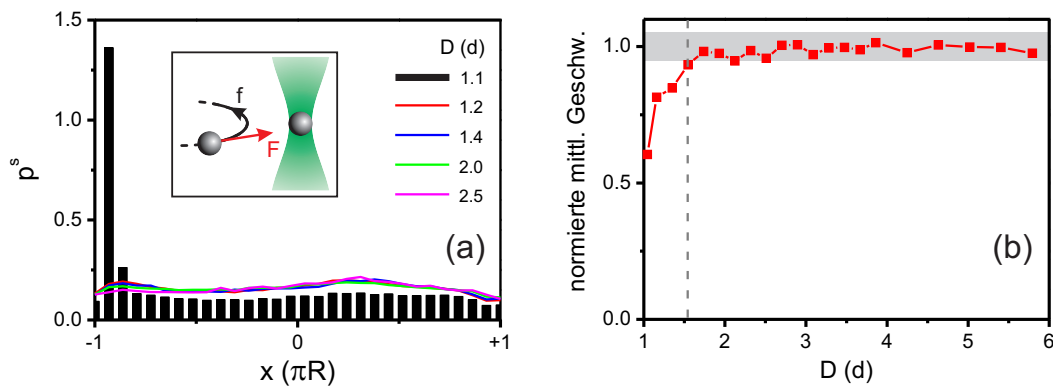


Abbildung 6.11: (a) Stationäre Verteilung p^s für unterschiedliche Abstände D (in Einheiten von d) des festgehaltenen Teilchens. Ab $D > 1.4d$ sind nur noch geringe Abweichungen gegenüber p^s bei $D = 2.5d$ sichtbar. Eingebettete Abbildung: Zwischen dem getriebenen und festgehaltenen Teilchen wirkt eine attraktive Kraft (\rightarrow). (b) Normierte mittlere Geschwindigkeit $v^s(D)/v^s(D \rightarrow \infty)$. Ab $D \geq 1.6d$ sind die Abweichungen kleiner gleich 5% (■). Aus [105], abgeändert.

zubewegen, dann würde das freie Teilchen von dem erzeugten Geschwindigkeitsfeld verdrängt werden [35], vgl. Abb. 2.1. Ersetzen wir nun das freie durch das festgehaltene Teilchen, stört dieses das Geschwindigkeitsfeld des getriebenen Teilchens (die Flüssigkeit vor dem Teilchen kann nicht mehr widerstandsfrei verdrängt werden) was effektiv zu einer Verzögerung des Teilchens führt. Diese Tatsache steht aber im Widerspruch zu dem beobachteten Effekt, sodass wir davon ausgehen können, dass hier das OB zwischen den beiden Teilchen die dominierende Wechselwirkung ist.

Nach Abb. 6.11: (a) ist ab einem Abstand von $D > 1.4d$ die Dynamik des getriebenen Teilchens nahezu unabhängig von d und daher auch von der HK und dem OB. Letztlich ist p^s wegen der Korruptionen und möglicher Binning-Effekte aber kein eindeutiger Quantifikator, um Randeffekte auszuschließen. Wir konzentrieren uns deshalb auf die normierte mittlere Umlaufgeschwindigkeit $v^s(D)/v^s(D \rightarrow \infty)$ mit $v^s(D \rightarrow \infty) = 13.2 \mu\text{m/s}$. Nach Abb. 6.11: (b) weicht diese ab einem Abstand von $D \geq 1.6d$ nur noch um 5% gegenüber $v^s(D)/v^s(D \rightarrow \infty) = 1$ ab, was in Einklang mit den vorherigen Ergebnissen steht. In weiteren Experimenten zeigt sich allerdings, dass eine geringe Abhängigkeit bezüglich der Größe der treibenden Kraft f besteht: Je kleiner die treibende Kraft, desto größer der Einfluss der HK und des OB. Da die folgenden Experimente teils mit geringeren Werten von f durchgeführt werden, wird der Abstand der zwei Ringe auf $D \simeq 2d \simeq 10 \mu\text{m}$ festgelegt. Die magnetische Kopplung steht somit als Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen im Vordergrund und die Dynamik des Zweiring-Systems kann gezielt manipuliert werden. Des Weiteren

sei darauf hingewiesen, dass innerhalb des Zweiring-Systems aufgrund des repulsiven magnetischen DDP die Konstellation beide Teilchen gleichzeitig bei $x_1 = -\pi R/2$ und $x_2 = +\pi R/2$ anzutreffen, ihr Abstand also $r = D$ beträgt, äußerst unwahrscheinlich ist.

6.5 Kopplungsparameter

Da das Magnetfeld B in keinerlei Bezug zu den anderen systemrelevanten Parametern wie den treibenden Kräften f_i oder den Potentialamplituden V_i^0 steht, ist es keine adäquate Größe, um die Kopplung innerhalb des Zweiring-Systems wohldefiniert zu charakterisieren. Wir führen deshalb den dimensionslosen Plasmaparameter Γ ein, der das DDP (6.4) in Verhältnis zur thermischen Energie setzt [142],

$$\Gamma \equiv \frac{W(r)|_D}{k_B T}. \quad (6.9)$$

Für Magnetfelder $B \leq 30$ mT gilt für das magnetische Moment eines Teilchens $M \sim B$ und damit $W \sim B^2$, s. Abschnitt 6.3. Für diesen Bereich gilt demnach $\Gamma \sim B^2$, s. Abb. 6.12. Die in den folgenden Experimenten verwendeten Magnetfelder $0 \leq B \leq 55$ mT führen zu Plasmaparametern zwischen $0 \leq \Gamma \leq 1880$.

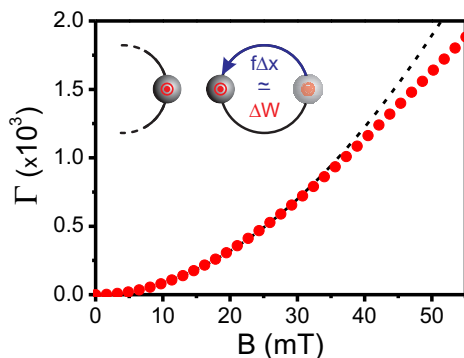


Abbildung 6.12: Plasmaparameter $\Gamma(B)$ (\bullet). Für $B \leq 30$ mT gilt $\Gamma \sim B^2$ (- -). Eingebettete Abbildung: Γ ist über den größtmöglichen Betrag des DDP, d.h. beide Teilchen mit magnetischen Moment M (\odot) befinden sich im Abstand D voneinander, definiert. Über einen halben Ringumfang ist die Differenz ΔW des DDP von der gleichen Größenordnung wie $\Delta U = -f\Delta x$.

Typische treibende Kräfte betragen um die $100 \text{ k}_B \text{T}/\mu\text{m}$. Läuft das eine Teilchen über einen halben Ringumfang, $R = 3.5 \mu\text{m}$, verliert es daher die potentielle Energie $\Delta U = -f\pi R = -1100 \text{ k}_B \text{T}$. Für mittlere Plasmaparameter Γ ist diese vergleichbar mit der Änderung ΔW des DDP auf derselben Strecke, während das andere Teilchen an der Position des geringsten Abstands verweilt, s. eingebettete Abbildung in Abb. 6.12.

6.6 Bewegungsmodi des Zweiring-Systems

Welchen Bewegungsmodus das Zweiring-System annimmt, hängt neben den treibenden Kräften f_i , Amplituden V_i^0 , Phasen ϕ_i vor allem von dem Plasmaparameter Γ

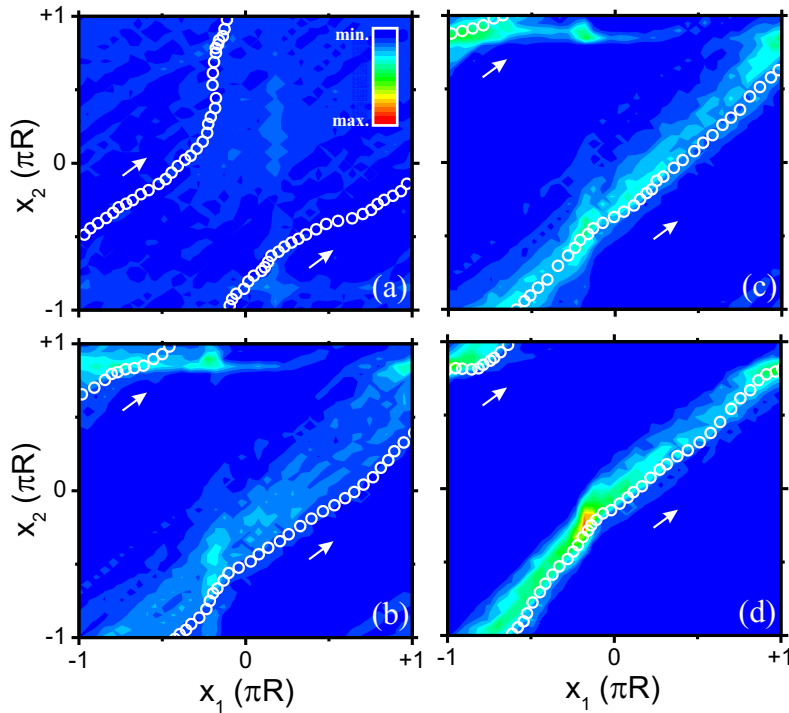


Abbildung 6.13: Stationäre Verteilung $p^s(x_1, x_2)$ als farbkodierter Hintergrund für unterschiedliche Plasmamparameter (a) $\Gamma = 0$, (b) $\Gamma = 860$, (c) $\Gamma = 1080$ und (d) $\Gamma = 1880$. Die weißen Kreise kennzeichnen jeweils eine exemplarische Trajektorie $x(t)$; die weißen Pfeile geben die Umlaufrichtung an.

ab. Intuitiv erwarten wir, dass sich aufgrund des repulsiven Charakters des magnetischen DDP für große Γ die Bewegung der beiden Teilchen synchronisiert. Um zu untersuchen, ob der Übergang in diesen Grenzfall kontinuierlich stattfindet oder ob Zwischenmodi existieren, ist es von Vorteil, jedes Teilchen entlang des gekippten Potentials $U_i = -f_i x_i$ zu treiben, d. h. wir verzichten zunächst auf die periodischen Anteile V_i .

6.6.1 Zweiring-System ohne periodische Potentiale

Gleichsinnig umlaufende Teilchen

Für die treibenden Kräfte $f_1 = 100 \text{ k}_B \text{T}/\mu\text{m}$ und $f_2 = 110 \text{ k}_B \text{T}/\mu\text{m}$ laufen beide Teilchen mit mittleren Umlaufgeschwindigkeiten von $v_1^s = 8.0 \mu\text{m/s}$ und $v_2^s = 8.6 \mu\text{m/s}$ gleichsinnig, in mathematisch positiver Richtung, entlang ihres Rings. Wir können den Einfluss der Kopplung anhand der stationären Verteilung $p^s(x_1, x_2)$ offenlegen. In den

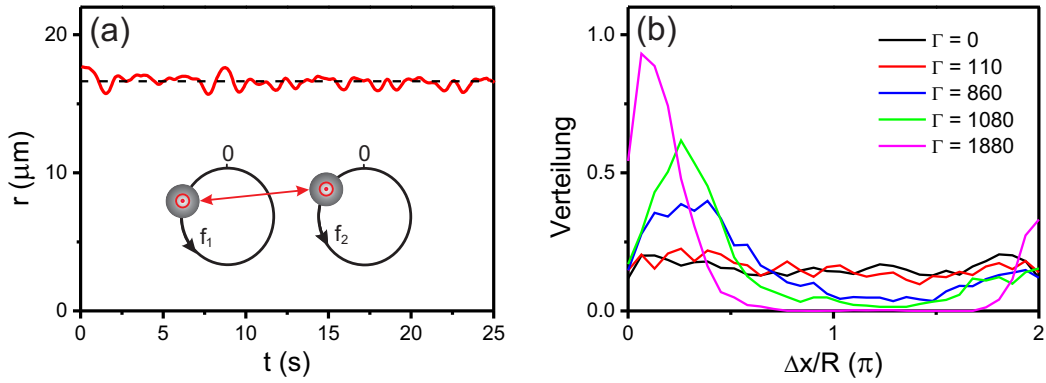


Abbildung 6.14: (a) Für $\Gamma = 1880$ stellt sich der SH-Modus innerhalb des Zweiring-Systems ein (eingebettete Abbildung) und der relative Abstand $r(t)$ (—) der Teilchen liegt im Mittel bei $2R + D = 17 \mu\text{m}$ (- -). (b) Phasendifferenz $\Delta x/R$ der gleichsinnig laufenden Teilchen für unterschiedliche Plasmamparameter Γ ; treibende Kräfte: $f_1 \lesssim f_2$.

Abb. 6.13: (a)-(d) sehen wir p^s als farbkodierten Hintergrund und jeweils eine exemplarische Trajektorie $\mathbf{x}(t) = (x_1(t), x_2(t))$; die Zeitdifferenz zwischen zwei Kreisen beträgt $\tau_E = 50 \text{ ms}$ und die Pfeile geben die Umlaufrichtung an. In Abwesenheit der Kopplung, $\Gamma = 0$, sind die Koordinaten x_1 und x_2 der Teilchen unkorreliert und p^s genügt einer Gleichverteilung, s. Abb. 6.13: (a). Unter starken Kopplungsbedingungen, $\Gamma = 1880$, unterdrückt das repulsive DDP die Annäherung der Teilchen. Der relative Abstand $r(t) \equiv x_2(t) - x_1(t)$ zwischen ihnen wird maximiert und beträgt im Mittel $r = 2R + D = 17 \mu\text{m}$, s. Abb. 6.14: (a). Die Teilchen synchronisieren ihre Umläufe und der Bewegungsmodus gleicht einer kreisenden starren Hantel (SH-Modus; $v_1^s = v_2^s = 10.1 \mu\text{m/s}$). Da x_1 und x_2 folglich stark korreliert sind, weist die Trajektorie \mathbf{x} eine feste Steigung auf; der Verlauf nahezu aller Trajektorien in diesem Modus ist identisch und es zeichnet sich eine klare Struktur in p^s ab, s. Abb. 6.13: (d). Der geringfügige Unterschied in den mittleren Umlaufgeschwindigkeiten für $\Gamma = 0$ führt im SH-Modus allerdings noch dazu, dass das zweite Teilchen das erste die meiste Zeit vor sich her schiebt, s. eingebettete Abbildung in Abb. 6.14: (a), und es ab und an überholt. Die Trajektorie und das Maximum in p^s liegen deswegen nicht auf der ersten Winkelhalbierenden, sondern sind parallel nach rechts verschoben. Der Übergang in den SH-Modus erfolgt kontinuierlich und ohne das Auftreten eines Zwischenmodus, s. Abb. 6.13: (b) und (c). Die Kontinuität des Übergangs wird besonders deutlich, wenn die Phasendifferenz

$$\Delta x/R \equiv (x_1 - x_2)/R \quad \text{mod } (2\pi)$$

betrachtet wird. Abb. 6.14: (b) zeigt die Verteilung von $\Delta x/R$ für unterschiedliche Plasmamparameter Γ . Für $\Gamma = 0$, bedingt die Unkorreliertheit zwischen x_1 und x_2 eine Gleichverteilung. Mit zunehmendem Γ stellt sich ein Maximum ein, dass für $\Gamma = 1880$ schließlich bei $\Delta x/R = \pi/10$ liegt und von dem leichten Versatz zwischen dem ersten und dem zweiten Teilchen stammt, s. eingebettete Abbildung in Abb. 6.14: (a).

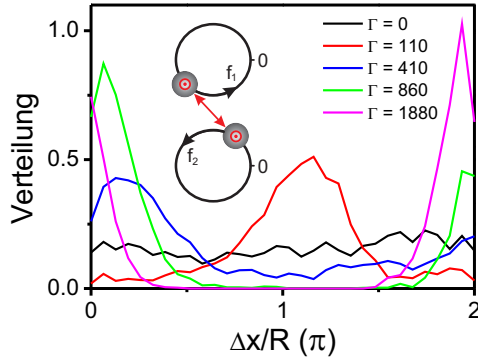


Abbildung 6.15: Phasendifferenz

$\Delta x/R$ der gleichsinnig laufenden Teilchen für unterschiedliche Plasmamparameter Γ ; treibende Kräfte: $f_1 = f_2$. Eingebettete Abbildung: Für mittlere Plasmamparameter, $\Gamma = 110$, blockieren sich die Teilchen gegenseitig.

Werden die treibenden Kräfte, $f_1 = f_2 = 130 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}$, und darüber die mittleren Umlaufgeschwindigkeiten angeglichen, $v_1^s = v_2^s = 10 \mu\text{m/s}$, ist die Struktur in p^s für $\Gamma = 0$ und $\Gamma = 1880$ ähnlich denen aus Abb. 6.13: (a)-(d). Nur zieht sich das Maximum in p^s entlang der Winkelhalbierenden, sodass das Maximum der Verteilung von $\Delta x/R$ nahe um Null liegt, s. Abb. 6.15. Tatsächlich stellt sich der SH-Modus hier schon ab $\Gamma \geq 400$ ein. Für kleinere Plasmamparameter, $\Gamma = 110$, ergibt sich ein Zwischenmodus, nachdem sich die Teilchen synchronisiert gemäß $(0 \rightarrow +\pi R, -\pi R \rightarrow 0)$ gefolgt von $(-\pi R \rightarrow 0, 0 \rightarrow +\pi R)$ bewegen. Dabei können sie sich, wenn sie auf die Positionen des geringsten Abstands zulaufen, gegenseitig blockieren, s. eingebettete Abbildung in Abb. 6.15. Die Blockade äußert sich als zusätzliches Maximum in der Verteilung von $\Delta x/R$ bei π , s. Abb. 6.15.

Gegensinnig umlaufende Teilchen

Für die treibenden Kräfte $f_1 = -f_2 = 90 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}$ zirkuliert das erste Teilchen mit $v_1^s = 7.1 \mu\text{m/s}$ in mathematisch positiver und das zweite Teilchen mit $v_2^s = -7.1 \mu\text{m/s}$ in mathematisch negativer Richtung entlang seines Rings. Die Abb. 6.16: (a)-(d) zeigen erneut die stationäre Verteilung p^s für unterschiedliche Γ . Auch jetzt ist p^s für $\Gamma = 0$ gleichverteilt. Anders als im vorherigen Fall kann aber für $\Gamma = 1880$ der relative Abstand r aufgrund des gegensinnigen Umlaufsinn der beiden Teilchen nicht immer $2R + D$ betragen. Bedingt dadurch bildet sich ein oszillierender SH-Modus aus und die Teilchen nehmen zeitlich versetzt die Positionen $(0 \rightarrow +\pi R/2, +\pi R \rightarrow +\pi R/2)$, $(+\pi R/2 \rightarrow +\pi R, +\pi R/2 \rightarrow 0)$, usw. ein, s. eingebettete Abbildung in Abb. 6.17: (a). Der relative Abstand r oszilliert periodisch mit der Umlaufdauer $T_1 = T_2 = 2.7 \text{ s}$ der Teilchen ($v_1 = -v_2 = 8.2 \mu\text{m/s}$) zwischen den Werten $2R + D = 17 \mu\text{m}$ und

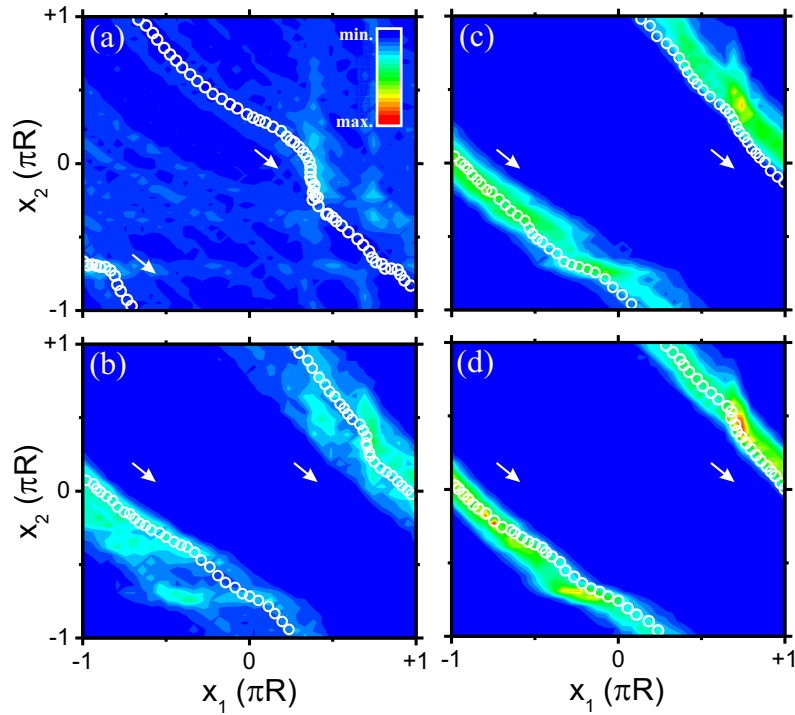


Abbildung 6.16: Stationäre Verteilung $p^s(x_1, x_2)$ als farbkodierter Hintergrund für unterschiedliche Plasmamparameter (a) $\Gamma = 0$, (b) $\Gamma = 410$, (c) $\Gamma = 860$ und (d) $\Gamma = 1880$. Die weißen Kreise kennzeichnen jeweils eine exemplarische Trajektorie $\mathbf{x}(t)$; die weißen Pfeile geben die Umlaufrichtung an.

$\sqrt{(D/2 + R)^2 + R^2} = 18.5 \mu\text{m}$ hin und her, s. Abb. 6.17: (a). Die Koordinaten x_1 und x_2 sind stark korreliert und die Trajektorie \mathbf{x} in Abb. 6.16: (d) fällt kontinuierlich ab. Die Oszillationen des Modus äußern sich als Änderung der Steigung in \mathbf{x} bei $x_1 = x_2 = -\pi R/2$ und $x_1 = x_2 = +\pi R/2$; an denselben Positionen sind Abweichungen in p^s ersichtlic. Auch der Übergang in den oszillierenden SH-Modus vollzieht sich kontinuierlich und ohne Zwischenmodi, s. Abb. 6.16: (b) und (c). Die Phasendifferenz, die jetzt aufgrund der gegenseitigen Umlaufrichtungen über

$$\Delta x/R \equiv (x_1 + x_2)/R \quad \text{mod } (2\pi)$$

definiert werden muss, bestätigt dies, s. Abb. 6.17: (b).

Werden die treibenden Kräfte der gegenseitig laufenden Teilchen unterschiedlich gewählt, $f_1 \neq -f_2$, bleibt das Verhalten für große Plasmamparameter Γ dasselbe und die mittleren Umlaufgeschwindigkeiten gleichen sich an, $v_1^s = v_2^s$. Für mittlere Werte von Γ kann es allerdings zu subtilen Änderungen von v_1^s und v_2^s kommen: Während das

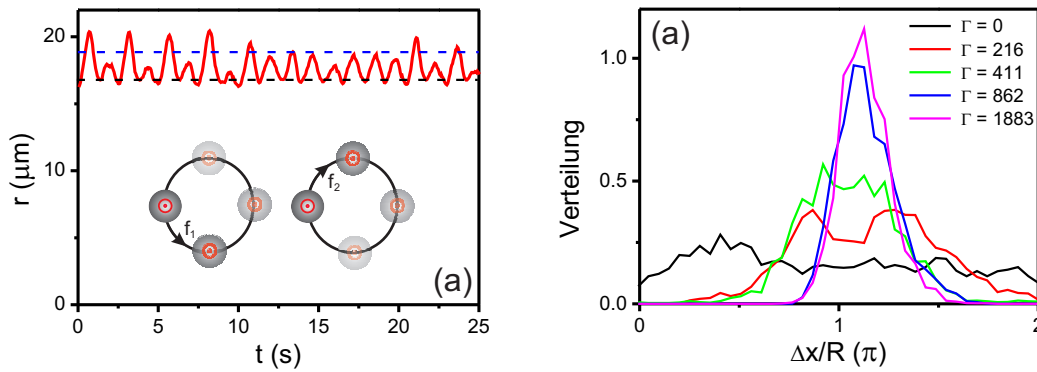


Abbildung 6.17: (a) Für $\Gamma = 1880$ stellt sich der oszillierende SH-Modus ein (eingebettete Abbildung) und der relative Abstand $r(t)$ variiert periodisch zwischen $2R + D = 17 \mu\text{m}$ (---) und $\sqrt{(D/2 + R)^2 + R^2} = 18.5 \mu\text{m}$ (- -). (b) Phasendifferenz $\Delta x/R$ der gegenseitig laufenden Teilchen für unterschiedliche Plasmamparameter Γ ; treibende Kräfte: $f_1 = -f_2$.

von vornherein schnellere Teilchen weiter beschleunigt wird, wird das von vornherein langsamere Teilchen weiter verzögert. Ab einem bestimmten Wert für Γ kehrt sich dieser Effekt um und schließlich sättigen v_1^s und v_2^s auf einen fest Wert (oszillierender SH-Modus).

Ausgenommen für den blockierenden Zustand, in welchem die Teilchen gleichsinnig laufen und die Geometrie des Zweiring-Systems entscheidend ist, zeichnet sich für alle anderen Fälle ein kontinuierlicher Übergang in den entsprechenden, vollständig synchronisierten Modus ab. Um zu verhindern, dass die geometrischen Gegebenheiten einen entscheidenden Einfluss auf die Bewegung der Teilchen nehmen, werden deshalb im Weiteren gegenseitig laufende Zustände präferiert.

6.6.2 Zweiring-System mit periodischen Potentialen

Ohne periodisches Potential überführt eine treibende Kraft ein Teilchen auf einem Ring lediglich in ein Pseudo-SNGG, denn immer ist der Wechsel in das mitbewegte Bezugssystem möglich und die Dynamik kann in die eines Systems im TGG restauriert werden. Für das Zweiring-System bedeutet dies, dass in den bisherigen Experimenten erst durch die Kopplung der beiden Teilchen das Gesamtsystem in ein SNGG getrieben wurde. Um aber schon den Teilsystemen alleine, d. h. jedem der beiden Teilchen separat, den Charakter eines Systems im SNGG zu geben, wird fortan auf jeden Ring

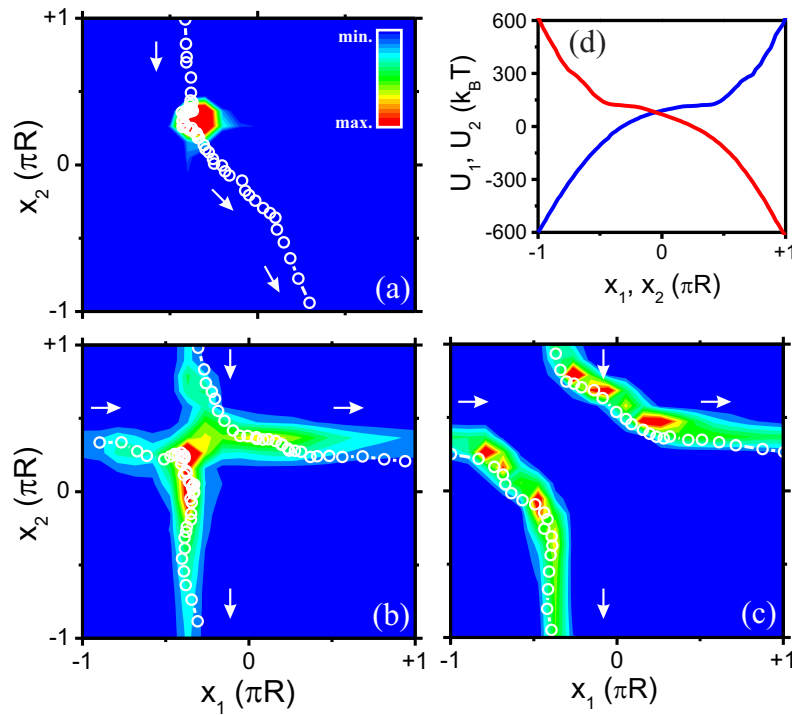


Abbildung 6.18: Stationäre Verteilung $p^s(x_1, x_2)$ als farbkodierter Hintergrund für unterschiedliche Plasmamparameter (a) $\Gamma = 0$, (b) $\Gamma = 300$, (c) $\Gamma = 1080$. Die weißen Kreise kennzeichnen jeweils eine exemplarische Trajektorie $x(t)$; die weißen Pfeile geben die Umlaufrichtung an. (d) Potentiale $U_1(x_1)$ (—) und $U_2(x_2)$ (—) mit $f_1 = -f_2 = 57 \text{ k}_B \text{ T} / \mu\text{m}$ und $V_1^0 = V_2^0 = 181 \text{ k}_B \text{ T}$.

das Potential

$$V_i(x_i) = V_i^0 \sin(x_i/R + \phi_i)$$

aufgeprägt. Die Wahl der Phase ϕ_i legt fest, wo sich das Minimum in V_i auf dem Ring befindet. Für $\phi_1 = 0$ und $\phi_2 = +\pi$ liegen die Minima bei $x_1 = -\pi R/2$ und $x_2 = +\pi R/2$, respektive, und besitzen den Abstand D voneinander, vgl. Abb. 6.2: (a). Für den weiteren Verlauf legen wir uns auf diese Wahl fest.

Wir analysieren den Einfluss der Kopplung auf die Dynamik des Zweiring-Systems für gegenseitig laufende Teilchen bei betragsmäßig gleichen treibenden Kräften, $f_1 = -f_2 = 57 \text{ k}_B \text{ T} / \mu\text{m}$, und Amplituden, $V_1^0 = V_2^0 = 181 \text{ k}_B \text{ T}$. Für diese Wahl der Parameter verlaufen die gekippten periodischen Potentiale U_1 und U_2 überkritisch, s. Abb. 6.18: (d), und die Teilchen zirkulieren mit mittleren Umlaufgeschwindigkeiten von $v_1^s = -v_2^s = 2.2 \mu\text{m/s}$ entlang ihres Rings. In den Abb. 6.18: (a)-(c) ist die

stationäre Verteilung $p^s(x_1, x_2)$ und jeweils eine exemplarische Trajektorie $\mathbf{x}(t) = (x_1(t), x_2(t))$ für unterschiedliche Plasmaparameter Γ gezeigt. Ohne Kopplung, $\Gamma = 0$, besitzt p^s ein stark ausgeprägtes Maximum bei $(-\pi R/2, +\pi R/2)$, s. Abb. 6.18: (a). Es gehört zu den flachsten Stellen in U_1 und U_2 , an welchen die Teilchen ihre Bewegung verlangsamen und deswegen am häufigsten anzutreffen sind; dies ist ebenfalls in der Trajektorie \mathbf{x} ersichtlich, in welcher an dieser Position die größte Anzahl an überlappenden Kreisen auftritt und Rückfluktuationen in den Vordergrund treten. Für starke Kopplungen, $\Gamma = 1150$, verhindert die Repulsion der Teilchen, dass sich diese nahe kommen. Das Maximum in p^s verschwindet und die Bewegung der Teilchen synchronisiert sich zu einem Bewegungsmodus, der an eine Newton-Wiege erinnert (NW-Modus): Komplettiert das erste Teilchen einen vollen Umlauf, nähert es sich dem zweiten Teilchen an der Position des geringsten Abstands an und drückt dieses über die flachste Stelle in U_2 hinweg. Nun beginnt das zweite Teilchen umzulaufen. Beendet es einen vollen Umlauf schiebt es anschließend das erste über die flachste Stelle in U_1 und das Ganze beginnt von vorne, s. Abb. 6.19: (a) und (b). Die stationäre Verteilung p^s und die Trajektorie \mathbf{x} spalten in zwei Äste auf, die symmetrisch um die zweite Winkelhalbierende liegen, s. Abb. 6.18: (c). Augenscheinlich werden im NW-Modus Fluktuationen unterdrückt: Das repulsive DDP ist dominant und die Überlappung der Kreise ist gering, d. h. Fluktuationen entgegen der Umlaufrichtung sind selten. Dementsprechend erhöhen sich die mittleren Umlaufgeschwindigkeiten auf $v_1^s = v_2^s = 2.7 \mu\text{m/s}$. Für kleinere Plasmaparameter zeichnet sich ein kontinuierlicher Übergang in den NW-Modus ab, s. Abb. 6.18: (b). Dieses Verhalten ändert sich nicht grundsätzlich, wenn von vornherein unterschiedliche treibende Kräfte auf die Teilchen wirken, oder die Phasen der periodischen Potentiale anders eingestellt werden. Im letzten Fall ist der NW-Modus lediglich hin zu größeren Plasmaparametern Γ verschoben.

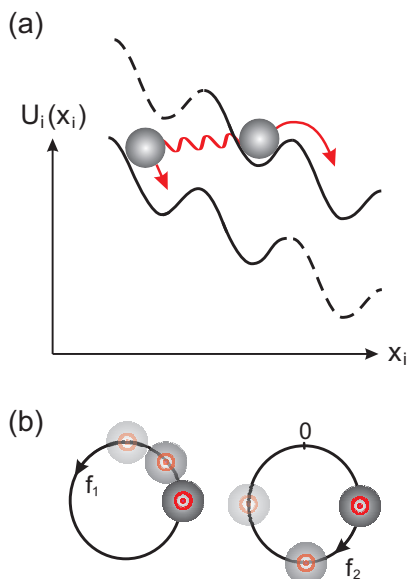


Abbildung 6.19: (a), (b) Schematische Darstellung des NW-Modus: Nach einem vollen Umlauf nähert sich das zweite Teilchen dem ersten an und drückt dieses über die Barriere. Dieses beginnt nun einen Umlauf. Kehrt es an die Position des geringsten Abstands zurück, drückt es jetzt das zweite über die Barriere und das Ganze beginnt von vorne. Aus [105], abgeändert.

6 Zweiring-System

Alternativ können die Potentiale U_1 und U_2 auch unterkritisch gewählt werden. Die Barrieren führen dann dazu, dass die mittleren Umlaufgeschwindigkeiten nur geringfügig größer als Null sind, $v_1^s = -v_2^s \gtrsim 0 \mu\text{m/s}$. Die Teilchen befinden sich in einem arretierten Zustand. Nach Einbringen der Kopplung beginnen die Teilchen sich auseinander zu drücken. Vorerst verweilen sie aber immer noch in ihren Minima. Überschreitet der Plasmaparameter Γ einen kritischen Wert, überwinden die Teilchen ihre Barrieren und wechseln in einen laufenden Zustand, der schließlich für sehr große Γ im NW-Modus endet.

Mit seiner klaren Geometrie und den über einen weiten Bereich wohldefiniert variierbaren Systemparametern erscheint das Zweiring-System als Paradigma, um gezielt gekoppelte in ein SNGG getriebene kolloidale Teilchen zu untersuchen.

7 Effektives Fluktuations-Theorem und erhöhte Diffusion

Um ein System als Ganzes verstehen zu können, muss die Dynamik von jedem seiner Freiheitsgrade bekannt sein. Vor allem in komplexen biologischen Systemen kann aber in der Regel ein großer Teil der Freiheitsgrade nicht beobachtet werden und die Beschreibung der Systeme muss auf einer vergrößerten Ebene erfolgen. Es ist deshalb von großem Interesse, wie sich solch eine Vergrößerung auf den Formalismus der stochastischen Thermodynamik auswirkt.

In diesem Kapitel wird das Konzept der totalen Entropieproduktion untersucht. Die Gültigkeit des FT erfordert die Beobachtung aller Freiheitsgrade eines Systems. Wir überprüfen deshalb anhand des Zweiring-Systems den Einfluss von nicht beobachteten Freiheitsgraden auf das FT. Es zeigt sich, dass in der Mehrzahl aller experimentellen Fälle die aus der Beobachtung von lediglich einem der beiden Teilchen gewonnene scheinbare totale Entropieproduktion ein effektives FT erfüllt. Darüber hinaus gibt es aber Zustände, in denen die Symmetrie eines effektiven FT verletzt wird, s. Abb. 7.1. Schließlich wird noch auf das Phänomen der erhöhten Diffusion eingegangen. Wie sich herausstellt hängen die effektiven Diffusionskoeffizienten der beiden Teilchen von der Kopplung ab.

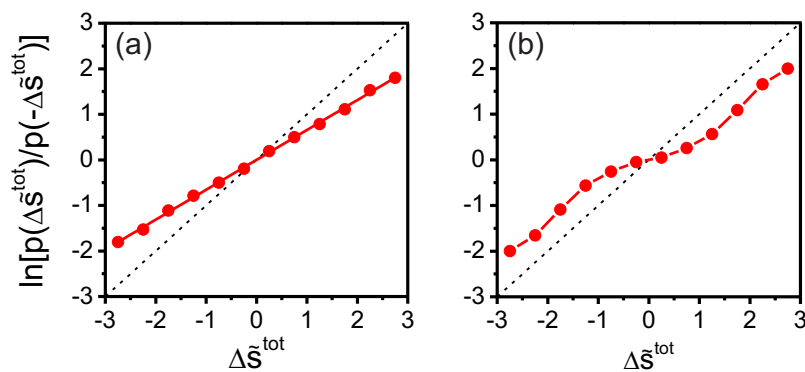


Abbildung 7.1: (a) Effektives FT und (b) seine Verletzung innerhalb des Zweiring-Systems.

7.1 Effektives Fluktuationstheorem

Die Beschreibung von stochastischen Systemen beruht implizit auf der Zeitskalenseparation aller Freiheitsgrade [20, 143]. Beispielsweise ist die Wärmeproduktion mit den unzähligen, schnellen, zeitlich nicht auflösbaren Freiheitsgraden verbunden [10]. Da diese immer im TGG sind, kann ihnen eine wohldefinierte Temperatur zugeordnet werden und sie bilden das Wärmebad. Die Arbeit hingegen ist typischerweise mit einigen wenigen, extern kontrollierten Freiheitsgraden verbunden. In Systemen ohne klare Zeitskalenseparation können Unterschiede und Inkonsistenzen auftreten, werden dieselben Konzepte für Arbeit und Wärme naiverweise trotzdem angewandt. Dies tritt insbesondere bei der Modellierung von biologischen Systemen [144] zutage, bei denen sich unter der gewählten Beschreibungsebene meist weitere komplexe Ebenen befinden [145, 146], wie beispielhaft von Korobkova *et al.* für den rotierenden Flagellenmotor von *E. coli* gezeigt [147]. Selbst wenn die Freiheitsgrade dieser Unterebenen schneller als die der Betrachtungsebene sind, befinden sie sich fast immer im SNGG und können somit nicht als weiteres Wärmebad abgetan werden. In der Regel handelt es sich bei ihnen aber um langsame Freiheitsgrade und alle langsamen Freiheitsgrade des Systems spalten sich in sichtbare (messbare) und unsichtbare (nicht messbare) Freiheitsgrade auf. Es ist deshalb wichtig zu verstehen, wie der Formalismus der stochastischen Thermodynamik auf einer solchen vergrößerten Ebene neu ausgelegt werden muss. Theoretische Anstrengungen solche Vergrößerungen im Allgemeinen zu beschreiben, reduzieren sich bislang auf Systeme in denen eine klare Zeitskalenseparation vorliegt [143, 148, 149] und auf die Frage wie die untere Grenze der dissipierten Arbeit eines ins SNGG getriebenen Systems dadurch beeinflusst wird [150].

7.1.1 Scheinbare totale Entropieproduktion

Eines der relevanten Konzepte der stochastischen Thermodynamik ist das der totalen Entropieproduktion Δs^{tot} . Über sie weist das FT

$$\ln[p(\Delta s^{\text{tot}})/p(-\Delta s^{\text{tot}})] = \alpha \Delta s^{\text{tot}} \quad (7.1)$$

mit $\alpha = 1$ eine bemerkenswerte Symmetrie für Systeme im SNGG auf, s. Unterabschnitt 2.4.2. Das FT wurde für zwei Arten von dynamischen Systemen überprüft. Im Fall einer deterministischen Dynamik fußt der Beweis auf der chaotischen Hypothese, welche die Zeitumkehr und Phasenraumkontraktion des Systems, assoziiert mit der Wärmeproduktion, beinhaltet. Im Fall einer stochastischen Dynamik kann das FT über das Konzept der Entropie entlang einer einzelnen Trajektorie für Markov-Systeme gezeigt werden. Für letztere Systeme wurde das FT für ein kolloidales Teilchen in einer bewegten optischen Pinzette [18, 67] und einen an ein Wärmebad gekoppelten harmonischen Oszillator [70] bestätigt. Experimentelle Studien von FT-ähnlichen Symmetrien umfassen Systeme, in denen Rayleigh-Bérnard Konvektionen [151] oder turbulente Flüsse [152] auftreten sowie granulare Materie [153] und selbst angetriebene Teilchen [154]. Allerdings ist die für diese Systeme geeignete Art der dynamischen

Beschreibung nicht offensichtlich und damit ist nicht *a priori* klar, ob die benötigten Annahmen zur Herleitung des FT für diese überhaupt gelten. Weiterhin handelt es sich nicht bei allen darin gemessenen Observablen um Δs^{tot} , sondern um Größen wie die eingebrachte Arbeit oder dissipierte Wärme [153–155], weswegen die Temperatur des Systems bekannt sein muss, um diese Größen auf die Entropieproduktion transformieren zu können. Denn streng genommen gilt das FT nur, wenn die Temperatur unabhängig bestimmt werden kann und dies zu $\alpha = 1$ führt. Komplementär dazu wurde in neueren Studien zur F_1 -ATPase [26], eines molekularen Motors der Adenosintriphosphat hydrolysiert, und zu selbst angetriebenen Teilchen [156] die Richtigkeit des FT mit $\alpha = 1$ vorausgesetzt und verwendet, um Informationen über die Entropieproduktion zu erhalten und darüber das Drehmoment des Motors bzw. der Teilchen zu berechnen.

Die totale Entropieproduktion eines Systems im SNGG ist über

$$\Delta s^{\text{tot}} = \int_0^\tau dt \dot{r}_i(t) \cdot \nu_i^s(x(t))/D_0 \quad (7.2)$$

festgelegt, wobei die Summe über alle $i = 1, \dots, n$ langsamen Freiheitsgrade läuft, s. Abschnitt 2.3. Wenn nur \tilde{n} dieser n Freiheitsgrade sichtbar sind, wird der Beobachter dazu gezwungen, alle Informationen aus der Trajektorie $\tilde{X} \equiv \{\tilde{x}(t) : 0 \leq t \leq \tau\}$ der sichtbaren Freiheitsgrade $\tilde{x} \equiv \{\tilde{r}_i\}$ mit $i = 1, \dots, \tilde{n}$ zu ermitteln. Während die momentanen Teilchengeschwindigkeiten nach wie vor korrekt gemessen werden können, $\tilde{r}_i = \dot{r}_i$, muss die mittlere lokale Geschwindigkeit über

$$\tilde{\nu}_i^s(\tilde{x}) = \int d\hat{x} \nu_i^s(x) p^s(\hat{x}|\tilde{x})$$

bestimmt werden. Darin ist $p^s(\hat{x}|\tilde{x})$ die bedingte stationäre Verteilung der verbleibenden unsichtbaren Freiheitsgrade $\hat{x} \equiv \{\hat{r}_i\}$ mit $i = \tilde{n} + 1, \dots, n$, d. h. wir mitteln ν_i^s über die unsichtbare Dynamik. Folglich ist

$$\Delta \tilde{s}^{\text{tot}} = \int_0^\tau dt \dot{r}_i(t) \cdot \tilde{\nu}_i^s(\tilde{x}(t))/D_0 \quad (7.3)$$

die scheinbare totale Entropieproduktion, wobei die Summe ausschließlich die \tilde{n} sichtbaren aller n langsamen Freiheitsgrade beinhaltet. Es ist daher naheliegend zu fragen, ob und unter welchen Bedingungen $\Delta \tilde{s}^{\text{tot}}$ ein effektives FT erfüllt.

7.2 Zweiring-System - Effektives Fluktuationstheorem

Zur Beantwortung dieser Frage, dient das Zweiring-System. Prinzipiell sind in diesem System alle langsamen Freiheitsgrade sichtbar und können zudem wohldefiniert gekoppelt werden. Werden wir aber bewusst nur die Dynamik eines der beiden Teilchen aus, können wir gezielt die scheinbare totale Entropieproduktion dieses einen,

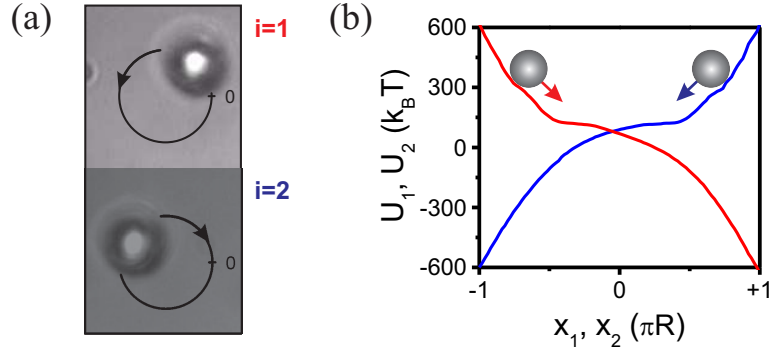


Abbildung 7.2: (a) Unter dem Einfluss des unsichtbaren Teilchens (unten; $i = 2$) kann die Dynamik des sichtbaren Teilchens (oben; $i = 1$) gezielt untersucht werden. (b) Potentiale $U_1(x_1)$ (—) und $U_2(x_2)$ (—) mit $f_1 = -f_2 = 57 \text{ k}_B \text{T}/\mu\text{m}$ und $V_1^0 = V_2^0 = 181 \text{ k}_B \text{T}$.

sichtbaren Teilchens ($i = 1$) unter dem Einfluss des anderen, unsichtbaren Teilchens ($i = 2$) untersuchen, s. Abb. 7.2: (a). Hierzu treiben wir die beiden Teilchen entlang den gekippten periodischen Potentialen nach Unterabschnitt 6.6.2, s. Abb. 7.2: (b), deren flachste Stellen sich im Abstand D gegenüber liegen. Ohne Kopplung, $\Gamma = 0$, zirkulieren beide Teilchen mit $v_1^s = -v_2^s = 2.2 \mu\text{m/s}$, unabhängig voneinander, entlang ihres Rings mit Radius R ; das sichtbare in mathematisch positiver, das unsichtbare in mathematisch negativer Richtung. Die Koordinaten werden in Einheiten der Bogenlänge in mathematisch positiver Richtung gemessen, $-\pi R < x_i \leq +\pi R$. Mit zunehmendem Plasmaparameter Γ koppeln die Teilchen aneinander, wobei sich im Grenzfall großer Γ der NW-Modus einstellt. Für mittlere Plasmaparameter ist die Änderung ΔW des repulsiven DDP vergleichbar mit ΔU_1 , wenn das sichtbare Teilchen über einen halben Ringumfang läuft, vgl. Abschnitt 6.5. In der Dynamik kommt dann das volle Wechselspiel zwischen Drift, Diffusion und Wechselwirkung zum Tragen und es ist zu erwarten, dass der Einfluss des unsichtbaren Teilchens auf die scheinbare totale Entropieproduktion des sichtbaren Teilchens äußerst groß ist. Wir konzentrieren uns deswegen auf $\Delta \tilde{s}^{\text{tot}}$ des sichtbaren Teilchens für Plasmaparameter im Bereich $0 \leq \Gamma \leq 300$, wobei für $\Gamma \rightarrow 0$ die scheinbare in die wahre totale Entropieproduktion übergeht, $\Delta \tilde{s}^{\text{tot}} \rightarrow \Delta s^{\text{tot}}$.

Datenanalyse

In den Integranden von $\Delta \tilde{s}^{\text{tot}}$ geht die momentane Teilchengeschwindigkeit \dot{x}_1 ein,

$$\Delta \tilde{s}^{\text{tot}} = \int_0^\tau dt \dot{x}_1(t) \tilde{\nu}_1^s(\tilde{x}(t))/D_0. \quad (7.4)$$

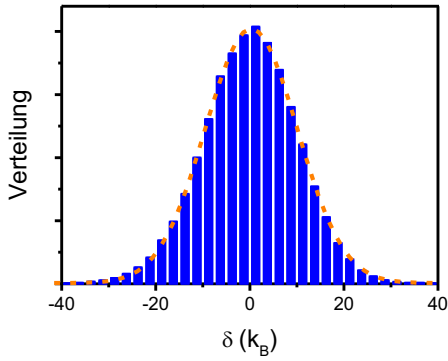


Abbildung 7.3: Verteilung (■) der Differenz δ von Gl. (7.5) und (7.6). Die Verteilung genügt einer Gauß-Verteilung (---) mit Mittelwert Null und Varianz $20 k_B$.

Da die Fokker-Planck-Zeit $\tau_{FP} = 4.5 \mu\text{s}$ des Teilchens deutlich geringer als das zeitliche Auflösungsvermögen $\tau_E = 25 \text{ms}$ ist, können wir im Experiment nur die gemittelte Geschwindigkeit $\bar{\dot{x}}_1(t) = \int_{t-\tau_E}^{t+\tau_E} dt' \dot{x}_1(t') / (2\tau_E)$ messen und müssen uns darüber Gedanken machen, inwiefern die Messungen von $\Delta \tilde{s}^{\text{tot}}$ dadurch beeinflusst wird. Dazu zerlegen wir das Integral aus Gl. (7.4) in eine Summe aus Integralen der Länge $2\tau_E$,

$$\Delta \tilde{s}^{\text{tot}} = \sum_{t_i} \int_{t_i-\tau_E}^{t_i+\tau_E} dt \dot{x}_1(t) \tilde{\nu}_1^s(\tilde{x}(t)) / D_0,$$

d. h. wir zerlegen die gemessene Trajektorie in t_i zufällige Trajektorienteile. Für eine Abschätzung der beiden Terme innerhalb des Integranden nutzen wir Abb. 5.9: (a) und (b). Über das Intervall der Länge $2\tau_E$ sind die Fluktuationen in $\tilde{\nu}_1^s$ gegenüber denen in $\bar{\dot{x}}_1$ und damit insbesondere gegenüber denen in \dot{x}_1 vernachlässigbar. Wir können deshalb $\tilde{\nu}_1^s$ aus dem Integral herausziehen und \dot{x}_1 durch $\bar{\dot{x}}_1$ ersetzen, sodass $\Delta \tilde{s}^{\text{tot}}$ über

$$\Delta \tilde{s}^{\text{tot}} = 2\tau_E \sum_{t_i} \bar{\dot{x}}_1(t_i) \tilde{\nu}_1^s(\tilde{x}(t_i)) / D_0. \quad (7.5)$$

bestimmt werden kann¹. Ab jetzt bezeichnen wir $\bar{\dot{x}}_1$ wieder als \dot{x}_1 .

Weiter entspricht nach Unterabschnitt 2.2.2 die wahre totale Entropieproduktion der Summe aus der Entropieproduktion im System und im Wärmebad, $\Delta s^{\text{tot}} = \Delta s^{\text{sys}} +$

¹Für eine ordentliche Bestimmung der scheinbaren totalen Entropieproduktion über Gl. (7.5) darf die momentane Teilchengeschwindigkeit \dot{x}_1 ausschließlich von der Drift und Diffusion entlang des Rings beeinflusst werden. Minimale Fluktuationen des Teilchens aus der Ringebene heraus (in z-Richtung) lassen sich aber nicht vollständig unterdrücken [91–94]; insbesondere bei paramagnetischen Teilchen, da deren Lichtabsorption groß ist. Bereits in Unterabschnitt 6.2.2 haben wir diskutiert, dass dies aufgrund der veränderten Laserintensität die das Teilchen dann spürt $\bar{\dot{x}}_1$ beeinflussen kann. Um diesen Effekt zu minimieren, wechseln wir auf Ethanol als Dispersionsmedium. Da es einen höheren Brechungsindex als Wasser besitzt, werden die Teilchen stärker in der dreidimensionalen optischen Pinzette festgehalten und Fluktuationen in z-Richtung unterdrückt, vgl. Abschnitt 3.1. Die Wahl eines passendes Immersionsöls (Cargille, Series A, $n = 1.52$) kann den Effekt weiter minimieren.

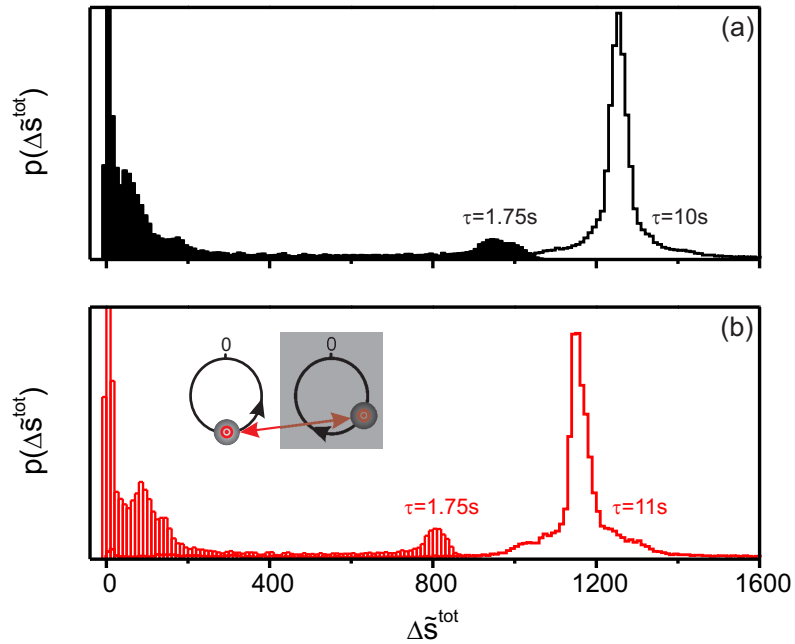


Abbildung 7.4: Verteilung $p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})$ der scheinbaren totalen Entropieproduktion für unterschiedliche Trajektorienlängen τ bei Plasmamparametern von (a) $\Gamma = 0$ und (b) $\Gamma = 300$. Eingebettete Abbildung: Wird das sichtbare Teilchen in seiner Bewegung gehindert, kann es zurück fluktuieren. Dabei wird Entropie vernichtet.

Δs^{bad} . Mit den Definitionen von Δs^{sys} und Δs^{bad} gewinnen wir

$$\Delta s^{\text{tot}} = \frac{\Delta q}{T} + \ln \frac{p^s(x_1(0))}{p^s(x_1(\tau))}. \quad (7.6)$$

Nach der Definition (2.13) ist die produzierte Wärme gleich der Energiedifferenz im gekippten periodischen Potential, $\Delta q = f\Delta x - \Delta V$. Für $\Gamma \rightarrow 0$ gilt $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}} \rightarrow \Delta s^{\text{tot}}$ und wir können die Differenz δ der Gl. (7.5) und (7.6), ausgewertet über die bekannten Parameter V_1^0 und f_1 , in diesem Limes vergleichen. Abb. 7.3 zeigt die Verteilung von δ für Trajektorien der Länge $\tau = 10$ s. Die Standardabweichung von $20 k_B$ der um Null zentrierten Gauß-Verteilung führt bei einem Mittelwert von $\langle \Delta s^{\text{tot}} \rangle = 1250 k_B$ zu einem relativen Fehler von etwa 2% bei der Bestimmung über Gl. (7.5).

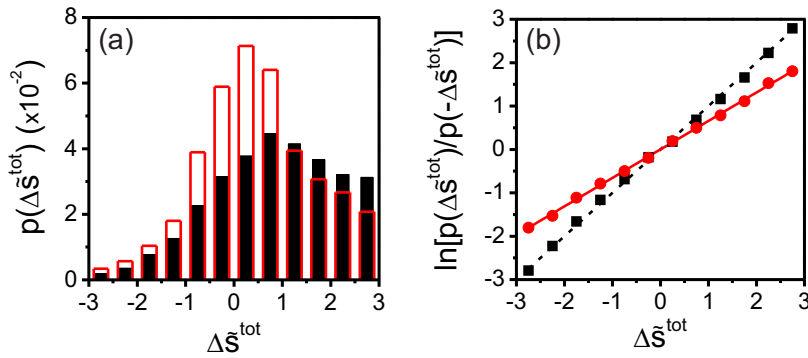


Abbildung 7.5: (a) Ausschnitt der Verteilungen der Abb. 7.4: (a) und (b) für die Trajektorienlänge $\tau = 1.75$ s. (b) Zugehöriger Logarithmus des Verhältnisses $p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})/p(-\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})$ als Funktion von $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}$. Die gestrichelte Linie besitzt die theoretisch vorhergesagte Steigung 1; die rote Linie entspricht einer linearen Regression mit $\alpha = 0.65$

Effektives Fluktuationstheorem

Die schwarzen Histogramme in Abb. 7.4: (a) zeigen die Verteilung $p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})$ der scheinbaren totalen Entropieproduktion in Abwesenheit der Kopplung, $\Gamma = 0$, für unterschiedlich lange Trajektorien. Für kurze Zeiten, wenn das Teilchen sich nahezu noch nicht bewegt hat, ist die Verteilung um Null lokalisiert. Mit zunehmender Zeit, $\tau = 1.75$ s, gewinnt das Teilchen an Strecke. Die Verteilung beginnt sich nach rechts zu verschieben und schmiert aus. Für $\tau = 10$ s, entsprechend der Umlaufzeit des Teilchens, besitzt die Verteilung ein ausgeprägtes Maximum bei $1250 k_B$, verbunden mit der während eines vollen Umlaufs des Teilchens produzierten Wärme $\Delta q = 2\pi R f_1 / T$. Die roten Histogramme in Abb. 7.4: (b) demonstrieren die Situation in Anwesenheit der Kopplung, $\Gamma = 300$. Auf den ersten Blick ändert sich die grobe Struktur der Verteilung nur gering. Die Kopplung führt dazu, dass das sichtbare Teilchen im Mittel langsamer ist, $v_1^s = 2 \mu\text{m/s}$, da es häufig auf das unsichtbare Teilchen aufläuft und dadurch abgebremst wird, s. eingebettete Abbildung in Abb. 7.4: (b). Für $\tau = 11$ s, was mit der neuen Umlaufzeit des Teilchens korrespondiert, liegt das Maximum der Verteilung deshalb bei dem geringeren Wert von $1150 k_B$.

Um die für das FT zwingend notwendigen negativen Entropieproduktionen zu erhalten, werden die raren Rückfluktuationen des Teilchens benötigt². Für große Zeiten sind diese aber nicht mehr beobachtbar, da die Drift die Diffusion überwiegt und das

²Für Plasmaparameter $\Gamma > 300$ ist das Teilchen im Mittel schneller als für $\Gamma = 0$. Rückfluktuationen und die damit verbundenen negativen Entropieproduktionen sind dann äußerst selten, sodass die experimentelle Überprüfung des effektiven FT nicht möglich ist.

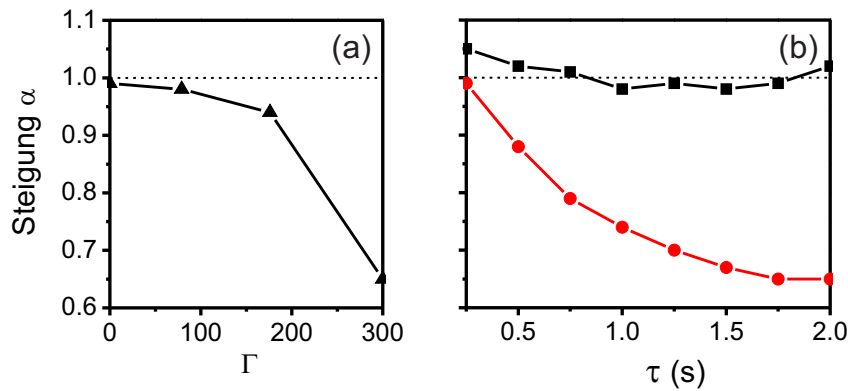


Abbildung 7.6: (a) Steigung α gegen den Plasmaparameter Γ bei einer Trajektorienlänge von $\tau = 1.75$ s. (b) Steigung α gegen die Trajektorienlänge τ für die zwei unterschiedlichen Plasmaparameter (■) $\Gamma = 0$ und (●) $\Gamma = 300$.

Teilchen bereits entlang des gekippten periodischen Potentials läuft. Dies beschränkt die maximale Trajektorienlänge τ auf ungefähr 2 s und damit den Bereich über den das FT getestet werden kann auf $\pm 3 k_B$. In Abb. 7.5: (a) sehen wir einen vergrößerten Ausschnitt der beiden Verteilungen der Abb. 7.4: (a) und (b) um $\Delta \tilde{s}^{\text{tot}} = 0 k_B$. Nun offenbart sich ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Verteilungen und während $\ln[p(\Delta \tilde{s}^{\text{tot}})/p(-\Delta \tilde{s}^{\text{tot}})]$ für $\Gamma = 0$ mit der Geraden mit Steigung $\alpha = 1$ übereinstimmt und damit die Richtigkeit des FT demonstriert, trifft dies für $\Gamma = 300$ nicht zu, s. Abb. 7.5: (b). Bemerkenswerterweise erfüllt die Verteilung aber ein effektives FT, dass der Symmetrie von Gl. (7.1) mit $\alpha = 0.65$ genügt³.

Weitere Experimente bestätigen das effektive FT nach Gl. (7.1) mit unterschiedlichen Werten für α . Dabei stellt sich heraus, dass α von zwei Parametern abhängt:

- (i) von dem Plasmaparameter Γ . Die Verzögerung des sichtbaren Teilchens zwischen $-\pi R < x_1 \leq -\pi R/2$, s. eingebettete Abbildung in Abb. 7.4: (a), führt dazu, dass die Rückfluktuationen des Teilchens und darüber die negativen Entropieproduktionen übergewichtet werden, s. Abb. 7.5: (a). Natürlich werden auch positive Entropieproduktionen umverteilt. Entscheidend ist aber, dass aufgrund des Bewegungsmodus des Zweiring-Systems die relativen Änderungen in $p(-\Delta \tilde{s}^{\text{tot}})$ größer sind als die in $p(\Delta \tilde{s}^{\text{tot}})$, was letztlich zu einem Wert kleiner 1 für α führt. Für $\Gamma \rightarrow 0$ geht das effektive FT wieder in das FT mit $\alpha \rightarrow 1$ über, s. Abb. 7.6: (a).

³In zusätzlichen Experimenten wurden die Teilchen entlang unterschiedlicher gekippter periodischer Potentials getrieben. Auch hierfür konnten effektive FT mit unterschiedlichen α beobachtet werden. Die Symmetrie des Zweiring-Systems kann somit als einziger Grund für dieses Verhalten ausgeschlossen werden.

- (ii) von der Trajektorienlänge τ . Für $\Gamma = 300$ zerfällt die Steigung α mit zunehmendem τ exponentiell mit einer Zerfallszeit von 1.5 s von 1 auf 0.65, s. Abb. 7.6: (b). Eine ähnliche Zeitabhängigkeit wurde auch bei der Anwendung des FT für den molekularen Motor F_1 -ATPase in [26] beobachtet. Dieser Zeitabhängigkeit steht eine zeitlich konstante Steigung von 1 für $\Gamma = 0$ gegenüber, s. Abb. 7.6: (b). Es sollte sich somit um ein inhärentes Merkmal eines Systems im SNGG mit unsichtbaren Freiheitsgraden handeln.

Im Rahmen der theoretischen und experimentellen Untersuchung zur full counting statistics von einzelnen tunnelnden Elektronen im Elektronentransistor konnten ebenfalls effektive FT mit zeitabhängigen Steigungen nachgewiesen werden [157–159].

Theoretische Erklärung

Warum für $\tau \rightarrow 0$ offensichtlich $\alpha \rightarrow 1$ gilt, können wir nach [160] wie folgt erklären: Bestimmen wir die scheinbare totale Entropieproduktion über Gl. (7.3) müssen wir uns entscheiden, welchem Punkt im Messintervall $2\tau_E$ wir die momentane Telchengeschwindigkeit zuordnen. In der Stratonovich-Konvention wird über den Anfangs- und Endpunkt des Intervalls gemittelt [42, 43], d. h. der Mittelpunkt ist der Zuordnungspunkt. Dies entspricht unserer bisherigen Wahl und wir schreiben $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}$ in der Form eines Stratonovich-Integrals [42, 43]

$$\Delta\tilde{s}^{\text{tot}} = \int_0^\tau \tilde{\nu}^s(x_1(t)) \circ dx_1(t).$$

Indes wird in der Îto-Konvention der Integrand stets am Anfang des Messintervalls ausgewertet. Wir können nun das Stratonovich-Integral in ein Îto-Integral gemäß der Vorschrift

$$\int_0^\tau \tilde{\nu}^s(x_1(t)) \circ dx_1(t) = \int_0^\tau \tilde{\nu}^s(x_1(t)) \cdot dx_1(t) + \frac{1}{2} \int_0^\tau \tilde{\nu}^{s'}(x_1(t)) \cdot dt$$

überführen. Für einen Îto-Prozess erfüllt $x_1(t)$ die stochastische Differentialgleichung

$$dx_1(t) = \mu_0 F_1(x_1(t), x_2(t)) dt + \sqrt{2D_0} dW_1(t).$$

worin $dW_1(t)$ einen Wiener-Prozess beschreibt [43]. Zwei wichtige Punkte gilt es nun zu realisieren: (i) ist der Wiener-Prozess, im Gegensatz zum Term der F_1 beinhaltet, von der Ordnung $\mathcal{O}(\sqrt{dt})$ und (ii) hängt die auf das sichtbare Teilchen wirkende Kraft F_1 von der Position des unsichtbaren Teilchens ab. Über die letzten beiden Gleichungen gewinnen wir für die scheinbare totale Entropieproduktion den Ausdruck

$$d\tilde{s}^{\text{tot}} = \tilde{\nu}^s dW_1 + (\tilde{\nu}^s \mu_0 F_1 + \tilde{\nu}^{s'}/2) dt$$

und können nach [160] anhand der beiden Punkte folgende Bilanz ziehen: Aufgrund von (i) muss die scheinbare totale Entropieproduktion in der Ordnung $\mathcal{O}(\sqrt{dt})$ das

FT mit $\alpha = 1$ erfüllen, da es einen Ersatzprozess gibt, der ein effektives Einring-System mit der mittleren lokalen Geschwindigkeit $\tilde{\nu}^s$ beschreibt. Wegen (ii) gilt dies aber in der Ordnung $\mathcal{O}(dt)$ nicht mehr, da dann über die Kraft F_1 die Bewegung des unsichtbaren Teilchens mit einfließt. Die Korrelationen führen dazu, dass die Kraft nicht zu dem Ersatzprozess mit $\tilde{\nu}^s$ gehören kann und das FT mit $\alpha = 1$ wird verletzt.

Die bisherigen Argumente erklären zwar qualitativ den zeitlichen Abfall der Steigung ausgehend von 1, allerdings bleibt der Grund für die Form und den Sättigungswert der Kurve offen. Insofern ist es noch erstaunlicher, dass in allen bislang präsentierten Experimente nur die Steigung des effektiven FT beeinflusst wird während die Symmetrie der Gl. (7.1) erhalten bleibt. Um dieser Tatsache nachzugehen, definieren wir die Funktion

$$f(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}) \equiv \ln[p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})/p(-\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})], \quad (7.7)$$

welche wir als analytisch voraussetzen. Als erstes beachten wir, dass f ihrer Definition nach antisymmetrisch ist und wir sie immer als Summe $f(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}) = \sum_i c_i (\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})^{2i+1}$ mit Koeffizienten c_i darstellen können. Für kleine scheinbare totale Entropieproduktionen, $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}} \ll 1 k_B$, muss f dann trivialerweise bis auf Korrekturterme dritter oder höherer Ordnung linear in $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}$ sein [161]. Für große scheinbare totale Entropieproduktionen, $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}} \gg 1 k_B$, können wir wie folgt argumentieren. Ist $p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})$ normiert, gilt auch immer $\int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta\tilde{s}^{\text{tot}} p(-\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}) = 1$. Lösen wir Gl. (7.7) nach $p(-\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})$ auf und ersetzen dies in dem Normierungsintegral, bleibt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta\tilde{s}^{\text{tot}} p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}) e^{-f(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})} = 1. \quad (7.8)$$

Wir nehmen nun an, dass $p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})$ nicht schneller als eine Gauß-Verteilung abfällt; dies zeigen alle bisherigen Messungen und wir werden später genauer auf diesen Punkt eingehen. Diese Annahme wird durch den zentralen Grenzwertsatz gestützt, nachdem die Summe einer großen Zahl von unkorrelierten Zufallsvariablen normalverteilt ist [162]. Jede Korrelation zwischen den Zufallsvariablen führt typischerweise zu einem langsameren Abfall. Soll das Integral in Gl. (7.8) unter diesen Bedingungen konvergieren, müssen wir $f(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}) = \mathcal{O}((\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})^2)$ fordern. Da f zusätzlich antisymmetrisch ist, können wir für ihr asymptotisches Verhalten $f(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}) \sim \Delta\tilde{s}^{\text{tot}}$ annehmen, allerdings mit einer anderen Steigung als für kleine $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}$.

Fassen wir alle Argumente zusammen, erwarten wir für $\ln[p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})/p(-\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})]$ ein lineares Verhalten für kleine und große $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}$ aber nicht zwangsläufig dazwischen. Der Grenzfall großer $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}$ ist in unseren Experimenten nicht zugänglich. Die Gegebenheit, dass wir in allen bisherigen Messungen über den gesamten zugänglichen Bereich von $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}$ einen linearen Verlauf von $\ln[p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})/p(-\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})]$ beobachtet haben, lässt zwei Interpretationen zu: Entweder sind die Amplituden c_i für alle $i > 1$ null, oder sie sind so klein, dass wir die Abweichungen, die ab $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}} = 1 k_B$ auftreten müssen, nicht auflösen konnten.

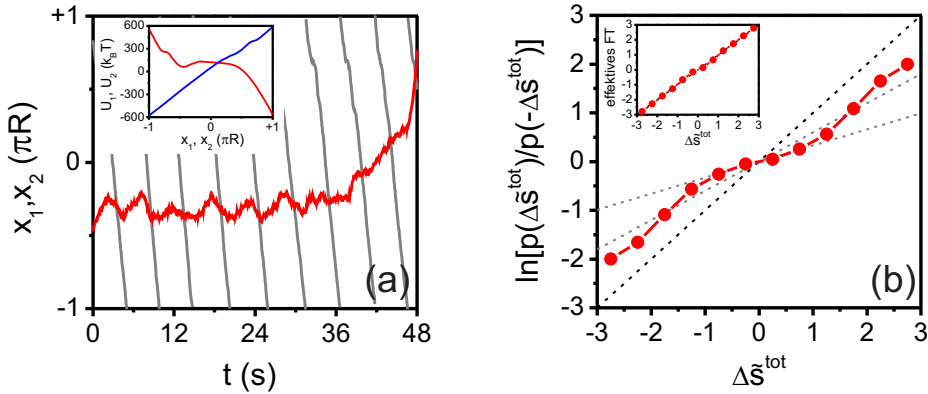


Abbildung 7.7: (a) Typische Trajektorien des sichtbaren $x_1(t)$ (—) und unsichtbaren Teilchens $x_2(t)$ (—). Eingebettete Abbildung: Zugehörige Potentiale $U_1(x_1)$ (—) und $U_2(x_2)$ (—). (b) Logarithmus des Verhältnisses $p(\Delta \tilde{s}^{\text{tot}})/p(-\Delta \tilde{s}^{\text{tot}})$ als Funktion von $\Delta \tilde{s}^{\text{tot}}$ für $\tau = 3$ s. Das jeweilige asymptotische Verhalten ist über die grauen gestrichelten Linien angedeutet. Eingebettete Abbildung: Im Grenzfall einer kurzen Trajektorienlänge, $\tau = 0.25$ s, verringern sich die Oszillationen in $\ln[p(\Delta \tilde{s}^{\text{tot}})/p(-\Delta \tilde{s}^{\text{tot}})]$ und es stellt sich die Symmetrie des effektiven FT mit $\alpha = 1$ ein.

7.2.1 Verletzung des effektiven Fluktuationstheorems

Um zu überprüfen, welche der beiden Interpretationen die wahrscheinlichere ist, präparieren wir einen Zustand innerhalb des Zweiring-Systems für den die Dynamik des sichtbaren Teilchens massiv durch das unsichtbare Teilchen beeinflusst wird. Hierzu werden die beiden Teilchen zwei völlig unterschiedlichen periodischen Potentialen ausgesetzt während die treibenden Kräfte gleich bleiben, $f_1 = -f_2 = 57 \text{ k}_B \text{T}/\mu\text{m}$. Das Potential des unsichtbaren Teilchens wird so eingestellt, $V_2^0 = 71 \text{ k}_B \text{T}$, dass das Teilchen mit einer mittleren Umlaufgeschwindigkeit von $v_2^s = -4.5 \mu\text{m/s}$ zügig entlang seines Rings läuft. Hingegen bleibt im Potential des sichtbaren Teilchens, $V_1^0 = 262 \text{ k}_B \text{T}$, ein tiefes Minimum stehen, s. eingebettete Abbildung in Abb. 7.7: (a). Ohne Koppelung, $\Gamma = 0$, kann das Teilchen die Barriere von etwa $70 \text{ k}_B \text{T}$ nicht überwinden und seine mittlere Umlaufgeschwindigkeit ist null. Es fängt erst dann an zu zirkulieren, $v_1^s = 0.5 \mu\text{m/s}$, wenn das unsichtbare Teilchen über das repulsive DDP, $\Gamma = 300$, die zu überwindende Barriere erniedrigt. Das Verhalten der Teilchen ist deutlich in den Trajektorien $x_1(t)$ und $x_2(t)$ in Abb. 7.7: (a) zu erkennen. Das unsichtbare Teilchen läuft mit nahezu unveränderter mittlerer Umlaufgeschwindigkeit, $v_2^s = -4.3 \mu\text{m/s}$, entlang seines Rings. Lediglich bei $x_2 = +3\pi R/4$ wird es leicht abgebremst, da dort die repulsive Kraft am größten ist. Die Reaktion des sichtbaren Teilchens auf die

Bewegung des unsichtbaren Teilchens ist deutlich ausgeprägter. Gefangen im Potentialminimum bei $x_1 = -\pi R/4$ ist die repulsive Kraft auf das sichtbare Teilchen dominant, weshalb es in mathematisch positiver Richtung verschoben wird. Die auftretenden Oszillationen in x_1 kommen daher, dass nicht jede Verschiebung ausreicht um die Potentialbarriere zu überwinden und das Teilchen dann einfach zurück in das Minimum gleitet. Die Periode der Oszillationen schwankt zwischen 3 und 6 s und korrespondiert mit der mittleren Umlaufzeit des unsichtbaren Teilchens. Die Vermutung liegt nahe, dass diese Zeitspanne in der Dynamik des sichtbaren Teilchens ausgezeichnet ist und wir testen den Logarithmus des Verhältnisses $p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})/p(-\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})$ deshalb für $\tau = 3$ s. Tatsächlich finden wir ein offensichtlich nichtlineares Verhalten von $\ln[p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})/p(-\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})]$, s. Abb. 7.7: (a), das ab $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}} = 1 k_B$ einsetzt. So wird nicht nur der Korrekturterm dritter Ordnung, sondern auch der Korrekturterm fünfter Ordnung sichtbar, da $\ln[p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})/p(-\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})]$ offensichtlich drei Wendepunkte besitzt. Dieses Ergebnis lässt erahnen, dass in den vorherigen Experimenten die Unterschiede in den Koeffizienten der höheren Ordnungen wohl eher nicht messbar als nicht existent sind und streng genommen nie ein effektives FT innerhalb des Zweiring-Systems erfüllt ist.

Die Verletzungen eines effektiven FT konnte auch bei der Untersuchung eines asymmetrischen Rotors, eingebettet in ein granulares Wärmebad, beobachtet werden [163]. Die Art der Dynamik des Systems hängt stark von den Systemparametern wie der Anzahl der Teilchen des granularen Wärmebads oder der Amplitude ihrer Vibrationen ab [164]. So kann sich für den asymmetrischen Rotor sowohl eine stochastische Dynamik (Zustand I) als auch eine Dynamik einstellen, für welche es kein thermisches Analogon gibt (Zustand II). Im Zustand I erfüllt die Verteilung der in das System injizierten Arbeit ein effektives FT, dessen Steigung Σ von der Trajektorienlänge τ abhängt: Während für kleine τ die Steigung $\Sigma > 1$ ist, strebt sie für große τ exponentiell gegen 1. Auch die Verteilung der totalen Entropieproduktion erfüllt ein effektives FT mit Steigung Σ : Äquivalent zu den in dieser Arbeit präsentierten Resultaten bestätigt sich $\Sigma \rightarrow 1$ für $\tau \rightarrow 0$. Für große τ offenbaren sich allerdings Abweichungen. Im Zustand II entwickeln sich spontan Konvektionsrollen innerhalb des granularen Wärmebads. Erstaunlicherweise erfüllt die Verteilung der injizierte Arbeit dennoch im Grenzfall kleiner und großer τ ein effektives FT jeweils mit unterschiedlichen Steigungen. Für mittlere Trajektorienlängen treten dann aber ebenfalls Korrekturterme auf.

Symmetrie und Abfall der Verteilung

Eine andere Art, ein effektives FT darzustellen, bietet die Funktion

$$g(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}) \equiv p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}) e^{-\alpha\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}/2}, \quad (7.9)$$

welche über $p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})$ und α definiert ist. Erfüllt $p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})$ ein effektives FT, dann muss es ein α geben, für welches g der Symmetrie

$$g(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}) = g(-\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}) \quad (7.10)$$

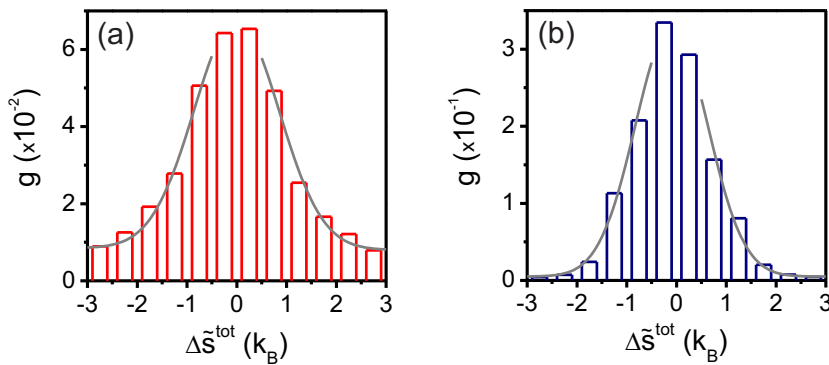


Abbildung 7.8: Funktion $g(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})$ ausgewertet für die Verteilung die das effektive FT (a) erfüllt, vgl. Abb. 7.5: (b), und (b) verletzt, vgl. Abb. 7.7: (b). Die grauen Kurven sind genäherte Gauß-Äste.

genügt. In den Abb. 7.8: (a) und (b) ist g jeweils für die Verteilung die das effektive FT erfüllt, vgl. Abb. 7.5: (b), und verletzt, vgl. Abb. 7.7: (b), gezeigt. Während im ersten Fall g mit $\alpha = 0.65$ der Symmetrie (7.10) genügt, verletzt im zweiten Fall g mit $\alpha = 0.6$ diese (α wird über der linearen Regression an alle Datenpunkte bestimmt, s. Abb. 7.7: (b); es kann aber auch ein anderer Wert für α genommen werden). Interessanterweise nimmt die Asymmetrie in Abb. 7.8: (b) mit größer werdenden $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}$ ab. Dies liegt daran, dass die Datenpunkte für größere $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}$ dieselbe Steigung besitzen wie die Ausgleichsgerade, s. Abb. 7.7: (b). Die Frage ob diese dann auch die Sättigungsgerade für sehr große $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}$ darstellt, lässt sich aufgrund des eingeschränkten Bereichs für $\Delta\tilde{s}^{\text{tot}}$ nicht beantworten.

Über die Funktion g kann das Abfallverhalten der Verteilung $p(\Delta\tilde{s}^{\text{tot}})$ untersucht werden. Fällt diese wie eine Gauß-Verteilung ab, dann muss dies auch g tun. Die grauen Kurven in den Abb. 7.8: (a) und (b) sind an g angenäherte Gauß-Äste. Die Übereinstimmung bestätigt, dass in beiden Fällen die Verteilung nicht stärker als eine Gauß-Verteilung abfällt, was die Abschnitt 7.2 getroffene Annahme *a posteriori* rechtfertigt.

7.3 Kopplungsinduzierte erhöhte Diffusion

Die diffusive Bewegung eines kolloidalen Teilchens im TGG, charakterisiert durch den Diffusionskoeffizienten D_0 [45], wird durch ein Potential eingeschränkt [165, 166]. Anders ist die Situation für ein ins SNGG getriebenes System. So prognostizieren die theoretischen Arbeiten von Reimann *et al.* das Phänomen der erhöhten Diffusion von kolloidalen Teilchen in gekippten periodischen Potentialen [165, 167]. Demnach ist der

effektive Diffusionskoeffizient D^{eff} eines Teilchens eine Funktion der treibenden Kraft f und kann um ein Vielfaches höher als der Gleichgewichtswert sein. Erstmals von Lee *et al.* für ein in einer modulierten optischen Vortex-Falle getriebenes Polystyrol-Teilchen bestätigt [168], konnten in [107, 169] präzise Angaben über die Abhängigkeit von D^{eff} von der Potentiallandschaft gemacht werden.

7.3.1 Effektiver Diffusionskoeffizient und anschauliche Erklärung

In Anlehnung an die Einführung der Momente in der Herleitung der Smoluchowski-Gleichung nach Unterabschnitt 2.1.3 definieren wir den effektiven Diffusionskoeffizienten in einer Dimension über

$$D^{\text{eff}} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta x^2 \rangle - \langle \Delta x \rangle^2}{2t} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} D(t). \quad (7.11)$$

mit $\Delta x \equiv x(t) - x(0)$. Er spiegelt die Varianz des Propagators im Limes langer Zeiten wieder. Zwei Grenzfälle lassen eine analytische Lösung der Definition (7.11) zu. Ohne periodisches Potential lässt sich in Anwesenheit einer beliebigen konstanten Kraft rundheraus zeigen, dass $D^{\text{eff}} = D_0$. In Abwesenheit einer konstanten Kraft erniedrigt ein periodisches Potential denn effektiven Diffusionskoeffizienten da der Phasenraum eingeschränkt ist [166], $D^{\text{eff}} = D_0 / (\int_0^L dx e^{V(x)/T} / L \int_0^L dy e^{-V(y)/T} / L) < D_0$.

Weshalb D^{eff} für ein kolloidales Teilchen im gekippten periodischen Potential $U(x) = V_0 \sin(x/R) - fx$ abhängig von der treibenden Kraft ist, $D^{\text{eff}} = D^{\text{eff}}(f)$, lässt sich schnell einsehen. Nach Abschnitt 3.2 stellen sich für das Teilchen, abhängig von f , drei Bewegungsmodi ein: (i) Für Kräfte weit unterhalb der kritischen Kraft, $f \ll f^k$, enthält U ein tiefes Minimum, sodass $D^{\text{eff}} < D_0$ sein muss. (ii) An der kritischen Kraft, $f^k = V_0/R$, verschwindet das Minimum in U , aber es liegt ein Sattelpunkt vor. Befindet sich das Teilchen an diesem, erfährt es keine Kraft. Diffundiert es aber ein Stück und entfernt sich von diesem, transportiert es die Potentialkraft unmittelbar zum nächsten Sattelpunkt; das System ist periodisch. Die Verteilung läuft deswegen auseinander und die Varianz wächst an. Im Grenzfall großer Zeiten wird die Verteilung stationär und die Varianz skaliert mit $D^{\text{eff}} > D_0$. (iii) Für Kräfte weit oberhalb der kritischen Kraft, $f \gg f^k$, ist das periodische Potential vernachlässigbar. Wir wechseln in das mitbewegte Bezugssystem in dem für das Teilchen eine rein diffusive Bewegung vorliegt, sodass $D^{\text{eff}} = D_0$ gilt.

Wir erwarten somit einen kontinuierlichen Verlauf von D^{eff} mit einem Maximum bei f^k . Die in Abb. 7.9 eingebetteten Abbildung zeigt $D_1^{\text{eff}}(f)$ für das erste Teilchen des Zweiring-Systems bei einer Potentialamplitude von $V_1^0 = 313 k_B T$ in Abwesenheit der Kopplung, $\Gamma = 0$. Für $f < f^k = 89 k_B T / \mu\text{m}$ ist der effektive Diffusionskoeffizient nahe Null. Im leicht unterkritischen Bereich wächst D_1^{eff} an und besitzt an der kritischen Kraft ein Maximum von $D_1^{\text{eff}}(f^k) = 43 D_0^4$. Im überkritischen Bereich fällt D^{eff} wieder

⁴Für ein rein sinusförmiges Potential mit großer Amplitude kann $D_1^{\text{eff}}(f^k)$ über eine Sattelpunktnä-

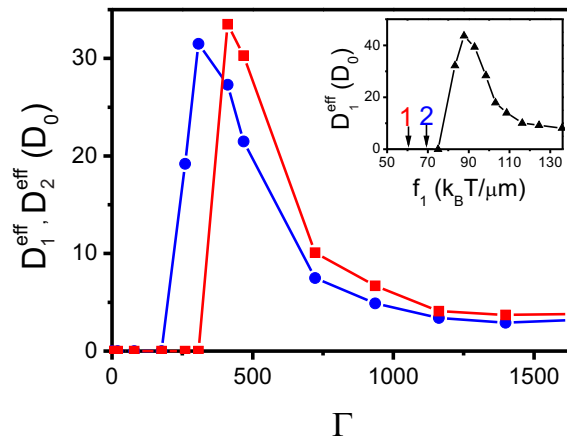


Abbildung 7.9: Effektive Diffusionskoeffizienten $D_1^{\text{eff}}(\Gamma)$ (—) und $D_2^{\text{eff}}(\Gamma)$ (—). Eingebettete Abbildung: Effektiver Diffusionskoeffizient $D_1^{\text{eff}}(f)$ des ersten Teilchens für $\Gamma = 0$. Die Pfeile verdeutlichen an welchen Stellen sich die Teilchen jeweils befinden. Aus [105], abgeändert.

ab, wobei die zugänglichen Werte von f nicht ausreichen um den Grenzfall $D_1^{\text{eff}} \rightarrow D_0$ aufzulösen.

7.3.2 Effektiver Diffusionskoeffizient im Zweiring-System

Tierno *et al.* untersuchten die transversale Bewegung von paramagnetischen Polystyrol-Teilchen auf einem uniaxialen Eisen-Granat-Film, der unter dem Einfluss eines oszillierenden Magnetfeldes ein longitudinales oszillierendes Potential, analog einer thermischen Ratsche, ausprägt [170]. Ohne Magnetfeld entspricht der thermische Diffusionskoeffizient der Teilchen D_0 . Mit Magnetfeld übersteigt die transversale Diffusionskomponente den Wert von D_0 um weit mehr als eine Größenordnung und besitzt ein ausgeprägtes Maximum, das von der Treibfrequenz des oszillierenden Magnetfeldes abhängt.

Die Experimente von Tierno *et al.* zeigen, dass prinzipiell auch eine magnetische Wechselwirkung eine erhöhte Diffusion induzieren kann. Es liegt daher auf der Hand nach einer kopplungsinduzierten erhöhten Diffusion $D^{\text{eff}}(\Gamma)$ innerhalb des Zweiring-

herung abgeschätzt werden [167], $D_1^{\text{eff}}(f^k) = 0.0696(4V_0^1\pi^3/3)^{2/3}D_0 = 39D_0$. Die Abweichungen zwischen dem analytischen und experimentellen Wert begründen sich vor allem in den Korruptionen des Potentials. Aber auch die Bestimmung des Sättigungswertes von $D_1(t)$ ist fehlerbehaftet. Aufgrund von unvermeidlichen Verzerrungen innerhalb des experimentellen Aufbaus kommt es zu leichten Oszillationen des Sättigungswertes die einen Fehler verursachen.

Systems zu suchen. Wir präparieren dazu ähnliche gekippte periodische Potentiale U_1 und U_2 ($f_1 = 85 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}$, $V_1^0 = 385 \text{ k}_B\text{T}$ und $f_2 = -91 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}$, $V_2^0 = 380 \text{ k}_B\text{T}$). Da f_1 und f_2 unterhalb der jeweiligen kritischen Kraft f_1^k und f_2^k liegen, stellt sich für die Teilchen ein arretierter Zustand ein. Ohne Kopplung, $\Gamma = 0$, befinden sie sich damit anschaulich an den Positionen 1 und 2 in der in Abb. 7.9 eingebetteten Abbildung. Für kleine Plasmaparameter Γ reicht die repulsive Kraft zwischen den Teilchen noch nicht aus, um diese über die Barrieren von etwa $90 \text{ k}_B\text{T}$ in U_1 und U_2 zu drücken und $D_1^{\text{eff}}(\Gamma)$ und $D_2^{\text{eff}}(\Gamma)$ bleiben unverändert klein, s. Abb. 7.9. Ab einem bestimmten Γ wechseln beide Teilchen aus dem arretierten in einen laufenden Zustand und die effektiven Diffusionskoeffizienten steigen an. Für die kritischen Plasmaparameter, $\Gamma_1^k = 410$ und $\Gamma_2^k = 310$, weisen beide dann ein ausgeprägtes Maximum von

$$D_1^{\text{eff}}(\Gamma_1^k) = 34D_0, \quad D_2^{\text{eff}}(\Gamma_2^k) = 32D_0$$

auf. Wächst der Plasmaparameter Γ weiter an, nehmen die effektiven Diffusionskoeffizienten zwangsläufig wieder ab, denn für $\Gamma \rightarrow \infty$ würde das repulsive DDP dazu führen, dass sich beide Teilchen an den äußersten Punkten ihrer Ringe blockieren und der Grenzfall $D_1^{\text{eff}} = D_2^{\text{eff}} \rightarrow 0$ eintritt.

Qualitativ sind die Verläufe von $D_1^{\text{eff}}(\Gamma)$ und $D_2^{\text{eff}}(\Gamma)$ der gekoppelten Teilchen dem Verlauf von $D_1^{\text{eff}}(f)$ des ersten Teilchens ohne Kopplung gleich und wir können von einer kopplungsinduzierten erhöhten Diffusion innerhalb des Zweiring-Systems sprechen. In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass (i) für $f_1 > f_1^k$ und $f_2 > f_2^k$ die effektiven Diffusionskoeffizienten D_1^{eff} und D_2^{eff} mit größer werdendem Γ kontinuierlich abnehmen und (ii) für $f_1 \lesssim f_1^k$ und $f_2 > f_2^k$ der effektive Diffusionskoeffizienten D_1^{eff} ein Maximum durchläuft bevor er wie D_2^{eff} für große Γ abfällt [105].

7.3.3 Effektives Potential

Eine anschauliche Erklärung der kopplungsinduzierten erhöhten Diffusion aus Abb. 7.9 ist die, dass die Barriere in den gekippten periodischen Potentialen U_1 und U_2 durch das repulsive DDP erniedrigt wird. Mit anderen Worten bewegen sich die Teilchen entlang effektiven gekippten periodischen Potential U_1^{eff} und U_2^{eff} mit erniedrigten Amplitude und erhöhten treibenden Kräften. Sollte dieses sehr einfache Bild stimmen, dann müssten sich gerade für die kritischen Plasmaparameter Γ_1^k und Γ_2^k Sattelpunkte in U_1^{eff} und U_2^{eff} ausprägen, die dann zu den erhöhten effektiven Diffusionskoeffizienten führen.

Um dieses Bild zu überprüfen, definieren wir über das repulsive DDP W das gemittelte Wechselwirkungspotential

$$W_i^{\text{eff}}(x_i) \equiv \int dx_j W(x) p_j^s(x_j) \quad (7.12)$$

des Teilchens i , indem wir $W(x)$ über die stationäre Verteilung p_j^s des Teilchens j mitteln⁵. In Abb. 7.10: (a) ist der Verlauf von W_1^{eff} für die zu Abb. 7.9 zugehörigen Γ

⁵Für die Berechnung von $W(x)$ in der Geometrie des Zweiring-Systems sei auf Abschnitt 8.2 verwie-

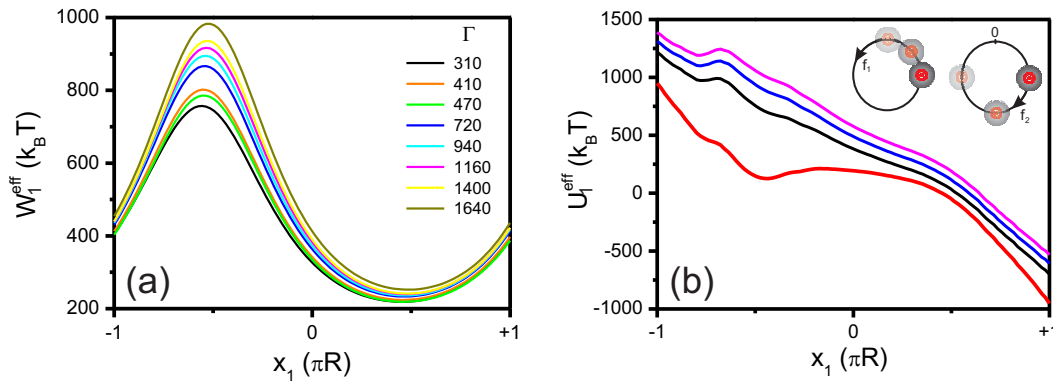


Abbildung 7.10: (a) Gemitteltetes Wechselwirkungspotential $W_1^{\text{eff}}(x_1)$ für die Plasma-
parameter Γ aus Abb. 7.9. (b) Effektives Potential $U_1^{\text{eff}}(x_1)$ für die Plasma-
parameter Γ aus Abb. 7.9. Die rote Kurve zeigt $U_1(x_1)$ für $\Gamma = 0$.

gezeigt. Das effektive Wechselwirkungspotential besitzt ein ausgeprägtes Maximum bei $x_1 = -\pi R/2$, das mit größer werdendem Γ anwächst. Die Form von W_1^{eff} lässt sich über den NW-Modus des Zweiring-Systems erklären. Das Minimum in U_1 liegt bei $x_1 = -\pi R/2$, s. Abb. 7.10: (b), und das in U_2 bei $x_2 = +\pi R/2$. Im NW-Modus sind diese Positionen ausgezeichnet, denn zuerst wird das erste Teilchen durch das zweite aus seinem Minimum herausgedrückt (W groß) und danach verweilt das zweite Teilchen in seinem Minimum (p_2^s groß), s. eingebettete Abbildung in Abb. 7.10: (b). Der Integrand des gemittelten Wechselwirkungspotentials wird deshalb für diese Positionen groß, sodass sich ein Maximum in W_1^{eff} an $x_1 = -\pi R/2$ einstellen muss. Bilden wir nun das effektive Potential

$$U_1^{\text{eff}}(x_1) = U_1(x_1) + W_1^{\text{eff}}(x_1), \quad (7.13)$$

ergeben sich für die unterschiedlichen Plasma-
parameter die Verläufe in Abb. 7.10: (b). Ohne Kopplung, $\Gamma = 0$, bleibt in U_1 ein Minimum von etwa $90 k_B T$ stehen. Ab dem kritischen Plasma-
parameter, $\Gamma_1^k = 310$, verschwindet das Minimum und U_1^{eff} wird mit zunehmendem Γ steiler. Das effektive Potential kann somit für den Bereich um $x_1 = -\pi R/2$ qualitativ eine Erklärung für die erhöhte Diffusion geben, jedoch lässt sich nicht der erhoffte Sattelpunkt ablesen. Zusätzlich taucht in U_1^{eff} bei $x_1 = -3\pi R/4$ ein Minimum auf, das für $\Gamma = 1160$ etwa $50 k_B T$ beträgt. Zwar ist die Bewegung des ersten Teilchens im NW-Modus an dieser Stelle aufgrund des repulsiven DDP verzögert, aber ein Minimum darf nicht auftreten, da sonst $D_1^{\text{eff}}(\Gamma)$ erniedrigt sein müsste. Dass sich für große Zeiten die Bewegung eines der beiden Teilchen des

sen.

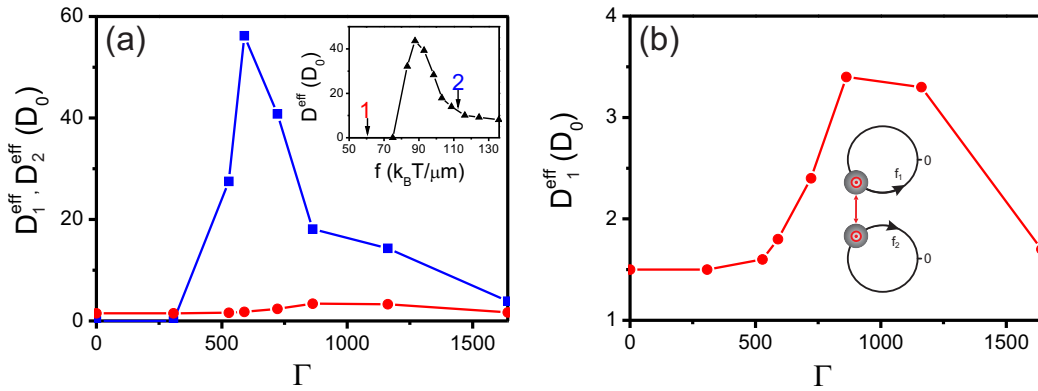


Abbildung 7.11: (a) Effektive Diffusionskoeffizienten $D_1^{\text{eff}}(\Gamma)$ (—) und $D_2^{\text{eff}}(\Gamma)$ (—) für stark unterschiedliche gekippte periodische Potentiale U_1 und U_2 . Eingebettete Abbildung: Die Pfeile verdeutlichen an welcher Stelle sich die Teilchen jeweils befinden. (b) Vergrößerter Ausschnitt von $D_1^{\text{eff}}(\Gamma)$ aus (a). Aus [105], abgeändert.

Zweiring-Systems nicht durch ein effektives Einring-System beschreiben lässt, steht mit den theoretischen Erklärungen des Abschnitts 7.2 im Einklang.

7.3.4 Übertragung der erhöhten Diffusion

Um herauszufinden inwieweit sich die Fluktuationen von einem Teilchen auf das andere übertragen lassen, werden die beiden Teilchen entlang zwei unterschiedlichen gekippten periodischen Potentialen getrieben. Während das erste Teilchen mit einer mittleren Umlaufgeschwindigkeit von $v_1^s = 3.5 \mu\text{m/s}$ frei entlang seines Rings zirkuliert, $f_1 = 45 k_B T/\mu\text{m}$ und $V_1^0 = 30 k_B T$, ist das zweite in einem Minimum gefangen, $f_2 = -88 k_B T/\mu\text{m}$ und $V_2^0 = 400 k_B T$. In Abb. 7.11: (a) sind D_1^{eff} und D_2^{eff} als Funktion von Γ dargestellt. Da für größer werdende Γ die Bewegung des zweiten Teilchens einsetzt, $v_2^s = 1.6 \mu\text{m/s}$ bei $\Gamma_2^k = 590$, durchläuft dessen effektiver Diffusionskoeffizient ein Maximum von $D_2^{\text{eff}}(\Gamma_1^k) = 56D_0$. Für den effektiven Diffusionskoeffizienten des ersten Teilchens erwarten wir nach den bisherigen Experimenten keine Änderung. Das Gegenteil ist aber der Fall, s. Abb. 7.11: (b). D_1^{eff} offenbart bei $\Gamma_2^k = 860$ ein Maximum von $D_1^{\text{eff}}(\Gamma_2^k) = 3.4D_0$. Dieses kann nur dadurch entstehen, dass sich die erhöhte Diffusion des zweiten Teilchens über Fluktuationen auf das zweite Teilchen überträgt.

Zwar zirkuliert das erste Teilchen aufgrund der Kopplung im Mittel jetzt schneller, $v_1^s = 6.2 \mu\text{m/s}$ bei Γ_1^k , allerdings bleibt es zwischen $-\pi R < x_1 \leq -\pi R/2$ sporadisch stehen, nämlich genau dann, wenn die beiden Teilchen aufeinander zulaufen und sich kurzfristig blockieren, s. eingebettete Abbildung in Abb. 7.11: (b). Dadurch entsteht

in der Verteilung p_1^s des ersten Teilchens ein Maximum. Die Varianz der Verteilung wird größer und darüber auch D_1^{eff} . Für große Γ synchronisiert sich die Bewegung der Teilchen und es stellt sich der NW-Modus ein, $v_1^s = -v_2^s = 5.7 \mu\text{m/s}$. Die Blockade der beiden Teilchen kommt nicht mehr vor und die Varianz von p_1^s nimmt ab. Folglich muss auch D_1^{eff} wieder absinken.

8 Wärmeproduktion im stationären Nichtgleichgewicht

Das Phänomen der Wärmedissipation trennt Systeme im TGG von Systemen im NGG. Für makroskopische Systeme kann die produzierte Wärme entweder über kalometrische Messungen oder direkt über die angelegten Kräfte bestimmt werden. Für kolloidale Systeme sind beide Methoden unzugänglich, da erstens die Werte der produzierten Wärme zu klein und zweitens in der Mehrzahl aller experimenteller Fälle, die auf das System wirkenden Kräfte unbekannt sind.

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass über eine einfache konditionale Mittelungsmethode, die im Mittel produzierte Wärme eines ins SNGG getriebenen kolloidalen Systems direkt aus den Teilchen-Trajektorien bestimmt werden kann. Darüber hinaus können die auf das System wirkenden Kräfte rekonstruiert werden. Die Methode wird anhand der Simulation der Dynamik des Zweiring-Systems getestet und anschließend auf das experimentell entsprechende System angewandt, s. Abb. 8.1.

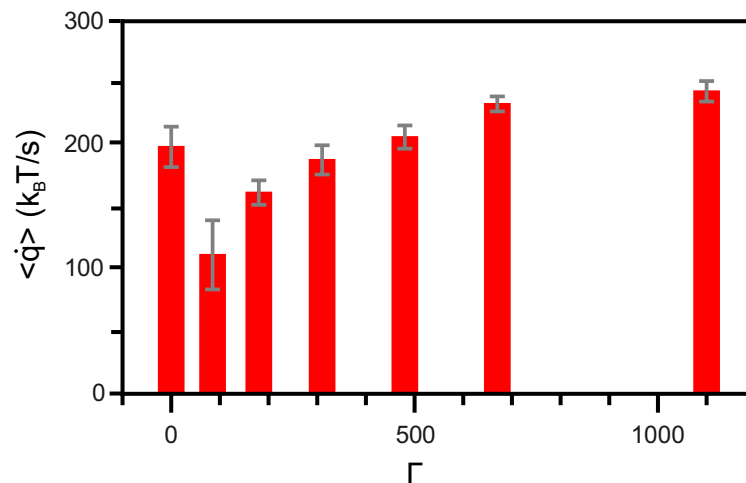


Abbildung 8.1: Mittlere Wärmeproduktionsrate $\langle \dot{q} \rangle$ des Zweiring-Systems in Abhängigkeit von dem Plasmaparameter Γ .

8.1 Relationen für die mittlere Wärmeproduktionsrate

Gemäß Sekimoto produziert ein ins SNGG getriebenes kolloidales System, unter Vernachlässigung hydrodynamischer Wechselwirkungen, Wärme mit der mittleren Rate [14]

$$\langle \dot{q} \rangle = \langle \dot{r}_i(t) \cdot F_i(x(t)) \rangle . \quad (8.1)$$

Experimentell ist diese Relation jedoch nicht applikabel, da sich außer für das paradigmatische System des kolloidalen Teilchens im harmonischen Potential [18] die Bestimmung der *a priori* unbekanntten Kräfte als schwierig erweist [15, 101].

8.1.1 Bestimmung über das Fluktuations-Dissipations-Theorem

Eine Möglichkeit trotz der Unkenntnis der Kräfte F_i die im Mittel produzierte Wärme $\langle \dot{q} \rangle$ zu bestimmen, bietet das FDT. Substituieren wir in obige Relation die überdämpfte Langevin-Gleichung (2.5), können wir Gl. (8.1) in

$$\langle \dot{q} \rangle = \mu_0^{-1} [\langle \dot{r}_i(t) \dot{r}_i(t) \rangle - \langle \dot{r}_i(t) \zeta_i(t) \rangle]$$

umformen. Der erste Term beschreibt die Spur der Geschwindigkeits-Autokorrelationsmatrix C_{ij} , der zweite Term die Spur der Antwortmatrix $R_{\dot{r}_i, \delta f_i}$, vgl. Gl. (5.18). Beide Terme werden ausgewertet für die Zeitdifferenz Null. Hierfür divergieren zwar die Einzelterme, doch ihre Differenz bleibt endlich und es ist

$$\langle \dot{q} \rangle = \mu_0^{-1} \text{Sp}[C_{ij}(0) - 2R_{\dot{r}_i, \delta f_i}(0)] . \quad (8.2)$$

Ganz augenscheinlich verbindet diese exakte Relation, eine Abwandlung der Harada-Sasa-Relation [28, 171, 172], die Ursprünge der Verletzung des FDT mit der mittleren Wärmeproduktionsrate $\langle \dot{q} \rangle$. Getestet wurde Gl. (8.2) für ein kolloidales Teilchen innerhalb einer bewegten optischen Pinzette [173] und anschließend verwendet um die Energiebilanz der F_1 -ATPase zu untersuchen [29]. Weitere Verallgemeinerungen und experimentelle Untersuchungen umfassen Langevin-Systeme mit farbigem Rauschen [174, 175], Quanten-Langevin-Systeme [176] und Feldvariablen betreffende FDT-Verletzungen für Systeme im SNGG [177].

All diese Studien zeigen, dass $\langle \dot{q} \rangle$ über den Versatz zwischen C_{ij} und $R_{\dot{r}_i, \delta f_i}$ quantifiziert werden kann, solange die Elemente der Antwortmatrix experimentell zugänglich sind. Tatsächlich ist die Bestimmung dieser für kolloidale Systeme aufwändig, denn erstens muss die Störung an jedem Teilchen separat erfolgen und zweitens muss sie genügend klein sein, um innerhalb des linearen Antwortbereichs zu bleiben, s. Kapitel 5. Der damit verbundene experimentelle und statistische Aufwand schränken diese invasive Methode stark ein.

8.1.2 Bestimmung über die mittlere lokale Geschwindigkeit

Nahezu immer sind in Experimenten und Simulationen die Trajektorien eines getriebenen kolloidalen Systems mit ausreichender Statistik zu gewinnen. Sicherlich tragen diese alle Charakteristika des Systems, wie auch die mittlere Wärmeproduktionsrate $\langle \dot{q} \rangle$ in sich. Damit stellt sich unmittelbar die Frage, ob $\langle \dot{q} \rangle$ nicht direkt über die Trajektorien bestimmt werden kann.

Wir wissen bereits, dass die Mittelung in Gl. (8.1) in zwei Schritte zu erfolgen hat: Zuerst bilden wir den Mittelwert über alle Trajektorien, die zur Zeit t durch den Mikrozustand x laufen, und anschließend den Ensemblemittelwert. Der erste Schritt bedingt

$$\langle \dot{q} \rangle = \langle \boldsymbol{\nu}_i^s \cdot \mathbf{F}_i \rangle . \quad (8.3)$$

Wird die mittlere lokale Geschwindigkeit

$$\boldsymbol{\nu}_i^s(\mathbf{r}_i) \equiv \lim_{\tau_E \rightarrow 0} \frac{\langle \mathbf{r}_i(t + \tau_E) - \mathbf{r}_i(t - \tau_E) | \mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i \rangle}{2\tau_E} \quad (8.4)$$

in der Stratonovich-Konvention [40] ausgewertet, können wir die Beziehung

$$\boldsymbol{\nu}_i^s = \mathbf{j}_i^s / p^s = \mu_0 \mathbf{F}_i - D_0 \nabla_i \ln p^s \quad (8.5)$$

nutzen [20]. Darüber substituieren wir \mathbf{F}_i in Gl. (8.3) und erhalten zusammen mit der Stokes-Einstein-Relation (2.10) für die mittlere Wärmeproduktionsrate

$$\langle \dot{q} \rangle = \mu_0^{-1} \int d\mathbf{x} \boldsymbol{\nu}_i^s(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\nu}_i^s(\mathbf{x}) p^s(\mathbf{x}) + T \int d\mathbf{x} \boldsymbol{\nu}_i^s(\mathbf{x}) \cdot \nabla_i p^s(\mathbf{x}) .$$

Das zweite Integral ergibt Null, denn

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{x} \boldsymbol{\nu}_i^s(\mathbf{x}) \cdot \nabla_i p^s(\mathbf{x}) &= \int d\mathbf{x} \mathbf{j}_i^s(\mathbf{x}) \cdot \nabla_i \ln p^s(\mathbf{x}) \\ &= - \int d\mathbf{x} (\nabla_i \cdot \mathbf{j}_i^s(\mathbf{x})) \ln p^s(\mathbf{x}) = 0 . \end{aligned}$$

Hier haben wir partiell integriert und anschließend die Smoluchowski-Gleichung (2.18) verwendet. Der Randterm verschwindet aufgrund der Periodizität von p^s und \mathbf{j}_i^s . Somit bleibt letztlich für die mittlere Wärmeproduktionsrate

$$\langle \dot{q} \rangle = \mu_0^{-1} \int d\mathbf{x} \boldsymbol{\nu}_i^s(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\nu}_i^s(\mathbf{x}) p^s(\mathbf{x}) = \mu_0^{-1} \langle \boldsymbol{\nu}_i^s \cdot \boldsymbol{\nu}_i^s \rangle , \quad (8.6)$$

welche nach Gl. (2.17) über die Temperatur T des Wärmebads mit der mittleren totalen Entropieproduktionsrate verbunden ist, $\langle \dot{s}^{\text{tot}} \rangle = \langle \dot{q} \rangle / T$. Anhand einer langen Trajektorie X kann die stationäre Verteilung p^s und über Gl. (8.4) die mittlere lokale Geschwindigkeit $\boldsymbol{\nu}^s$ bestimmt werden. Mit beiden kann dann über Gl. (8.6) die mittlere

	I	II	III
Γ	310.0	670.0	310.0
f_1 ($k_B T / \mu\text{m}$)	50.0	56.0	25.0
f_2 ($k_B T / \mu\text{m}$)	-65.0	-54.0	-35.0
V_1^0 ($k_B T$)	225.0	175.0	175.0
V_2^0 ($k_B T$)	175.0	170.0	175.0
ϕ_1	$\pi/5$	$\pi/5$	$\pi/5$
ϕ_2	$4\pi/5$	$4\pi/5$	$4\pi/5$
R (μm)	3.5	3.5	3.5
D (μm)	10.0	10.0	10.0

Tabelle 8.1: Parametersätze I, II, III.

Wärmeproduktionsrate $\langle \dot{q} \rangle$ berechnet werden. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass sie nichtinvasiv erfolgt. Die einfache Aufzeichnung der Teilchen-Trajektorien ist ausreichend.

Sind p^s und ν^s bekannt, dann können über Gl. (8.5) auch die Kräfte F_i rekonstruiert werden. In diesem Sinne ist die neue konditionale Mittelungs-Methode über die mittlere lokale Geschwindigkeit als Erweiterung der Potentialrekonstruktion aus Abschnitt 3.5 zu sehen. Allerdings kann eine noch weiter vereinfachte Rekonstruktion der Kräfte erfolgen, wenn die mittlere lokale Geschwindigkeit in der $\hat{\text{Ito}}$ -Konvention ausgewertet wird, $\nu_i^s \equiv \lim_{\tau_E \rightarrow 0} \langle r_i(t + \tau_E) - r_i(t) | r_i(t) = r_i \rangle / \tau_E$. Anders als in Gl. (8.5) folgt dann nämlich direkt $F_i = \mu_0^{-1} \nu_i^s$. Über den Helmholtz-Satz können die Kräfte immer in ihre konservativen und nicht-konservativen Anteile zerlegt werden [127].

8.2 Test der konditionalen Mittelungs-Methode in der Simulation

Der zentrale Punkt der konditionalen Mittelungs-Methode ist die Bestimmung der stationären Verteilung p^s und der mittleren lokalen Geschwindigkeit ν^s . Um diesen Punkt zu überprüfen, können wir wie folgt vorgehen: Simulieren wir die Dynamik eines getriebenen Systems, dann geben wir alle das System betreffenden Parameter vor, d. h. wir können die Kräfte analytisch berechnen. Diese können wir mit den über Gl. (8.5) rekonstruierten Kräften vergleichen, worin wir die aus den simulierten Teilchen-Trajektorien bestimmten Größen p^s und ν^s einsetzen.

Hierzu simulieren wir die Dynamik des Zweiring-Systems aus Kapitel 6. Das Kraftfeld $F(x)$ enthält neben den treibenden Kräften $f = (f_1, f_2)$ die Gradientenkräfte des Sinuspotentials $V_i = V_i^0 \sin(x_i/R + \phi_i)$ und des magnetischen DDP $W = \mu M^2 / (4\pi r^3)$,

$$F = f - \nabla_i(V_i - W).$$

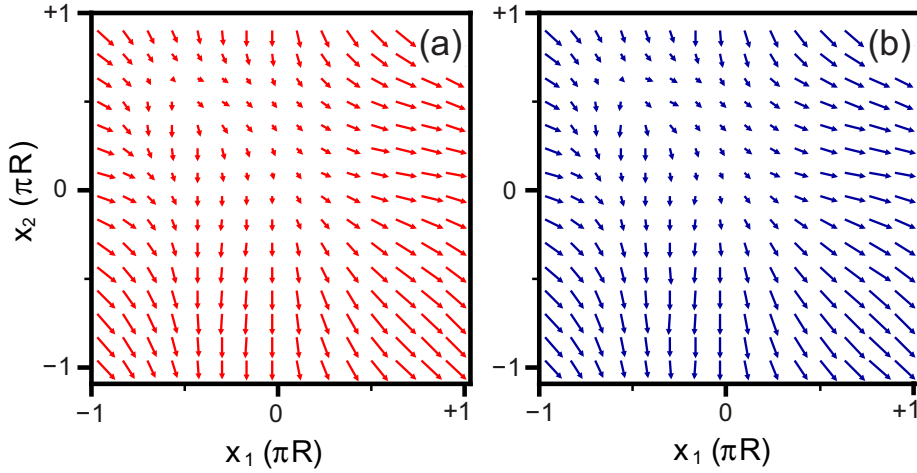


Abbildung 8.2: Vergleich der Kraftfelder $F(x)$ des Zweiring-Systems für den Parametersatz I von Tabelle 8.1. Hierbei wurde (a) analytisch und (b) über die Auswertung der simulierten Teilchen-Trajektorien zusammen mit Gl. (8.5) bestimmt. Den Kraftfeldern $F(x)$ sehen wir unmittelbar an, dass die auf x_1 bzw. x_2 projizierten Komponenten um $-\pi R/2$ bzw. $+\pi R/2$ klein sind, sodass die Bewegung der Teilchen dort verlangsamt ist. Da die Komponenten der repulsiven DDP-Kraft an diesen Positionen verschwinden, vgl. Gl. (8.7), erwarten wir in den gekippten periodischen Potentialen nahe diesen die flachste Stelle bzw. ein Minimum, s. Abb. 8.4: (b).

Die Koordinate $-\pi R < x_i \leq +\pi R$ des i ten Teilchens wird in Einheiten der Bogenlänge in mathematisch positiver Richtung gemessen. Mit obigen Kraftbeiträgen ist die Dynamik des Systems durch die überdämpfte Langevin-Gleichung (2.5) gegeben, welche anhand des Runge-Kutta-Algorithmus [178] mit einem Zeitschritt von $0.0001(\mu\text{m})^2/D_0$ integriert werden kann.

Für den Vergleich zwischen dem analytischen und simulierten Kraftfeld benötigen wir die auf die Ringe projizierten Komponenten der repulsiven DDP-Kraft. Wir legen uns darauf fest, dass beide Teilchen in mathematisch positiver Richtung entlang ihres Rings laufen. Für die gegebene Geometrie berechnen wir dann

$$-\nabla_i W = \frac{M_i}{\varepsilon_i R^4} \begin{pmatrix} \sin(x_1/R - x_2/R) + \delta \cos(x_1/R) \\ \sin(x_1/R - x_2/R) + \delta \cos(x_2/R) \end{pmatrix} \quad (8.7)$$

mit $\delta \equiv 2 + D/R$ und

$$\varepsilon_i \equiv [2 + \delta^2 + 2\delta[\sin(x_1/R) - \sin(x_2/R)] - 2\cos(x_1/R - x_2/R)]^{5/2}.$$

Die Konstante $M_i \equiv (-1)^{i+1} 3\mu M^2/(4\pi)$ beinhaltet die magnetische Feldkonstante μ und die magnetischen Momente $M = M_0 L(\chi)$ mit $M_0 = 5.9 \times 10^{-13} \text{ Am}^2$. In der Langevin-Funktion $L(\chi)$, ist $\chi/B = 0.03 \text{ T}^{-1}$. Vorgegeben werden somit f_i , V_i^0 , ϕ_i und das Magnetfeld B , charakterisiert über den Plasmaparameter Γ . Abb. 8.2 zeigt die

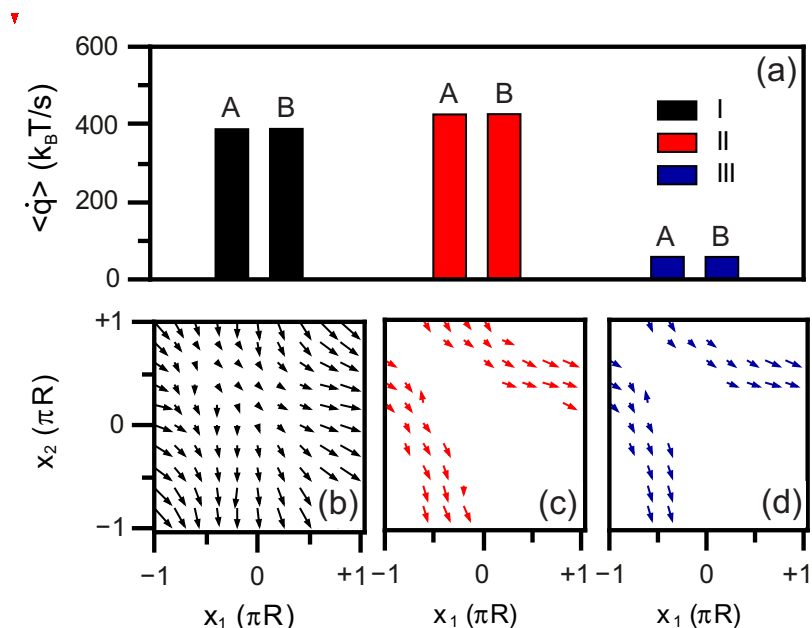


Abbildung 8.3: (a) Vergleich der mittleren Wärmeproduktionsraten $\langle \dot{q} \rangle$ bestimmt über die Methoden (A) und (B) für die drei Parametersätze von Tab. 8.1. Um $\langle \dot{q} \rangle$ eine experimentelle Skala zu verleihen, wird der Teilchendurchmesser auf $d = 5.2 \mu\text{m}$ festgesetzt. Die Standardabweichung liegt bei unter 1%. (b)-(d) Zugehörige mittlere lokale Geschwindigkeitsfelder $\boldsymbol{\nu}^s(x)$. In Regionen ohne Pfeile ist das System nahezu nicht anzutreffen.

Übereinstimmung der unterschiedlich gewonnenen Kraftfelder für den Parametersatz I von Tab. 8.1, ausgewertet für die simulierten Trajektorien. Damit ist gesichert, dass ρ^s und $\boldsymbol{\nu}^s$ mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können.

Für die Simulation kann nun die Berechnung der mittleren Wärmeproduktionsrate $\langle \dot{q} \rangle$ über zwei Methoden erfolgen:

- (A) Wir nutzen die Trajektorien basierte konditionale Mittelungs-Methode, d. h. wir bestimmen ρ^s und $\boldsymbol{\nu}^s$ aus den simulierten Teilchen-Trajektorien und benutzen Gl. (8.6) um $\langle \dot{q} \rangle$ zu erhalten.
- (B) Als Vergleich bestimmen wir $\langle \dot{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle$, s. Gl. (8.1), entlang der gesamten Trajektorie eines Teilchens. Die Summe liefert dann die wahre mittlere Wärmeproduktionsrate $\langle \dot{q} \rangle$. Dies ist ausschließlich in der Simulation möglich, da hier die Kräfte analytisch bekannt sind.

In Abb. 8.3: (a) werden für die drei Parametersätze von Tab. 8.1 die mittleren Wärmeproduktionsraten $\langle \dot{q} \rangle$ der Methoden (A) und (B) verglichen. Die Trajektorienlängen betragen 10 h. Die Übereinstimmung unterstützt die Konsistenz zwischen der konditio-

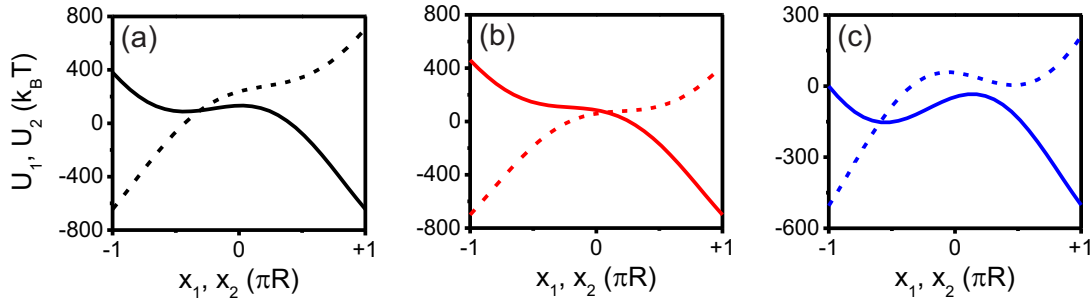


Abbildung 8.4: Potentiale $U_1(x_1)$ (—, —, —) und $U_2(x_2)$ (- - , - - , - -) entsprechend den Parametersätzen (a) I, (b) II und (c) III von Tab. 8.1.

nalen Mittelungs-Methode (A) und dem Referenzergebnis (B). Ein weiterer kritischer Punkt in (A) ist die Bestimmung von ν^s in den Regionen des Phasenraums, in denen das System nur mit geringer Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist. Allerdings wird $\langle \dot{q} \rangle$ über ein Integral bestimmt in welches ν^s quadratisch eingeht und mit ρ^s gewichtet wird, s. Gl. (8.6). Da die Gewichte der selten aufgesuchten Regionen im Phasenraum jedoch klein sind, ist deren Beitrag zu $\langle \dot{q} \rangle$ gering, vorausgesetzt dass ν^s endlich bleibt. Deshalb müssen zur Bestimmung von gemittelten Größen wie $\langle \dot{q} \rangle$ ausschließlich solche Regionen des Phasenraums akkurat vermessen werden, welche einen wesentlichen Beitrag liefern.

Dieser Befund wird durch die Abb. 8.3: (b)-(d) bestätigt, welche die zu Abb. 8.3: (a) zugehörigen mittleren lokalen Geschwindigkeitsfelder ν^s zeigen. Für den Parametersatz I ist das Potential U_1 mit einer Barriere von $45 k_B T$ weit unterkritisch, das Potential U_2 hingegen weit überkritisch eingestellt, s. Abb. 8.4: (a). Ohne Kopplung, $\Gamma = 0$, weichen die Umlaufgeschwindigkeiten der beiden Teilchen deshalb stark voneinander ab, $v_1^s \gtrsim 0 \mu\text{m/s}$ und $v_2^s = -3.5 \mu\text{m/s}$. Die repulsive Wechselwirkung, $\Gamma = 310$, sorgt nun dafür, dass das erste von dem zweiten Teilchen über die Barriere gedrückt wird und entlang seines Rings zu zirkulieren beginnt, $v_1^s = 3.2 \mu\text{m/s}$ (v_2^s bleibt nahezu unverändert). Da weiterhin $v_1^s < v_2^s$ gilt, kann das zweite das erste Teilchen noch überrunden. Für genügend lange Teilchen-Trajektorien können deshalb viele unterschiedliche Konstellationen an Teilchenpositionen auftreten und das Zweiring-System exploriert seinen gesamten Phasenraum, s. Abb. 8.3: (b). Gänzlich anders ist die Situation für die Parametersätze II und III. Bei II sind U_1 und U_2 überkritisch gewählt und beide Teilchen befinden sich auch für $\Gamma = 0$ in einem laufenden Zustand, $v_1^s = -v_2^s = 2.1 \mu\text{m/s}$. Bei III sind beide Potentiale mit Barrieren von $55 k_B T$ unterkritisch gewählt, sodass für $\Gamma = 0$ beide Teilchen in einem arretierten Zustand verweilen, $v_1^s = -v_2^s \gtrsim 0 \mu\text{m/s}$. In beiden Fällen führt die Kopplung, $\Gamma = 670$ bei II und $\Gamma = 310$ bei III, zur synchronisierten Bewegung der Teilchen, $v_1^s = -v_2^s = 3.9 \mu\text{m/s}$ und $v_1^s = -v_2^s = 1.0 \mu\text{m/s}$ respektive. Der damit verbundene NW-Modus führt dazu, dass das Zweiring-System

in vielen Regionen des Phasenraums kaum anzutreffen ist, s. Abb. 8.3: (b) und (c). Trotzdem stimmt für beide Parametersätze die über (A) gewonnene mittlere Wärmeproduktionsrate $\langle \dot{q} \rangle$ exakt mit dem Referenzergebnis (B) überein, s. Abb. 8.3: (c) und (d). Dies bekräftigt die vorherige Argumentation und es ist zu erwarten, dass sich die konditionale Mittelungs-Methode auch auf Vielteilchensysteme anwenden lässt. Tatsächlich sollte die Präzision der Methode umso größer sein, je eingeschränkter der Phasenraum, d.h. je stärker die Kopplung der Teilchen ist.

8.3 Mittlere Wärmeproduktionsraten im Experiment

Im vorherigen Kapitel haben wir die Gültigkeit der konditionalen Mittelungs-Methode demonstriert. Nun wenden wir diese auf das Zweiring-System im Experiment an. Die experimentellen Methoden entsprechen damit denjenigen aus Kapitel 6: Über bewegte, dreidimensionale optische Pinzetten werden zwei in Wasser suspendierte, paramagnetische Silika-Teilchen mit Durchmesser $d = 5.2 \mu\text{m}$ entlang zweier Ringe mit Radien $R = 3.5 \mu\text{m}$ und Abstand $D = 10 \mu\text{m}$ getrieben, s. Abb. 6.2. Die Teilchen-Trajektorien $x_1(t)$ und $x_2(t)$ werden anhand digitaler Videomikroskopie mit einer zeitlichen Auflösung von 25 ms und einer räumlichen Auflösung von 25 nm verfolgt. Aus diesen wird dann die mittlere Wärmeproduktionsrate $\langle \dot{q} \rangle$ für unterschiedlich große Magnetfelder $0 \leq B \leq 40 \text{ mT}$, d. h. für Plasmamaparameter im Bereich $0 \leq \Gamma \leq 1150$ bestimmt.

Ohne Kopplung laufen die Teilchen mit mittleren Umlaufgeschwindigkeiten von $v_1^s = 2.1 \mu\text{m/s}$ und $v_2^s = -1.6 \mu\text{m/s}$ entlang ihrer gekippten periodischen Potentiale. Die voneinander unabhängige Bewegung der Teilchen führt im Mittel zu einer mittleren Wärmeproduktionsrate von $\langle \dot{q} \rangle = \mu_0^{-1} \langle (\nu_i^s)^2 \rangle = 199 \text{ k}_B\text{T/s}$, wobei die Mobilität nach Stokes über $\mu_0^{-1} = 3\pi\eta d$ festgelegt ist. Für den ungekoppelten Fall kennen wir die Kräfte. Die Potentialrekonstruktion nach Abschnitt 3.5 liefert hierfür $f_1 = 56 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}$, $V_1^0 = 175 \text{ k}_B\text{T}$ sowie $f_2 = -51 \text{ k}_B\text{T}/\mu\text{m}$, $V_2^0 = 164 \text{ k}_B\text{T}$ und die Verläufe der gekippten periodischen Potentiale sind denen des Parametersatzes II von Tab. 8.1 ähnlich, vgl. Abb. 8.4: (b); aufgrund einer anderen Phasenlage befinden sich die flachsten Stellen allerdings an anderen Positionen: $x_1 = -\pi R/3$ und $x_2 = +\pi R/3$. Über die bekannten Kräfte können wir das Ergebnis der konditionalen Mittelungs-Methode mit dem Referenzergebnis $\langle \nu_i^s F_i \rangle$ vergleichen. Aufgrund der Periodizität von V_i und der konstanten treibenden Kraft f_i vereinfacht sich dieses zu

$$\langle \dot{q} \rangle = \langle \nu_i^s \rangle f_i = v_i^s f_i.$$

Mit den obigen Werten erhalten wir ebenfalls $199 \text{ k}_B\text{T/s}$, als weitere Bestätigung der neuen Methode.

Sind die Teilchen stark gekoppelt, nimmt $\langle \dot{q} \rangle$ größere Werte an, s. Abb. 8.5: (a). Diese Tatsache wird offensichtlich, wenn die zugehörigen mittleren lokalen Geschwindigkeitsfelder ν^s betrachtet werden. Für $\Gamma = 0$ zeigt ν^s eine große Region mit kleinen Geschwindigkeiten, s. Abb. 8.5: (b), welche von den flachsten Stellen in den gekippten

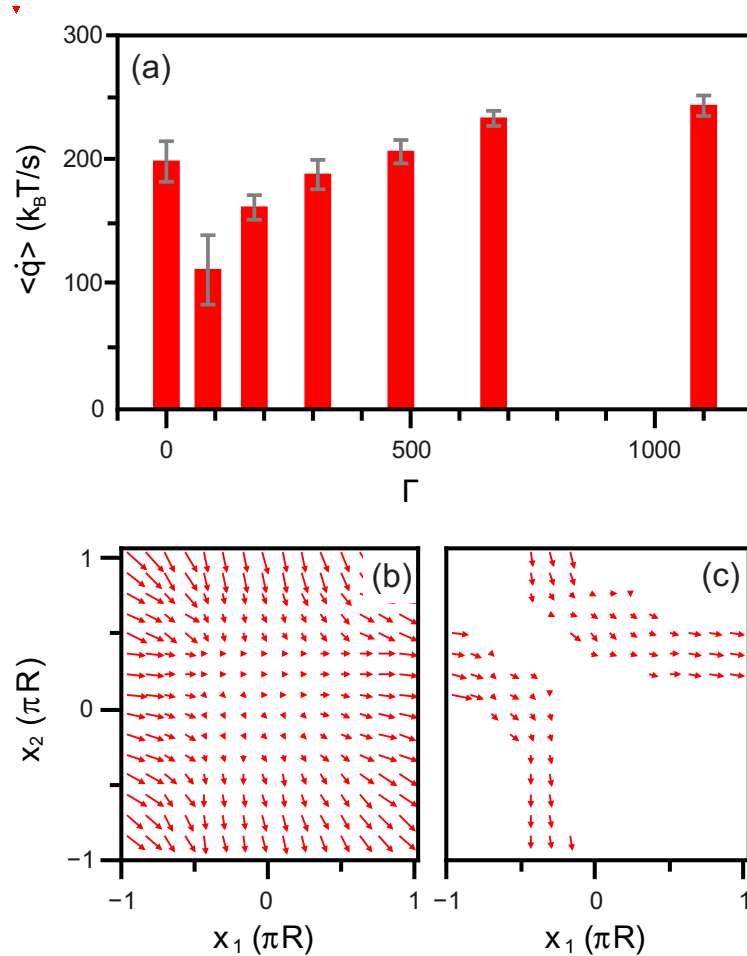


Abbildung 8.5: (a) Mittlere Wärmeproduktionsraten $\langle \dot{q} \rangle$ für unterschiedliche Plasmaparameter Γ . Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung bestimmt aus der halbierten Statistik. (b), (c) Zugehörige mittlere lokale Geschwindigkeitsfelder $\nu^s(x)$ bestimmt aus den Teilchen-Trajektorien für Plasmaparamter (b) $\Gamma = 0$ und (c) $\Gamma = 1150$.

periodischen Potentiale stammen. Für $\Gamma \geq 480$ synchronisiert sich die Bewegung der Teilchen und es stellt sich der NW-Modus ein, s. Abb. 8.5: (c). Die Teilchen passieren die flachste Stelle in ihrem Potential dann schneller als zuvor, da das eine von dem anderen weggedrückt wird. Aus diesem Effekt resultiert für beide Teilchen eine im Mittel schnellere Umlaufgeschwindigkeit, $v_1^s = -v_2^s = 2.6 \mu m$, und damit eine größere mittlere Wärmeproduktionsrate $\langle \dot{q} \rangle$ als im ungekoppelten Fall; $\langle \dot{q} \rangle = 245 k_B T/s$ für $\Gamma = 1150$. Im Bereich zwischen den Grenzfällen überhaupt keiner und sehr starker Kopplung können sich die Teilchen noch überholen. Während des Überholvorgangs verhindert das schnellere Teilchen, dass das andere die flachste Stelle in seinem Potential passieren kann, weswegen es seine Bewegung verlangsamt. Im Mittel sind

8 Wärmeproduktion im stationären Nichtgleichgewicht

damit beide Teilchen langsamer, $v_1^s = 1.3 \mu\text{m/s}$ und $v_2^s = -1.1 \mu\text{m/s}$, und konsequenterweise ist $\langle \dot{q} \rangle$ geringer und weist einen nichtmonotonen Verlauf gegenüber Γ auf¹, s. Abb. 8.5: (a). Bemerkenswert ist, dass die konditionale Mittelungs-Methode schon für Trajektorien der Länge 1800s, entsprechend 150 Umläufen der Teilchen, robuste Resultate liefert. Die Vermutung, dass die Methode umso präziser ist, desto synchronisierter die Bewegung des Zweiring-Systems abläuft, wird durch die abnehmende Größe der Fehlerbalken für größere Plasmaparameter bestätigt.

Abschließend bleibt zu bemerken, dass die bestehende Methode auch auf zeitabhängige und relaxierende Systeme erweiterbar ist. Dazu müssen die stationäre Verteilung p^s und die mittlere lokale Geschwindigkeit ν_i^s durch ihre zeitabhängigen Gegenstücke ersetzt werden. Ist die Zeitabhängigkeit des Systems über einen externen Protokollparameter $\lambda(t)$ gegeben, dann muss, wie von Trepagnier *et al.* anderweitig durchgeführt [65], die Messung des Systems für mehrere Wiederholungen des Protokolls erfolgen, immer aus denselben Anfangsbedingungen startend. Anschließend kann direkt aus den Trajektorien für jeden Zeitpunkt des Protokolls die Verteilung $p(x, t)$ und die mittlere lokale Geschwindigkeit $\nu_i^s(x, t)$ und darüber die zeitabhängige mittlere Wärmeproduktionsrate $\langle \dot{q}(t) \rangle$ bestimmt werden.

¹Es ist nicht möglich die experimentell gewonnenen Daten quantitativ mit den simulierten zu vergleichen. Dies liegt vor allem daran, dass der Verlauf der gekippten periodischen Potentiale U_1 und U_2 , d. h. die Positionen der flachsten Stellen und die Glattheit der Kurven darüber entscheiden, was sich für ein Bewegungsmodus innerhalb des Zweiring-Systems einstellt. Für einen quantitativen Vergleich müssten deshalb die exakten experimentellen Verläufe von U_1 und U_2 abgebildet werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Fokus dieser Arbeit stehen getriebene kolloidale Teilchen. Als paradigmatische Modelle für kleine Systeme ermöglichen sie die Gesetzmäßigkeiten der stochastischen Thermodynamik zu überprüfen. Dabei lassen sich die vorgestellten Experimente im Hinblick auf die Komplexität des Systems und des Experiments entsprechend der Abb. 9.1 einordnen. Zentrale Hilfsmittel, um die kolloidalen Teilchen in ein SNGG zu treiben, sind bewegte optische Pinzetten. Die Aufzeichnung der Teilchen-Trajektorien erfolgt anhand digitaler Videomikroskopie.

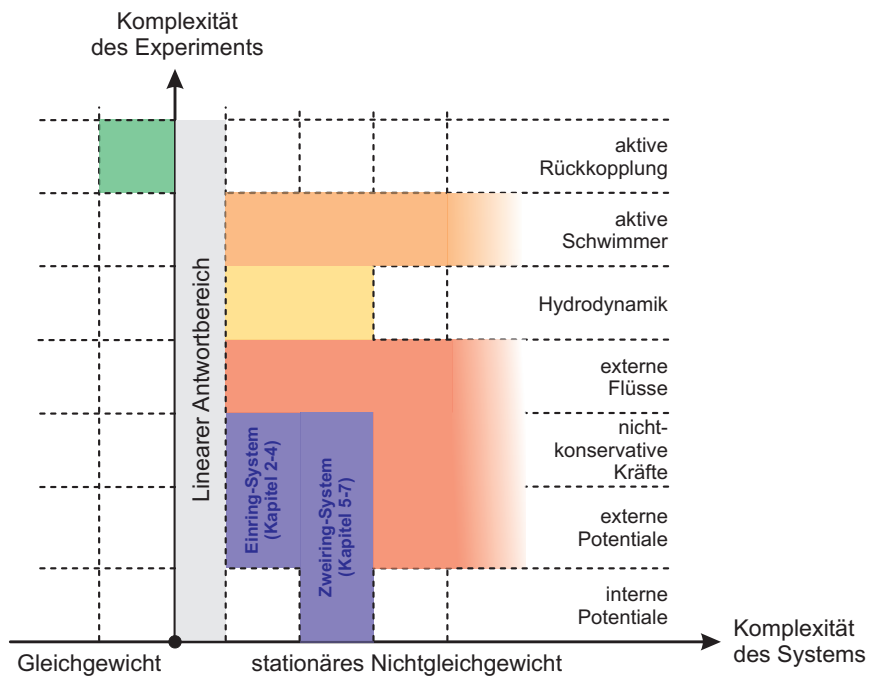


Abbildung 9.1: Schematische Einordnung der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente (■) im Hinblick auf die Komplexität des Systems (Anzahl der Freiheitsgrade) und des Experiments. In dieser Hierarchie liegen die im Ausblick skizzierten Experimente über denen dieser Arbeit: Wärmeproduktion im externen Fluss (■); Wärmeproduktion unter hydrodynamischer Kopplung (■); Stochastische Thermodynamik aktiver Schwimmer (■); Aktive Rückkopplung über eine optische Pinzette (■). Inspiriert von [179] und [53].

Zusammenfassung

Das erste Experiment befasste sich mit der Relaxation eines kolloidalen Teilchens, das periodisch zwischen zwei SNGG hin- und hergetrieben wurde. Dazu wurde das Teilchen mithilfe einer bewegten Laserpinzette entlang eines Rings getrieben (Einring-System). Die Modulation der Laserintensität erzeugte zusätzlich ein periodisches Potential, dessen Amplitude und Phase nach einem stufenförmigen Protokoll gestört wurde. Es zeigte sich, dass wie auch im Fall des TGG die Relaxationszeit, nach der die Verteilung stationär wird, unabhängig von den Anfangsbedingungen ist. Darüber hinaus ist sie identisch mit der Zerfallszeit der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion des stationären Zustands. Demnach können Aussagen über die Relaxation eines SNGG gemacht werden, ohne diese jemals direkt beobachtet zu haben. Diese Feststellung ließ sich ausnutzen, um in quantitativer Übereinstimmung mit numerischen Berechnungen zu belegen, dass die Relaxationszeit mit zunehmender Entfernung vom TGG anwächst.

Bis zu einem gewissen Grad folgen die Erkenntnisse des ersten Experiments aus dem FDT, welches die Antwortfunktion einer Observablen nach einer Störung mit der Korrelationsfunktion der zur Störung konjugierten Größe verbindet. Bislang allerdings nur für das TGG validiert, widmete sich das zweite Experiment der Untersuchung zweier auf das SNGG verallgemeinerter Varianten des FDT. Hierfür wurde die Antwortfunktion einer Observablen des Einring-Systems unter einer stufenförmigen Störung der treibenden Kraft vermessen und mit der entsprechenden Korrelationsfunktion verglichen. Beide Varianten konnten bestätigt werden. Obwohl sie damit von einem theoretischen Standpunkt aus äquivalent sind, offenbarte eine tiefere Analyse, dass sie sich in Hinsicht auf die statistische Genauigkeit und zeitliche Auflösung unterscheiden.

Im dritten Experiment wurde die Erweiterung des Einring-Systems auf ein Zweiring-System vollzogen. Dabei handelt es sich um zwei entlang zweier Ringe getriebene kolloidale Teilchen, die durch eine wohldefinierte Wechselwirkung gekoppelt sind. Erstmals wurde darüber die Untersuchung eines komplexeren SNGG möglich. Nach der Charakterisierung der Dynamik des Systems wendeten wir uns dem FT der totalen Entropieproduktion zu. Die Gültigkeit des FT erfordert die Beobachtung aller Freiheitsgrade eines Systems. Wir überprüften deshalb anhand des Zweiring-Systems den Einfluss von nicht beobachteten Freiheitsgraden. Es zeigte sich, dass in der Mehrzahl aller experimentellen Fälle die aus der Observierung von lediglich einem der beiden Teilchen gewonnene scheinbare totale Entropieproduktion ein effektives FT erfüllt. Theoretisch konnten wir argumentieren, weswegen dies im Allgemeinen für kleine und große Entropieproduktionen zu erwarten ist. Für mittlere Entropieproduktionen muss dieses nicht notwendigerweise erfüllt sein. Von diesen Überlegungen ausgehend wurden Zustände innerhalb des Zweiring-Systems präpariert, welche die Symmetrie des effektiven FT verletzen.

Der Diffusionskoeffizient eines getriebenen kolloidalen Teilchens unterscheidet sich fundamental von dem eines kolloidalen Teilchens im TGG. Im Einring-System durch-

läuft der Diffusionskoeffizient als Funktion der treibenden Kraft ein Maximum und übersteigt dabei seinen Gleichgewichtswert um mehr als eine Größenordnung. Dieser als überhöhte Diffusion bezeichnete Effekt wurde für die Teilchen des Zweiring-Systems reproduziert. Allerdings nicht als Funktion der treibenden Kräfte, sondern als Funktion der Kopplung. Dabei wurde ersichtlich, dass die Fluktuationen von einem auf das andere Teilchen übertragen werden. Genau aus diesem Grund kann die Dynamik eines der beiden Teilchen nicht durch die eines effektiven Einring-Systems beschrieben werden.

Das Phänomen der Dissipation unterscheidet SNGG vom TGG. Im Gegensatz zu makroskopischen Systemen ist in kolloidalen Systemen die produzierte Wärme allerdings nicht direkt messbar. Im vierten und letzten Experiment entwickelten wir eine einfache konditionale Mittelungs-Methode, die es ermöglicht, die mittlere Wärmeproduktionsrate aus den Teilchen-Trajektorien eines getriebenen kolloidalen Systems zu rekonstruieren. Nach der Bestätigung der Methode über die Simulation der stochastischen Dynamik des Zweiring-Systems, wurde diese auf experimentell gewonnene Teilchen-Trajektorien angewandt. Wie sich herausstellte, ist die mittlere Wärmeproduktionsrate eine nichtmonotone Funktion der Kopplung und kann umso präzise bestimmt werden, je stärker die Kopplung der Teilchen ist. Abschließend diskutierten wir die Erweiterung der Methode auf zeitabhängige NGG.

Von einem größeren Abstand betrachtet, lassen die Experimente dieser Arbeit im Kontext eines reduktionistischen Ansatzes erkennen, dass kolloidale Systeme äußerst geeignet sind, um das Fundament der stochastischen Thermodynamik experimentell zu festigen und darüber ein breites Verständnis für getriebene kleine Systeme zu entwickeln.

Ausblick

Zwar gibt es auch für das Einring-System weiterhin interessante Fragestellungen, die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente und entwickelten Methoden stellen aber vor allem Studien über komplexere Systeme in Ausblick.

Wärmeproduktion im externen Fluss

Für getriebene kolloidale Teilchen in einem externen Fluss \mathbf{u} muss die mittlere Wärmeproduktionsrate modifiziert werden [180],

$$\langle \dot{q} \rangle = \langle (\dot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{u}) \cdot \mathbf{F}_i \rangle, \quad (9.1)$$

denn solange sich die Teilchen mit dem Fluss mitbewegen, darf keine Wärme produziert werden. Die mittlere lokale Geschwindigkeit muss für diesen Fall auf $\mathbf{v}_i^s = \mathbf{u} + \mu_{ij} \mathbf{F}_j - D_{ij} \nabla_j \ln p^s$ erweitert werden. Ist der Fluss divergenzfrei, $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$, und sind hydrodynamische Wechselwirkungen vernachlässigbar, dann können wir $\langle \dot{q} \rangle$ in die

Form

$$\langle \dot{q} \rangle = \mu_0^{-1} \langle (\boldsymbol{\nu}_i^s - \mathbf{u})^2 \rangle \quad (9.2)$$

bringen. Diese Relation kann beispielsweise dafür verwendet werden, um $\langle \dot{q} \rangle$ von kolloidalen Teilchen in porösen Medien unter der Einwirkung der Gravitation zu untersuchen. Dazu muss zuerst mit den Teilchen das Flussfeld vermessen werden (ohne externe Kräfte reduziert sich in der $\hat{\text{Ito}}$ -Konvention die mittlere lokale Geschwindigkeit auf $\boldsymbol{\nu}^s = \mathbf{u}$), s. Abb. 9.2: (a). Anschließend kann das poröse Medium verkippt werden, sodass die Teilchen eine projizierte Komponente \mathbf{G}_i der Gravitationskraft spüren. Über Gl. (9.2) kann dann mit $\boldsymbol{\nu}_i^s = \mathbf{u} + \mu_0 \mathbf{G}_i - D_0 \nabla_i \ln p^s$ die mittlere Wärmeproduktionsrate $\langle \dot{q} \rangle$ bestimmt werden. Interessant wäre sicherlich die Abhängigkeit von $\langle \dot{q} \rangle$ von der Porosität, d. h. dem Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen des porösen Mediums, zu untersuchen.

Wärmeproduktion unter hydrodynamischer Kopplung

Innerhalb des Zweiring-Systems hängt die Verteilung der produzierten Wärme von der Synchronisation der beiden Teilchen ab, s. Abb. 9.2: (b). Auch die hydrodynamische Kopplung kann in kolloidalen Systemen zu synchronisierten Bewegungen führen. Beste Beispiele sind das kollektive Verhalten von drei kolloidalen Teilchen, die entlang eines gekippten periodischen Potentials getrieben werden [103] oder die Synchronisation von kolloidalen Oszillatoren, welche die Bewegung einer Flagelle nachbilden [182, 183]. Inwieweit die hydrodynamische Kopplung die Dynamik und darüber die Verteilung der produzierten Wärme des Zweiring-Systems beeinflusst, ist eine offene Frage. Für die mittlere Wärmeproduktionsrate wurden in [184] folgende Überlegungen angestellt: Das eine Teilchen induziert am Ort des anderen den hydrodynamischen Fluss $\mathbf{u}_i = \mu_{ij} \mathbf{F}_j - \mu_0 \mathbf{F}_i$. Wärme wird auch jetzt genau dann produziert, wenn die Teilchengeschwindigkeit von \mathbf{u}_i abweicht und es ist

$$\langle \dot{q} \rangle = \mu_0^{-1} \langle (\dot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{u}_i) \cdot \mathbf{F}_i \rangle = \langle (\dot{\mathbf{r}}_i - \mu_{ij} \mathbf{F}_j + \mu_0 \mathbf{F}_i) \cdot \mathbf{F}_i \rangle . \quad (9.3)$$

Mit der mittleren lokalen Geschwindigkeit $\boldsymbol{\nu}_i^s = \mu_{ij} (\mathbf{F}_j - T \nabla_j \ln p^s)$ lässt sich Gl. (9.3) in

$$\begin{aligned} \langle \dot{q} \rangle = \mu_0 \langle (\mu_{ij}^{-1} \boldsymbol{\nu}_i^s)^2 \rangle + 2D_0 \langle \mu_{ij}^{-1} \boldsymbol{\nu}_j^s \cdot \nabla_i \ln p^s \rangle + D_0 T^2 \langle (\nabla_i \ln p^s)^2 \rangle \\ - T^2 \langle \mu_{ij} \nabla_j \ln p^s \cdot \nabla_i \ln p^s \rangle \end{aligned} \quad (9.4)$$

umformen. Wir sehen, dass der erste Term bereits aus Unterabschnitt 8.1.2 bekannt ist. Die drei verbleibenden Terme werden über die hydrodynamische Kopplung eingebracht. Für die Geometrie des Zweiring-Systems können in der Oseen-Näherung, s. Abschnitt 6.4, die Mobilitätsmatrizen μ_{ij} berechnet werden. Zusammen mit der stationären Verteilung p^s und der mittleren lokalen Geschwindigkeit $\boldsymbol{\nu}_i^s$, die beide aus langen Teilchen-Trajektorien rekonstruiert werden können, kann $\langle \dot{q} \rangle$ damit bestimmt

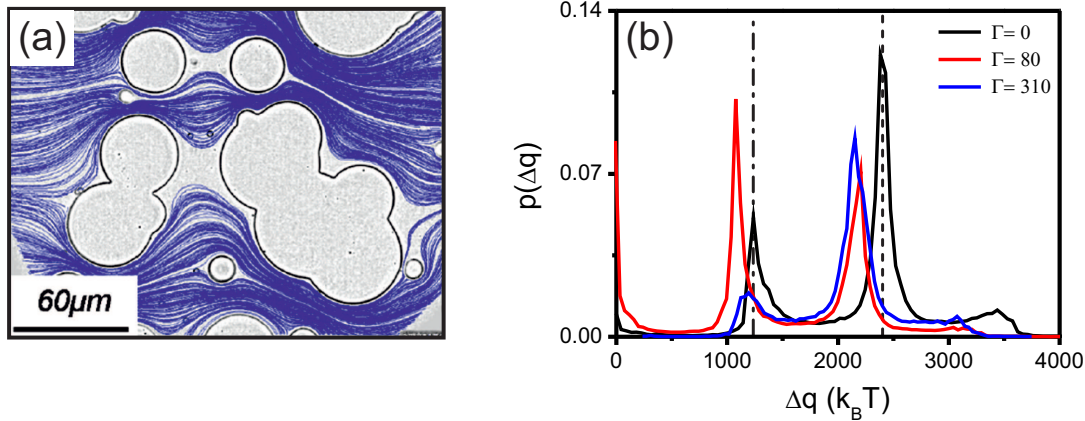


Abbildung 9.2: (a) Teilchen-Trajektorien in einem porösen Medium [181]. (b) Verteilung der Wärmeproduktion $p(\Delta q)$ des Zweiring-Systems für unterschiedliche Plasmaparameter Γ . Ohne Kopplung, $\Gamma = 0$, laufen die beiden Teilchen mit ähnlicher mittleren Umlaufgeschwindigkeiten, $v_1^s \simeq -v_2^s$, unabhängig voneinander entlang ihrer Ringe. Liegt die Trajektorienlänge zur Berechnung von Δq nahe den mittleren Umlaufzeiten, offenbaren sich in $p(\Delta q)$ zwei Maxima: Eines bei $\Delta q \simeq 2\pi R f_1 \simeq 2\pi R f_2$ (---; Umlauf eines Teilchens alleine) und eines bei $\Delta q \simeq 2\pi R(f_1 + f_2)$ (- -; Umläufe beider Teilchen zusammen). Für kleine Kopplungsstärken, $\Gamma = 80$, hindern sich die Teilchen in ihrer Bewegung und sind im Mittel langsamer. Es wird weniger Wärme produziert und die Maxima werden hin zu kleineren Werten verschoben und umverteilt. Für mittlere Kopplungsstärken, $\Gamma = 310$, setzt der NW-Modus ein und die Teilchen sind im Mittel wieder schneller. Da nun aber ein einzelner Umlauf eines Teilchens sehr unwahrscheinlich ist, wird das zweite Maximum stark über- und das erste stark untergewichtet.

werden. Der hydrodynamische Fluss ist abhängig von den treibenden Kräften und dem Abstand der beiden Ringe. Insofern kann $\langle \dot{q} \rangle$ als Funktion dieser Parameter observiert und beispielsweise auch mit der Auswertung unter Vernachlässigung der hydrodynamischen Kopplung verglichen werden.

Stochastische Thermodynamik aktiver Schwimmer

Ein relativ neues Forschungsfeld ist das der aktiven Schwimmer. Das motile, stäbchenförmige Bakterium *E. coli*, das zu Forschungszwecken wahrscheinlich am häufigsten eingesetzte Bakterium überhaupt, ist ein paradigmatisches Beispiel dafür. Es bewegt sich durch peritriche Begeißelung [185], d. h. seine Flagellen drehen sich gleichsinnig und schieben es dadurch vorwärts. Die Trajektorie von *E. coli* entspricht im Wesentlichen einer Abfolge aus geraden Zügen (schwimmen) und einer daran anschließenden

den Diffusion (taumeln). *E. coli* schwimmt, taumelt, schwimmt, taumelt, etc. und befindet sich dabei ständig im NGG, da es Freie Energie in direkte Bewegung umwandelt. Es wurde auf unterschiedliche Art und Weise versucht, solch einen aktiven Schwimmer nachzubilden. Inzwischen etabliert haben sich Janus-Teilchen. Dabei handelt es sich um sphärische Teilchen, deren Hemisphären unterschiedliche chemische oder physikalische Eigenschaften besitzen und darüber eigen-phoretische Kräfte entwickeln [186,187]. Einen anderen Ansatz verfolgen die Arbeiten in [189] und [190], in denen die Bewegung der Teilchen auf der lokalen Entmischung einer binären Flüssigkeit beruht. Dafür wird eine der beiden Hemisphären der Teilchen mit Gold beschichtet und einem Lichtfeld ausgesetzt. Die Absorption des Lichts führt zur Erwärmung der Goldkappe und dadurch zur Entmischung der binären Flüssigkeit, was letztlich die Bewegung des Teilchens bedingt (der genaue Mechanismus ist noch nicht verstanden). Auch diese Teilchen befinden sich im NGG. Die Konzepte der stochastischen Thermodynamik auf aktive Schwimmer anzuwenden, wurde außer in [191] bislang kaum verfolgt. Ein Problem ist sicherlich, dass die wirkenden Kräfte nicht bekannt sind. Interessant wäre es zu versuchen, die Kräfte, wenn auch nur effektive, aus den Trajektorien zu rekonstruieren und darüber beispielsweise die mittlere Wärmeproduktionsrate eines solchen Schwimmers zu untersuchen.

Aktive Rückkopplung über eine optische Pinzette

Im Prinzip kann Information in Energie umgewandelt werden. So wurde für ein kolloidales Teilchen in dem harmonischen Potential $V(x) = k(x - \lambda(t))^2/2$ einer nach einem Protokoll $\lambda(t)$ bewegten optischen Pinzette gezeigt, dass über die aktive Rückkopplung bezüglich der Mitte der Pinzette, Arbeit aus dem umgebenden Wärmebad extrahiert werden kann [192]. Wir können uns dies wie folgt veranschaulichen: Fluktuiert das Teilchen aus der Mitte des harmonischen Potentials heraus, ändert es seine potentielle Energie. Verfahren wir die Mitte der Falle unmittelbar (das bedeutet schneller als die Relaxationszeit $\tau_R^{-1} = \mu_0 k$) zur Position des Teilchens, können wir diese Energiedifferenz und damit Arbeit aus dem Wärmebad extrahieren. Im Mittel können wir dabei $\langle w \rangle = -k_B T/2$ gewinnen. Tatsächlich wird dieser Wert aber von der Genauigkeit Δx der Messung abhängen. In [192] konnte gezeigt werden, dass $\langle w \rangle = -k_B T/[2(1 + \Delta x^2 k/k_B T)]$ ist. Je ungenauer wir messen, umso geringer ist $\langle w \rangle$. Die Tatsache, dass wir Arbeit extrahieren, verletzt dabei nicht den zweiten Hauptsatz. Dieser hält weiterhin in einer verallgemeinerten Variante, welche die aufzubringende Information berücksichtigt. Diese Informationsmaschine in einem Experiment umzusetzen, ist sicherlich eine große Herausforderung. Zweidimensionale optische Pinzetten müssen dafür ausgeschlossen werden, da dann das Experiment in der Nähe einer Wand erfolgen muss und damit die Fluktuationen des Teilchens stark unterdrückt sind. Für dreidimensionale optische Pinzetten liegt die Herausforderung sicherlich in der Stabilität der Pinzettenstärke und der wohldefinierten Bewegung der Pinzettenmitte. Dass die aktive Rückkopplung auch mit dreidimensionalen optischen Pinzetten aber prinzipiell möglich ist, konnte anhand der in [182,183] durchgeführten Experimente bereits

gezeigt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Ritort, "Nonequilibrium fluctuations in small systems: From physics to biology", *Adv. Chem. Phys.* **137**, 31 (2008).
- [2] S. M. Block, L. S. B. Goldstein, B. J. Schnapp, "Bead movement by single kinesin molecules studied with optical tweezers", *Nature* **348**, 348 (1990).
- [3] R. Yasuda, H. Noji, M. Yoshida, K. Kinosita Jr., and H. Itoh, "Resolution of distinct rotational substeps by submillisecond kinetic analysis of F_1 -ATPase", *Nature* **410**, 898 (2001).
- [4] M. S. Z. Kellermayer, S. B. Smith, H. L. Granzier, and C. Bustamante, "Folding-unfolding transitions in single titin molecules characterized with laser tweezers", *Science* **276**, 1112 (1997).
- [5] M. D. Wang, H. Yin, R. Landick, J. Gelles, and S. M. Block, "Stretching DNA with optical tweezers.", *Biophys. J.* **72**, 1335 (1997).
- [6] 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**, 231 (2005).
- [7] S. Toyabea, T. Watanabe-Nakayamab, T. Okamotoa, S. Kudoc, and E. Muneyukia, "Thermodynamic efficiency and mechanochemical coupling of F_1 -ATPase", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 17951 (2011).
- [8] T. Speck, *The Thermodynamics of Small Driven Systems* (Stuttgart, 2007).
- [9] C. Bustamante, J. Liphardt, and F. Ritort, "The nonequilibrium thermodynamics of small systems", *Physics Today* **58**, 7 (2005).
- [10] K. Sekimoto, *Stochastic Energetics* (Springer, Heidelberg, 2010).
- [11] U. Seifert, "Stochastic thermodynamics: An introduction", *AIP Conf. Proc.* **1332**, 56 (2011).
- [12] T. Sagawa, *Stochastic Thermodynamics*, S. 75-89 (Springer, Tokyo, 2012).
- [13] K. Sekimoto, "Kinetic characterisation of heat bath and the energetics of thermal ratchet models" *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1234 (1997).

- [14] K. Sekimoto, “Langevin equation and thermodynamics”, *Prog. Theor. Phys. Supp.* **130**, 17 (1998).
- [15] V. Blickle, T. Speck, L. Helden, U. Seifert, and C. Bechinger, “Thermodynamics of a colloidal particle in a time-dependent nonharmonic potential”, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 070603 (2006).
- [16] J. L. Lebowitz, “Boltzmann’s entropy and time’s arrow”, *Phys. Today* **46**, 32 (1993).
- [17] U. Seifert, “Entropy production along a stochastic trajectory and an integral fluctuation theorem”, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 040602 (2005).
- [18] G. M. Wang, E. M. Sevick, E. Mittag, D. J. Searles, and D. J. Evans, “Experimental demonstration of violations of the second law of thermodynamics for small systems and short time scales”, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 050601 (2002).
- [19] M. Salmhofer, “Ludwig Boltzmann: Zum 100. Todestag am 5. September 2006”, (Jubiläen 2006, Universität Leipzig).
- [20] U. Seifert, “Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems, and molecular machines”, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 126001 (2012).
- [21] U. Seifert, T. Speck, “Fluctuation-dissipation theorem in nonequilibrium steady states”, *Europhys. Lett.* **89**, 10007 (2010).
- [22] V. Blickle, T. Speck, C. Lutz, U. Seifert, and C. Bechinger, “Einstein relation generalized to nonequilibrium”, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 210601 (2007).
- [23] C. Jarzynski, “Nonequilibrium equality for free energy differences”, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2690 (1997).
- [24] G. E. Crooks, “Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences”, *Phys. Rev. E* **60**, 2721 (1999).
- [25] J. Liphardt, S. Dumont, S. B. Smith, I. Tinoco Jr., C. Bustamante, “Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of Jarzynski’s equality”, *Science* **296**, 1832 (2002).
- [26] K. Hayashi, H. Ueno, R. Iino, and H. Noji, “Fluctuation theorem applied to F_1 -ATPase”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 218103 (2010).
- [27] T. Speck, and U. Seifert, “Restoring a fluctuation-dissipation theorem in a nonequilibrium steady state” , *EPL* **74**, 391 (2006).
- [28] T. Harada, and S. Sasa, “Equality connecting energy dissipation with a violation of the fluctuation-response relation”, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 130602 (2005).

- [29] S. Toyabe, T. Okamoto, T. Watanabe-Nakayama, H. Taketani, S. Kudo, and E. Muneyuki, "Nonequilibrium energetics of a single F1-ATPase molecule", *Phys. Rev. Lett.* **104**, 198103 (2010).
- [30] F. Kuypers, *Klassische Mechanik*, 5. überarbeitete Auflage (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
- [31] D. S. Lemons, and A. Gythiel, "Paul Langevin's 1908 paper: On the theory of Brownian motion [Sur la théorie du mouvement brownien, C. R. Acad. Sci. **146**, 530 (1908)]", *Am. J. Phys.* **65**, 1079 (1997).
- [32] C. E. Brennen, *A Review of Added Mass and Fluid Inertial Forces* (California, 1982).
- [33] J. Happel, and H. Brenner, *Low Reynolds Number Hydrodynamics* (Noordhoff International Publishing, Leyden, 1973).
- [34] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik VI: Hydrodynamik* (Akademie-Verlag, Berlin, 1974).
- [35] Sangtae Kim and Seppo J. Karrila, *Microhydrodynamics - Principles and Selected Applications* (Dover, New York, 2005).
- [36] E. M. Purcell, "Life at low Reynolds numbers", *Am. J. Phys.* **45**, 1 (1977).
- [37] J. K. G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1996).
- [38] G. G. Stokes, "On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums", *Trans. Cambridge Philos. Soc.* **9**, 8 (1851).
- [39] T. Franosch, M. Grimm, M. Belushkin, F. M. Mor, G. Foffi, L. Forró, and S. Jeney, "Resonances arising from hydrodynamic memory in Brownian motion", *Nature* **478**, 85 (2011).
- [40] A. W. C. Lau, and T. C. Lubensky, "State-dependent diffusion: Thermodynamic consistency and its path integral formulation", *Phys. Rev. E.* **76**, 011123 (2007).
- [41] G. Volpe, L. Helden, T. Brettschneider, J. Wehr, and C. Bechinger, "Influence of noise on force measurements", *Phys. Rev. Lett.* **104**, 170602 (2010).
- [42] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1989).
- [43] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods*, 3rd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 2004).
- [44] H.-R. Trebin, *Thermodynamik und Statistik* (Stuttgart, 1991).

- [45] A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen", *Ann. Phys.* **17**, 549 (1905).
- [46] R. Kubo, "Fluctuation-dissipation theorem", *Rept. Progr. Phys.* 29, 255 (1966).
- [47] T. Speck, and U. Seifert, "Integral fluctuation theorem for the housekeeping heat", *J. Phys. A: Math. Gen.* **38**, L581 (2005).
- [48] B. Lander, *Erweitertes Fluktuations-Dissipations-Theorem im Nichtgleichgewicht* (Stuttgart, 2010).
- [49] Y. Oono, and M. Paniconi, "Steady state thermodynamics", *Prog.Theor. Phys. Suppl.* **130**, 29 (1998)
- [50] G. Emch, and C. Liu , *The Logic of Thermostatistical Physics* (Springer, Berlin, 2002).
- [51] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands *The Feynman Lectures. Volume I* (Addison-Wesley Longman, Amsterdam 1998).
- [52] C. van den Broeck. "The many faces of the second law", *J. Stat. Mech.*, P10009 (2010).
- [53] V. Blickle, *Mikroskopische Thermodynamik kolloidaler Teilchen* (Stuttgart, 2007).
- [54] T. Hatano, and S. Sasa, "Steady-state thermodynamics of Langevin systems", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3463 (2001).
- [55] M. Chaichian, and A. Demichev, *Path Integrals in Physics. Volume I* (Institute of Physics, Bristol and Philadelphia, 2001).
- [56] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*, 4th ed. (Oxford University Press, New York, 2002)
- [57] C. Maes, and K. Netocný, "Time-reversal and entropy", *J. Stat. Phys.* **110**, 269 (2003).
- [58] V. Y. Chernyak, M. Chertkov, and C. Jarzynski, "Path-Integral analysis of fluctuation theorems for general Langevin processes", *J. Stat. Mech.: Theor. Exp.*, P08001 (2006).
- [59] L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory* (Berkeley, USA: U. of California Press., 1964).
- [60] C. Maes, "On the origin and use of fluctuation relations for entropy", *Sém. Poincaré* **2**, 29 (2003).

- [61] D. J. Evans, E. G. D. Cohen and G. P. Morriss, "Probability of second law violations in shearing steady states", *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2401 (1993).
- [62] G. Gallavotti and E.G.D. Cohen, "Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics", *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2694 (1995).
- [63] J. Kurchan, "Fluctuation theorem for stochastic dynamics", *J. Phys. A* **31**, 3719 (1998).
- [64] J. L. Lebowitz and H. Spohn, "A Gallavotti-Cohen-type symmetry in the large deviation functional for stochastic dynamics", *J. Stat. Phys.* **95**, 333 (1999).
- [65] 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", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101**, 15038 (2004).
- [66] A. Imparato, L. Peliti, G. Pesce, G. Rusciano, and A. Sasso, "Work and heat probability distribution of an optically driven Brownian particle: Theory and experiments", *Phys. Rev. E*, **76**, 050101(R) (2007).
- [67] T. Speck, V. Blickle, C. Bechinger, and U. Seifert, "Distribution of entropy production for a colloidal particle in a nonequilibrium steady state", *EPL* **79**, 30002 (2007).
- [68] R. van Zon, S. Ciliberto, and E. G. D. Cohen, "Power and heat fluctuation theorems for electric circuits", *Phys. Rev. Lett.* **92**, 130601 (2004).
- [69] 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", *Phys. Rev. Lett.* **94**, 180602 (2005).
- [70] F. Douarche, S. Joubaud, N. B. Garnier, A. Petrosyan, and S. Ciliberto, "Work fluctuation theorems for harmonic oscillators", *Phys. Rev. Lett.* **97**, 140603 (2006).
- [71] J. R. Gomez-Solano, A. Petrosyan, and S. Ciliberto, "Heat fluctuations in a nonequilibrium bath", *Phys. Rev. Lett.* **106**, 200602 (2011).
- [72] N. C. Harris, Y. Song, and C. H. Kiang, "Experimental free energy surface reconstruction from single-molecule force spectroscopy using Jarzynski's equality", *Phys. Rev. Lett.* **99**, 068101 (2007).
- [73] N. A. Gupta, V. Abhilash, K. Neupane, H. Yu, F., and M. T. Woodside, "Experimental validation of free-energy-landscape reconstruction from nonequilibrium single-molecule force spectroscopy measurements", *Nature Physics* **7**, 631 (2011).

- [74] G. Hummer and A. Szabo, "Free energy reconstruction from nonequilibrium single-molecule pulling experiments", Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **98**, 3658 (2001).
- [75] M. T. Woodside, P. C. Anthony, W. M. Behnke-Parks, K. Larizadeh, D. Herschlag, S. M. Block, "Direct measurement of the full, sequence-dependent folding landscape of a nucleic acid", Science **314**, 1001 (2007).
- [76] V. Blickle, and C. Bechinger, "Realization of a micrometer-sized stochastic heat engine", Nature Phys. **8**, 143 (2012).
- [77] J. R. Horowitz, and J. M. R. Parondo, "A Stirling effort", Nature Phys. **8**, 143 (2012).
- [78] A. Bérut, A. Arakelyan, A. Petrosyan, S. Ciliberto, R. Dillenschneider, and E. Lutz, "Experimental verification of Landauer's principle linking information and thermodynamics", Nature **483**, 187 (2012).
- [79] S. Toyabe, T. Sagawa, M. Ueda, E. Muneyuki, and M. Sano, "Experimental demonstration of information-to-energy conversion and validation of the generalized Jarzynski equality", Nature Phys. **6**, 988 (2010).
- [80] P. R. ten Wolde, "The price of accuracy", Nature Phys. **8**, 422 (2012).
- [81] G. Lan, P. Sartori, S. Neumann, V. Sourjik, and Y. Tu, "The energy-speed-accuracy trade-off in sensory adaptation", Nature Phys. **8**, 422 (2012).
- [82] A. Ashkin, "Acceleration and trapping of particles by radiation pressure", Phys. Rev. Lett. **24**, 156 (1970).
- [83] A. Ashkin, "Applications of laser radiation pressure", Science **210**, 1081 (1980).
- [84] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, and T. Yamane, "Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams", Nature **330**, 769 (1987).
- [85] D. G. Grier, "A revolution in optical manipulation", Nature **242**, 810 (2003).
- [86] M. Sheetz, *Laser Tweezers in Cell Biology* (Academic Press, San Diego, 1998).
- [87] S. Chu, J. Bjorkholm, A. Ashkin, and A. Cable, "Experimental observation of optically trapped atoms", Phys. Rev. Lett. **57**, 314 (1986).
- [88] E. Raab, M. Prentiss, A. Cable, s. Chu, and D. Prichard, "Trapping of neutral sodium atoms with radiation pressure", Phys. Rev. Lett. **59**, 2631 (1987).
- [89] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik VIII: Elektrodynamik der Kontinua* (Akademie-Verlag, Berlin, 1971).

- [90] T. Tlusty, A. Meller, R. Bar-Ziv, "Optical gradient forces of strongly localized fields", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1738 (1998).
- [91] A. Ashkin, "Forces of a single-beam gradient laser trap on a dielectric sphere in the ray optics regime", *Biophys. J.* **61**, 569 (1992).
- [92] F. Merenda, G. Boer, J. Rohner, G. Delacrétaz, and R. P. Salathé, "Escape trajectories of single-beam optically trapped micro-particles in a transverse fluid flow", *Opt. Express* **14**, 1685 (2006).
- [93] Y. Roichman, B. Sun, A. Stolarski, and D. G. Grier, "Influence of non-conservative optical forces on the dynamics of optically trapped colloidal spheres: The fountain of probability", *Phys. Rev. Lett.* **101**, 128301 (2008).
- [94] G. Pesce, G. Volpe, A. Chiara De Luca, G. Rusciano, and G. Volpe, "Quantitative assessment of non-conservative radiation forces in an optical trap", *EPL* **86**, 38002 (2009).
- [95] P. Reimann, "Brownian motors: Noisy transport far from equilibrium", *Phys. Rep.* **361**, 57 (2002).
- [96] L. P. Faucheux, G. Stolovitzky and A. Libchaber, "Periodic forcing of a Brownian particle", *Phys. Rev. E* **51**, 5239 (1995).
- [97] L. P. Faucheux, L. S. Bourdieu, P. D. Kaplan, and A. J. Libchaber, "Optical thermal ratchet", *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1504 (1995).
- [98] D. G. Grier, "Optical tweezers in colloid and interface science", *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2**, 264 (1997).
- [99] R. Verma, J. C. Crocker, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh, "Entropic colloidal interactions in concentrated DNA solutions", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4004 (1998).
- [100] D. Babič, C. Schmitt, I. Poberaj, and C. Bechinger, "Stochastic resonance in colloidal systems", *EPL* **67**, 158 (2004).
- [101] P. Jop, A. Petrosyan, and S. Ciliberto, "Work and dissipation fluctuations near the stochastic resonance of a colloidal particle", *EPL* **81**, 50005 (2008).
- [102] C. Lutz, M. Kollmann, and C. Bechinger, "Single-file diffusion of colloids in one-dimensional channels", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 026001 (2004).
- [103] C. Lutz, M. Reichert, H. Stark, C. Bechinger, "Surmounting barriers: The benefit of hydrodynamic interactions", *EPL* **74**, 719 (2006).
- [104] H. Brenner, "The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface", *Chemi. Eng. Sci.* **16**, 242 (1961).

- [105] C. Groben, *Kolloidale Mehrteilchensysteme im Nichtgleichgewicht*, (Stuttgart, 2012).
- [106] J. C. Crocker and D. G. Grier, "Methods of digital video microscopy for colloidal studies", *J. Coll. Int. Sci.* **179**, 298 (1996).
- [107] V. Blickle, T. Speck, U. Seifert, and C. Bechinger, "Characterizing potentials by a generalized Boltzmann factor", *Phys. Rev. E.* **75**, 060101 (2007).
- [108] J. Mehl, *Entropieproduktion in getriebenen Systemen*, (Stuttgart, 2008).
- [109] G. E. Uhlenbeck, and L. S. Ornstein, "On the theory of Brownian motion", *Phys. Rev.* **36**, 823 (1930).
- [110] S. Chandrasekar, "Stochastic problems in physics and astronomy", *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).
- [111] Frank Jülicher, A. Ajdari, and J. Prost, "Modeling molecular motors", *Rev. Mod. Phys.* **69**, 1269 (1997).
- [112] D. E. Smith, H. P. Babcock, and S. Chu, "Single-polymer in steady shear flow", *Science* **283**, 1724 (1999).
- [113] S. Gerashchenko, and V. Steinberg, "Critical slowdown in polymer dynamics near the coil-stretch transition in elongation flow", *Phys. Rev. E* **78**, 040801(R) (2008).
- [114] C. C. Huang, G. Gompper, and R. G. Winkler, "Non-equilibrium relaxation and tumbling times of polymers in semidilute solution", *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 284131 (2012).
- [115] V. Kantsler, E. Segre, and V. Steinberg, "Critical dynamics of vesicle stretching transition in elongation flow", *Phys. Rev. Lett.* **101**, 048101 (2008).
- [116] L. Onsager, "Reciprocal relations in irreversible processes. I.", *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931).
- [117] L. Onsager, "Reciprocal relations in irreversible processes. II.", *Phys. Rev.* **38**, 2265 (1931).
- [118] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume, *Statistical Physics II*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1991).
- [119] U. Marconi, A. Puglisi, L. Rondoni, and A. Vulpiani, "Fluctuation-dissipation: Response theory in statistical physics", *Phys. Rep.* **461**, 111 (2008).
- [120] R. Chetrite, and K. Gawedzki, "Eulerian and Lagrangian pictures of non-equilibrium diffusions", *J. Stat. Phys.* **137** 890 (2009).

- [121] G. S. Agarwal, "Fluctuation-dissipation theorems for systems in non-thermal equilibrium and applications", *Z. Physik* **252**, 25 (1972).
- [122] M. Baiesi, C. Maes, and B. Wynants, "Fluctuations and response of nonequilibrium states", *Phys. Rev. Lett.* **103**, 010602 (2009).
- [123] J. Prost, J. F. Joanny, and J. M. R. Parrondo, "Generalized fluctuation-dissipation theorem for steady-state systems", *Phys. Rev. Lett.* **103**, 090601 (2009).
- [124] J. R. Gomez-Solano, A. Pertosyan, S. Ciliberto, R. Chetrite, and K. Gawedzki, "Experimental verification of a modified fluctuation-dissipation relation", *Phys. Rev. Lett.* **103**, 040601 (2009).
- [125] A. Schlegel, S. Alvarado, and P. Wachter, "Optical properties of magnetite (Fe_3O_4)", *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 1157 (1979).
- [126] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, (Springer, Berlin, 2002).
- [127] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik - Elektrodynamik*, 7. Auflage, (Springer, Berlin, 2004).
- [128] E. M. Furst, and A. P. Gast, "Dynamics and lateral interactions of dipolar chains", *Phys. Rev. E* **62**, 6916 (2000).
- [129] L. E. Helseth, "Self-assembly of colloidal pyramids in magnetic fields", *Langmuir* **21**, 7276 (2005).
- [130] T. Thirunamachandran, "Intermolecular interactions in the presence of an intense radiation field", *Mol. Phys.* **40**, 393 (1980).
- [131] M. M. Burns, J. M. Fournier, and J. A. Golovchenko, "Optical binding", *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1233 (1989).
- [132] M. M. Burns, J. M. Fournier, and J. A. Golovchenko, "Optical matter: Crystallization and binding in intense optical fields", *Science* **249**, 749 (1990).
- [133] S. A. Tatarkova, A. E. Carruthers, and K. Dholakia, "One-dimensional optically bound arrays of microscopic particles", *Phys. Rev. Lett.* **89**, 283901 (2002).
- [134] S. K. Mohanty, J. T. Andrews, and P. K. Gupta, "Optical binding between dielectric particles", *Opt. Express* **12**, 2746 (2004).
- [135] J. Baumgartl, *Colloids as model systems for condensed matter* (Stuttgart, 2007).

- [136] O. Brzobohatý, T. Čížmár, V. Karásek, M. Šiler, K. Dholakia, and P. Zemánek, “Experimental and theoretical determination of optical binding forces”, *Opt. Express* **18**, 25389 (2010).
- [137] K. Dholakia, and P. Zemánek, “*Colloquium*: Grippled by light: Optical binding”, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1767 (2010)
- [138] B. Ovrzyn, and S. H. Izen, “Imaging of transparent spheres through a planar interface using a high-numerical optical microscope”, *J. Opt. Soc. Am. A* **17**, 1202 (2000).
- [139] B. Ovrzyn, “Three-dimensional forward scattering particle image velocimetry applied to a microscopic field-of-view”, *Exp. Fluids* **29**, 175 (2000).
- [140] G. Mie “Contributions to the optics of turbid media, especially colloidal metal solutions”, *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
- [141] Justo Rodríguez, and David L. Andrews, “Influence of the state of light on the optically induced interparticle interaction”, *Phys. Rev. A* **79**, 022106 (2009).
- [142] R. Bubeck, C. Bechinger, S. Nesper, and P. Leiderer, “Melting and reentrant freezing of two-dimensional colloidal crystals in confined geometry”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3364 (1999).
- [143] M. Esposito, “Stochastic thermodynamics under coarse graining”, *Phys. Rev. E* **85**, 041125 (2012).
- [144] T. L. Hill, “Studies in irreversible thermodynamics”, *J. Theoret. Biol.* **10**, 442 (1966).
- [145] B. Altaner, and J. Vollmer, “Fluctuation-preserving coarse graining for biochemical systems”, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 228101 (2012).
- [146] C. P. Amann, T. Schmiedl, and U. Seifert, “Can one identify nonequilibrium in a three-state system by analyzing two-state trajectories?”, *J. Chem. Phys.* **132**, 041102, 2010.
- [147] E. A. Korobkova, T. Emonet, H. Park, and P. Cluzel, “Hidden stochastic nature of a single bacterial motor”, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 058105 (2006).
- [148] S. Rahav, and C. Jarzynski, “Fluctuation relations and coarse-graining”, *J. Stat. Mech.*, P09012 (2007).
- [149] A. Puglisi, S. Pigolotti, L. Rondoni, and A. Vulpiani, “Entropy production and coarse graining in Markov processes”, *J. Stat. Mech.*, P05015 (2012).
- [150] R. Kawai, J. M. R. Parrondo, and C. Van den Broeck, “Dissipation: The phase-space perspective”, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 080602 (2007).

- [151] S. Ciliberto and C. Laroche, “An experimental test of the Gallavotti-Cohen fluctuation theorem”, *J. Phys. IV (France)* **08**, 215 (1998).
- [152] S. Ciliberto, N. Garnier, S. Hernandez, C. Lacpatia, J.-F. Pinton, and G. R. Chavarria, “Experimental test of the Gallavotti–Cohen fluctuation theorem in turbulent flows”, *Physica A* **340A**, 240 (2004).
- [153] K. Feitosa, and N. Menon, “Fluidized granular medium as an instance of the fluctuation theorem”, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 164301 (2004).
- [154] N. Kumar, S. Ramaswamy, and A. K. Sood, “Symmetry properties of the large-deviation function of the velocity of a self-propelled polar particle”, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 118001 (2011).
- [155] S. Aumaître, S. Fauve, S. McNamara, and P. Poggi, “Power injected in dissipative systems and the fluctuation theorem”, *Eur. Phys. J. B* **19**, 449 (2001).
- [156] R. Suzuki, H. R. Jiang, and M. Sano, “Validity of fluctuation theorem on self-propelling particles”, arXiv:1104.5607.
- [157] Y. Utsumi, D. S. Golubev, M. Marthaler, K. Saito, T. Fujisawa, and G. SchÖn, “Bidirectional single-electron counting and the fluctuation theorem”, *Phys. Rev. B* **81**, 125331 (2010).
- [158] G. B. Bulnes Cuetara, M. Esposito, and P. Gaspard, “Fluctuation theorems for capacitively coupled electronic currents”, *Phys. Rev. B* **84**, 165114 (2011).
- [159] S. Ganeshan and N. A. Sinitsyn, “Fluctuation relations for current components in mesoscopic electric circuits”, *Phys. Rev. B* **84**, 245405 (2011).
- [160] B. Lander, *UnverÖffentliche Rechnung* (Stuttgart, 2012).
- [161] A. Puglisi, P. Visco, A. Barrat, E. Trizac, and F. van Wijland, “Fluctuations of internal energy flow in a vibrated granular gas”, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 110202 (2005).
- [162] H. Touchette, “The large deviation approach to statistical mechanics”, *Phys. Rep.* **478**, 1 (2009).
- [163] S. Joubaud, D. Lohse, and D. van der Meer, “Fluctuation theorems for an asymmetric rotor in a granular gas”, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 210604 (2012).
- [164] P. Eshuis, K. van der Weele, D. Lohse, and D. van der Meer, “Experimental realization of a rotational ratchet in a granular gas”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 248001 (2010).

- [165] P. Reimann, C. Van den Broeck, H. Linke, P. Hänggi, J. M. Rubi, and A. Pérez-Madrid, “Giant acceleration of free diffusion by use of tilted periodic potentials”, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 010602 (2001).
- [166] S. Lifson, and J. L. Jackson, “On the self-diffusion of ions in a polyelectrolyte solution”, *J. Chem. Phys.* **36**, 2410 (1962).
- [167] P. Reimann, C. Van den Broeck, H. Linke, P. Hänggi, J. M. Rubi, and A. Pérez-Madrid, “Diffusion in tilted periodic potentials: Enhancement, universality, and scaling”, *Phys. Rev. E* **65**, 031104 (2002).
- [168] S. H. Lee, and D. G. Grier, “Giant colloidal diffusivity on corrugated optical vortices”, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 190601 (2006).
- [169] M. Evstigneev , O. Zvyagolskaya, S. Bleil, R. Eichhorn , C. Bechinger, and P. Reimann, “Diffusion of colloidal particles in a tilted periodic potential: Theory versus experiment”., *Phys. Rev. E* **77**, 041107 (2008).
- [170] P. Tierno, P. Reimann, T. H. Johansen, and F. Sagués, “Giant transversal particle diffusion in a longitudinal magnetic ratchet”, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 230602 (2010).
- [171] H. Teramoto, and S. I. Sasa, “Microscopic description of the equality between violation of fluctuation-dissipation relation and energy dissipation”, *Phys. Rev. E* **72**, 060102 (2005).
- [172] T. Harada, and S. I. Sasa, “Energy dissipation and violation of the fluctuation-response relation in nonequilibrium Langevin systems”, *Phys. Rev. E* **73**, 026131 (2006).
- [173] 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”, *Phys. Rev. E.* **75**, 011122 (2007).
- [174] J. M. Deutsch, and O. Narayan, “Energy dissipation and fluctuation response for particles in fluids”, *Phys. Rev. E* **74**, 026112 (2006).
- [175] S. Toyabe, and M. Sano, “Energy dissipation of a Brownian particle in a viscoelastic fluid”, *Phys. Rev. E* **77**, 041403 (2008).
- [176] K. Saito, “Energy dissipation and fluctuation response in driven quantum Langevin dynamics “, *EPL* **83**, 50006 (2006).
- [177] T. Harada, “Macroscopic expression connecting the rate of energy dissipation with the violation of the fluctuation response relation”, *Phys. Rev. E* **83**, 030106 (2009).

- [178] P. E. Kloeden, E. Platen, and H. Schurz, *Numerical Solution of SDE Through Computer Experiments* (Springer, Berlin, 2003).
- [179] H. Löwen, “Colloidal soft matter under external control”, *J. Phys.: Condensed Matter* **13**, R415 (2001).
- [180] T. Speck, J. Mehl, and U. Seifert, “Role of external flow and frame invariance in stochastic thermodynamics”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 178302 (2008).
- [181] Zu Verfügung gestellt von C. Scholz.
- [182] J. Kotara, M. Leonia, B. Bassettib, M. C. Lagomarsino, and P. Cicuta, “Hydrodynamic synchronization of colloidal oscillators”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107**, 7669 (2010).
- [183] N. Bruot, J. Kotar, F. de Lillo, M. C. Lagomarsino, and P. Cicuta, “Driving potential and noise level determine the synchronization state of hydrodynamically coupled oscillators”, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 164103 (2012).
- [184] B. Lander, *Unveröffentlichte Rechnung* (Stuttgart, 2012).
- [185] H. C. Berg, *E. coli in Motion* (Springer, Heidelberg, 2004).
- [186] J. R. Howse, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh, and R. Golestanian, “Self-motile colloidal particles: From directed propulsion to random walk”, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 048102 (2007).
- [187] J. Palacci, C. Cottin-Bizonne, C. Ybert, and L. Bocquet, “Sedimentation and effective temperature of active colloidal suspensions”, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 088304 (2010).
- [188] H. R. Jiang, N. Yoshinaga, and M. Sano, “Active motion of a Janus particle by self-thermophoresis in a defocused laser beam”, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 268302 (2010).
- [189] G. Volpe, I. Buttinoni, D. Vogt, H.-J. Kümmerer, and Clemens Bechinger, “Microswimmers in patterned environments”, *Soft Matter* **7**, 8810 (2011).
- [190] I. Buttinoni, G. Volpe, F. Kümmel, G. Volpe, and C. Bechinger, “Active Brownian motion tunable by light”, *J. Phys.: Cond. Mat.* **24**, 284129 (2012).
- [191] B. Sabaß, *Active, phoretic motion* (Stuttgart, 2012).
- [192] D. Abreu, and U. Seifert, “Extracting work from a single heat bath through feedback”, *EPL* **94**, 10001 (2011).

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Stuttgart, den 21. Dezember 2012

Jakob Mehl