

Aufschriebe zur Vorlesung

Michael Kopp

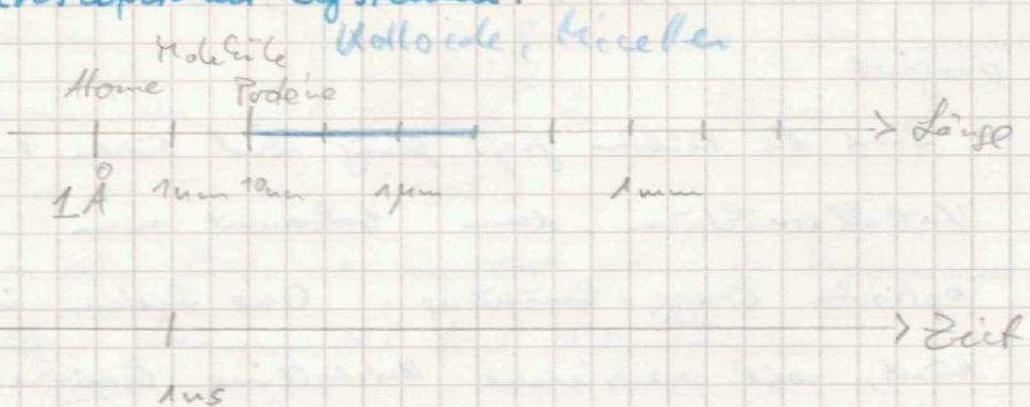
Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Grundlegendes	2
Definitionen	2
Paarwechselwirkungen	5
Langevingleichung	12
Strukturbeschreibung (Paarkorrelation etc)	13
Mikroskopiertechniken	18
Wechselwirkung von Kolloiden mit externen Feldern	21
Entropische Kräfte	26
Theorie	26
Experimente	31
Phasenübergänge in 2D	33
Kritische Casimir-Kräfte	38
Dynamische Eigenschaften weicher Materie	40
Langevin-Gleichung	40
Diffusionskoeffizient $D(t)$ und dessen Bestimmung	43
Diffusion in 1D	48
Aktive Brownsche Bewegung	51
Hydrodynamische Interaktion	55
Stochastische Resonanz	57
Mikroskopische Thermodynamik, Fluktuationstheoreme	64

Def: weiche Systeme

20.10.'10

Verhalten liegt zwischen dem von Atomen und unweichen Systemen.



Bei der Zeitskala betrachtet man eine typische Relaxationszeit τ mit einer minder in einem Grundzustand. τ ist $\tilde{\alpha}$ -gef.

$$\tau \propto \tilde{\alpha}^2 \quad \tilde{\alpha}: \text{ Teilchenabstand}$$

Größenordnungen:

- $\alpha_{\text{Koll}} / \alpha_{\text{Atom}} \geq 10^3$
- Wechselwirkungen in kolloidalen Syst. $\sim k_B T$
 (\rightarrow System sehr stark an Lösungsmittel gekoppelt)
VDW kovalente
 " in atomaren Syst.: $\sim (1/40) k_B T$

Elastische Einheiten:

Def: Energie / Volumen [E: Wechselwirg.]

Der mittlere Abt. ist $\tilde{\alpha}$ -gef $\propto \tilde{\alpha}$ erfüllt:

$$(k_B T / \alpha_{\text{Koll}}^2) / (k_B T / \alpha_{\text{Atom}}^2) \leq 10^9$$

Die kolloidalen Systeme lassen sich also wesentlich leichter komprimieren als atomare. Stoff. allg. sind kolloidale Systeme wesentlich

störanfällig (leichter Ozean flüssig). Bsp: Ein Schüttel reicht sich ein Kolloidalteil.

Beispiele:

(1) Kolloidale Systeme

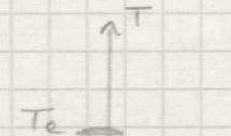
feste Teileinheiten, $a \sim [1\text{nm}, 10\mu\text{m}]$, in Flüss. dispergiert

→ Sind die Teilchen groß genug und bilden sie Kolloidstrukturen, dann bekommt man optische Bragg-Beschaffung. Das System ist bunt, weil verschiedene Kolloidlinien gleiche verschiedenen Beobachtungswinkel haben und damit für vers. Wellenl. Maxima nach Bragg-Ges.

(2) Flüssigkristalle

Bsp. PCP-5 $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$

Unterkalt v. T_m : Kristallin



Überholt v. T_c : isotrop



Darstellung: nematisch (nur geordnet aber mit Vorwärtsrichtung)

(3) Polymere

Polyepoxid (transver: $[(\text{CH}_2)\text{O}]$)

Kolloidale Systeme

→ Teileinheiten überschreiten Dichte wie Lösungsmittel

→ Teileinheiten schwanken.

Name:
Sett man sol.
Syst. bleibt
ein zöher
Gott (de
Kolloide) übrig
- hat dann

20.10.10

Brown'sche Bewegung

Erläuterungen von Brown:

- Lebenszeuge?
- Staubkörner
- Temp.gradienten

} konnte Brown alles experimentell anschließen
→ fand keine Lösung

Erläuterung von Einstein (1905):

→ Brown'sche Bew. ist Resultat abnormer Diffusionsprozesse zwischen Lösungsmittel und Kolloidteilchen

Stokes-Einstein-Relation

N Kolloidteilchen pro Volumen V

$n = N/V$ für n klein: Schauder wie idealer Gas.

$$\text{Dichte: } \rho = n k_B T \quad \rightarrow \text{Kraft } \nabla p$$

Zusätzlich liegt Kraft F an → Kraftdichte: $n \cdot F$

$$\text{Im Gleichgewicht: } n \cdot F + \nabla p = 0$$

$$\frac{F}{k_B T} \cdot r = - \nabla p \Rightarrow p(r) = \alpha \exp\left(-\frac{F r}{k_B T}\right)$$

$$\text{Ist } F \text{ Gravitation } (F = mg): p \propto n \alpha \exp\left(-\frac{m g^2 r}{k_B T}\right)$$

→ Barometrische Höhenformel. Dieser exp.

Zug lässt sich exp. bestätigen: Nobelpreis Perrin (1926).

Der Faktor $\exp\left(-\frac{F r}{k_B T}\right)$ heißt Boltzmannfaktor.

Die Geschwindigkeit eines Teilchens ist über Stokes

$$F = 6 \pi \eta a v$$

mit der Kraft verknüpft. Durch die verd. Konzentration kommt es zu einem Drifffluss

$$j_{\text{diff}} = - D \nabla n,$$

den Fluss durch die Kraft beschreibt man als

$$j_{\text{diff}} = n \cdot v = n \cdot \frac{-F}{6 \pi \eta a}.$$

Volumpt Teil-
chen verteilt
auf völlig
verschiedenen
Längenskalen

Im Gleichgewicht ist jetzt $\dot{\gamma}_{\text{diff}} + \dot{\gamma}_{\text{ext}} = 0$, damit

$$D \cdot \frac{F}{k_B T} = - \frac{F}{6\pi \eta a}.$$

27.10.10 Daraus folgt die Stokes-Einstein-Relation:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta a}, [D] = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Paarwechselwirkungen

- (a) Platte Regel („steinke WdW“)
- (b) elektrostat.
- (c) Van-der-Waals - WW
- (d) magnet. WW
- (e) Sterische WW

• Idee: Teilen dürfen nicht überlappen - Abstoßung bei Kontakt.

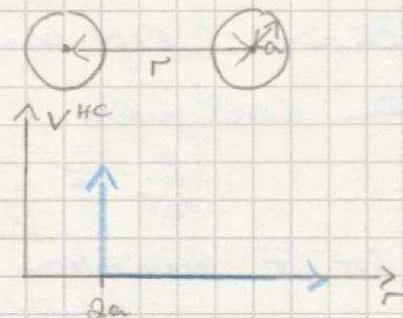
• gut für Computerimulationen

• auch wenn es sich um die einfache WW handelt, kann man dennoch recht komplizierte Vorfälle in der Natur damit beschreiben.

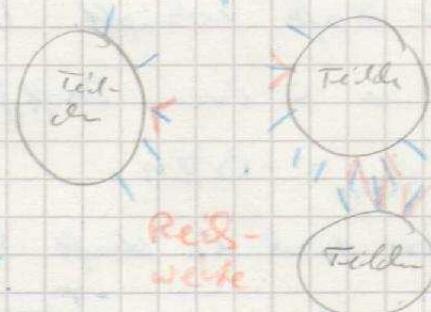
• Die Innere Energie bleibt erhalten. Das System heißt entropisch, weil $\Delta U = 0$ ges. werden kann; damit ist die Freie Energie $F = U - TS = -TS$.

• Exp. Realisierung:

auf die Füllmutterfläche setzt man flexible Polymerketten an. In Lös. sättigen die „Häärchen“.



Polymerketten



Kommen die Teilchen zu nahe aneinander,

Weiss

liegen die Flächen ineinander. Sie können sich weniger bewegen und die Freiheitsgrade des Systems verkleinern sich. Diese Zirkel wird damit erneut etwas weniger fristig.

27.10.10

(b) elektrostatische WW:

- Kolloidteilchen sind löslich in fös. häufig geladen und stoßen sich ab.
- Verlust der Ladung: Funktion einsitzig der Teilchenoberflächen mit dissociierbaren Endgruppen.



An isoelektrischen Punkt hat man den pH-Wert erreicht, für den nichts dissociert. In noch saureren Lösungen können sich wieder H^+ -Ionen anlagern und es ergibt sich wieder Abstoßung.

• Abstandsabhängigkeit:

Die H^+ -Teilchen吸引 die neg. Kolloidteilchen auf Stichweise ab.

- VVCO Punkted.- Kolloidteilchen:

Lad. d. Kolloidteilchen: $Z = n e$

$$\Delta\phi(r) = -\frac{eZ}{\epsilon} g(r)$$

Für $r \gg a$ ist $g(r)$ durch Gegenionen bestimmt, weniger da sind die Teilchen selbst...

$$g(r) = \sum_j Z_j \cdot g_j(r) \quad j: \text{Foresorte}$$

Die Ionen befinden sich in einem E-Feld, welches wiederum von den Ionen erzeugt wird.

Man nimmt an, dass die Ionen dadurch in eine Boltzmannverteilung gedrängt werden:

$$g_j = g_j^0 \cdot \exp\left(-\frac{eV_j \phi(r)}{k_B T}\right)$$

Dies liefert die Poisson-Boltzmann-Gl.:

$$\Delta \phi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_j z_j e g_j^0 \exp\left(-\frac{e z_j \phi(r)}{k_B T}\right)$$

mit der Randbed. $\phi(r=a) = \sigma = Z / 4\pi a^2$

Um die Gl. numerisch zu lösen linearisieren wir:

$$\Delta \phi(r) = \kappa^2 \phi(r), \quad \kappa = \left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon k_B T} \sum_j z_j^2 g_j^0 \right)^{1/2}$$

Der Faktor κ charakterisiert Längen im System:

κ ist die Debye'sche Abschirmungsgröße.

Lösung:

$$\phi(r) = \frac{ze}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{e^{ka}}{1+ka} \cdot \frac{e^{-kr}}{r}$$

- Zwei Kolloidteilchen (Lat. jew. Ze)

$$V^{el}(r) = + \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon} \frac{e^{ka}}{1+ka} \frac{e^{-kr}}{r}$$

Der e^{-kr} -Term ist eine Abstufung des V-Potentials. Der mittlere Term berücksichtigt, dass keine Gegenionen sich innerhalb der Volumina der Kolloidteilchen aufhalten und damit keine Abstufung dort beitragen.

Durch Zugabe von anderen Ionen ändert sich $V^{el} \rightarrow$ die Abstufung lässt sich mit Salzen steuern.

c) Van-der-Waals-WL:

- Na^+ Reaktion attraktiv \rightarrow auf gleicher Reaktion mächtig. Typische Reichw. $\approx 50 \text{ nm}$

Werk

- **Hertig:** Im zeitlichen Mittel fallen pos. und neg. Ladungsschwerpunkte zusammen. Das Elektron fliegt aber ; damit entsteht ^{ein} ein Dipolmoment \underline{p}_e . Dieses erzeugt ein E-Feld $E_e = \nabla(\rho_e \cdot \frac{1}{r^3})$.

Bei r wird von E_e ein Dipol p_e in einem atomaren Atom/Molekül induziert:

$$p_e \propto E_e \propto 1/r^3$$

Die Wechselwirkung ist dann $\propto p_e \cdot E_e = -C/r^6$.

- **Realität:** Objekte in Realität nicht punktförmig – Teilchen habe endl. Volumen. Dazu: Integration über alle beteiligten Atomzonen unter Annahme dass alle WVs eind. additiv sind. Rechnungen sind sehr mühsam...

3.11.10

→ Zwei dielektrische, sphärische Tropfen (keine Reaktion)

$$V^{vow}(r) = -\frac{1}{12} \cdot \frac{a}{r+2a} \quad (r \geq 2a)$$

A: Hamaker-Konstante

- **Die Hamaker-Konst. (A):** Entscheidet ob V^{vow} attraktiv oder repulsiv ist.

Im Einfachsten Fall:

$$A = \pi r^2 \cdot C \cdot \sigma_1 \sigma_2$$

mit σ_i : Dichten der Körper (Atom/Vol), [m^{-3}] = $1/\text{m}^3$. C ergibt sich aus der Reduktion: $C \sim 10^{79} \text{ F} \cdot \text{m}^6$

$$\text{Material } C [10^{79} \text{ Fm}^6] \quad g [10^{28} \text{ kg}] \quad A [10^{-19} \text{ J}]$$

	Hydrocarbon	50	3,3	0,6
	H ₂ O	140	3,3	1,5

VDW von Stoffen mit ril relativ

Trotz versch. Materialen ist $A \approx \text{const.}$

Ursachen

(a) $C \propto \alpha^2$ (α : atomare Polarität)

3.11.10

(b) $V_{\text{atom}} \propto n$

Dann gilt $N_{\text{Vatoren}} : A \propto C g^2 \propto \alpha^2 g^2 \propto \alpha^2 / \alpha^2 \rightarrow \text{const.}$

Tatsächlich ist für konduktive Materie $A \in [0,4; 4 \cdot 10^{-13} \text{ J}]$.

- Berechnung von A aus mechan. Koeffizienten und Litzkite:

A aus Brechungsindices

(a) Met. 1,2 wechseln mit VDW über Met. 3 hinweg

$$A \approx \frac{3}{4} kT \underbrace{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}}_{\text{statischer Anteil: } \varepsilon = \varepsilon(0)} + \underbrace{\frac{3h\nu_0}{8\pi c} \frac{n_1^2 - n_3^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2} (n_2^2 + n_3^2)^{3/2} [(n_1^2 + n_2^2)^{3/2} (n_2^2 + n_3^2)^{3/2}]}_{\text{hochfrequenter Anteil}}}_{\text{hochfrequenter Anteil}}$$

ν_0 : Frequenz, bei der maximale Absorption auftritt

(typischerweise im UV-Bereich): $\nu_0 \sim 3 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$

(b) symmetrischer Fall: Met. 1 = Met. 2

$$A = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu_0}{16\pi c} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^3}$$

Konsequenzen:

(i) VDW zw. id. Obj. & Met. ist immer attraktiv

$$\Leftrightarrow A > 0$$

(ii) Met. kann A aber nicht so verändern, dass

$$A < 0 ; \text{ dazu: } n_1 < n_3 < n_2 \text{ d. h. } n_1 > n_2 > n_3$$

Diese Kraft ist repulsiv.

(iii) Im Vakuum ($\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 1$) ist VDW immer

attraktiv

(iv) Der statische Anteil zu A kann mit den Werten

$$\text{von } \frac{3}{4} kT \text{ (}\sim 3 \cdot 10^{-21} \text{ J bei } T=300 \text{ K}\text{)} \text{ annehmen.}$$

Für Met. 3 = Vak. ist stat. Ant. ca. hochfrequ. Anteil

Für Met. 3 \neq Vak. können wir Met. annehmen.

- Spezialfall: Vlasovsche Kraft
2 metallische Platten im Vakuum

$$F(d) = \lambda \sigma^2 \epsilon_0 / 1240 d^4$$



3.11.10

Anmerkung von Bohr:

Zwischen Platten finden Vakuumfluktuationen statt. Eigentlich sind alle Modelle erlaubt. Durch die metallischen Platten steht man jedoch. Beide Platten sind mit noch wenigen Protonen erlaubt. Die Entropie kann natürlich steigen, wenn $d \rightarrow 0$ geht und damit mehr Raum für die gl. Elektronen erreichbar bleibt.

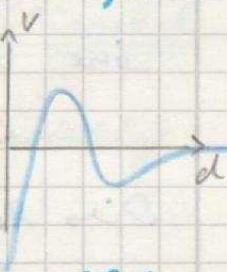
② Zusammenfassung der Kräfte

Die unter (a)-(c) genannten Wk tragen hauptsächlich auf. \rightarrow DLVO-Theorie:

$$V_{DLVO} = V_{\text{xc}} + V_{\text{el}} + V_{\text{vdW}}$$

Dieser tot gesamtpotential entscheidet, ob Kolloidale Suspension stabil ist (Repulsion überwiegt) oder koaguliert (Attraktion überwiegt).

Gewöhnlich ist der Suspensions-Zustand nicht instabil: vor der dem abzuheben hin bei $d=0$ liegt eine Barriere, danach ein lokales Min. Je höher die diese ist, desto instabilischer ist ein Sprung nach $d=0$ (koagulation). Die Potenzialbarriere ist von kT abh., für $V_{\text{bar}} \gg kT$ liegt Suspension lang. stabil ...



Koaguliert:
Teilchen bilden zusammen.

\rightarrow Feinstaub
oder Suspension
Kohlesusp.

(d) Magnetische Pinzette

WW von superparamagn. Teilchen mit ext. B -Feldern.

Superparam. Teile sind poröse Polykarbonat - Teilchen. Die Poren sind gefüllt mit kleinen ($< 20 \text{ nm}$) Eisenoxidklasten. Die Eisenoxidklasten bestehen aus eisernen Domänen, die als Dipole betrachtet werden können. Da mittlerer Abst. der Klasten $\geq 50 \text{ nm}$ ist, ist die WW innerhalb der Clusters untereinander vernachlässigbar.

Aber: In ext. B -Feld erweitern sich die Clusters auf. $\mu_0 M_c$ ist das magne. Moment für eine Domäne

10.11.10 Sind N Domänen parallel ausgerichtet (eigtl. nur bei $T=0$ mögl.) ist die Gesamt magnetisierung

$$\underline{M} = N \cdot \underline{\mu}_c .$$

Für $T > 0$ reicht thermische Anregung für eine gewisse Unordnung. Statistik ist ϑ ($\vartheta > 4.5, \mu_c$)

$$\langle \cos \vartheta \rangle = \coth(x) - \frac{1}{x} = L(x), \quad x = \mu_c \cdot B / kT$$

Dies kommt aus der Boltzmann Verteilung der Energie von $\mu_c \cdot B$.

Zwei Kolloide mit magnetis. \underline{M} (beide parallel ausgerichtet) haben den WW-Pot.

$$V(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} [r^2 M^2 - 3(M \cdot \underline{r})^2] / r^5$$

- $\underline{r} \perp \underline{M}$: $V(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} r^2 M^2 / r^5$ repulsiv, $\propto 1/r^3$
- $\underline{r} \parallel \underline{M}$: $V(r) = -2 \frac{\mu_0}{4\pi} r^2 M^2 / r^3$ attraktiv, $\propto 1/r^3$
- $\cos \vartheta = 1/2 \Rightarrow \vartheta_m = 54^\circ 44' : V(r) = 0$

Sättigung- B -Feld:
ca. 50 mT

10.11.10

Mikroskopische Beschreibung: Langevin-Gleichung

Kolloidale Bewegung \Rightarrow stochastische Stöße \Rightarrow auf Kolloidteilen wirkt stochastische Kraft $f(t)$. Die Zeitskala auf der f fluktuiert hängt von Besiedl. d. Lösungsmittelpartikeln ab. Typischerweise $\approx 10^{-14}$ s.
Ein Stoß ändert Position.

$$x = \rho / m$$

die Bewegung zieht Reibung nach sich:

$$\mathbb{F} = -\mu v \quad (\mu = \text{Grenze})$$

Die Gesamtkraft $\vec{\rho}$ im System ist $\mathbb{F} + f$ also

$$\dot{\vec{\rho}} = -\mu \vec{v} (m + f(t)) \quad (\text{Langevin-Gl.})$$

Eigenschaften von $f(t)$:

- $\langle f(t) \rangle = 0$
- weißen Rauschen: Alle freq. gleichwahrscheinl.
 $\langle f(t) \cdot f(t') \rangle = G \cdot \delta(t - t')$

Therm. Energierov. kolloidaler Syst. in Kontakt mit Wärmetau.

In Flüssigkeit ist also die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\rho(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT} \right)$$

Wegen Energie- und Impulsverteilung folgt dass die Kolloidteilchen so etwas vorliebt haben: Äquipartitionstheorem:

$$\langle E_{kin} \rangle = \langle E_{pot} \rangle$$

$$\rho(E_{kin}) = \rho(E_{pot}) = \rho_0 \exp\left(-\frac{E_{pot}}{kT} \right)$$

Damit kann man aus Teilchenverteilung $\rho(x)$ auf Schwerverteilung schließen:

$$\rho(x) \propto \exp(-E_{\text{pot}}(x)/kT) \Leftrightarrow \mu(\rho(x)) \propto -E_{\text{pot}}/kT$$

$$\Rightarrow E_{\text{pot}} = E_{\text{pot}}(\rho).$$

10.11.10

Beschr. d. Struktur eines Vielteilchensystems

System mit N Teilchen: $3N$ Orts-, $3N$ Impulscoord.

Alle Ortscoord. bilden $\underline{R}^N = (r_1, r_2, \dots, r_N)$. Die Wahrscheinlichkeit, dass System im Zust. \underline{R}^N zu finden ist

$$\rho(\underline{R}^N) = \frac{1}{Z_n} \cdot e^{-\beta U(\underline{R}^N)} \quad \beta = 1/kT$$

mit Zustandssumme

$$Z_n = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N e^{-\beta U(\underline{R}^N)} ;$$

$$\text{damit ist } \int d\underline{R}^N \rho(\underline{R}^N) = 1.$$

Dadurch dass wir ein G überdämpftes System haben, geben die Teilchen ihren Impuls sofort wieder am Lösungspunkt ab — dadurch braucht man die Impulse hier nicht zu berücksichtigen.

Die Energie $U(\underline{R}^N)$ lässt sich aus dem Potent. $u(r)$ erhalten via

$$U(\underline{R}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_i - r_j) .$$

Die Wahrsch., l Teilchen an best. Ort zu finden ist $p(l)$ mit $l \leq N$:

$$g^{(e)}(\underline{R}^e) = \frac{N!}{(N-e)!} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N \rho^{(e)}(\underline{R}^N) .$$

Der Faktor $N!/(N-e)!$ berücksichtigt, dass die Teilchen an den spezifizierten Orten r_1, \dots, r_e ihre Positionen tauschen können — sie sind ja nicht unterscheidbar.

Für $e=1$:

$$g^{(N)}(r) = \underbrace{\frac{N!}{(N-1)!}}_N \underbrace{\int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_N}_{V^{N-1}} \cdot \underbrace{p(\mathbb{R}^N)}_{1/V^N} = \frac{N}{V} =: n$$

10.11.10

Für $\lambda=2$:

$$g^{(2)}(r_1, r_2) =: n^2 \cdot g(r), \quad r = \|r_1 - r_2\|$$

g ist die Paar-Korrelationsfunktion in einem reinlich isotropen System. Sie entspricht der Wahrscheinlichkeit, zwei Teilchen im Abst. r anzutreffen:

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{n^2} \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \frac{1}{Z_N} e^{-\beta U(\mathbb{R}^N)}$$

mit der Normierung

$$\int_{\mathbb{R}^3} n g(r) dV = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr \cdot n g(r) = N-1 :$$

im Raum findet man neben dem betr. Teilch. $N-1$ weiterBsp: g für best. Potentiale- $U(r) = \gamma_{r=0} - \gamma_{r=\infty}$ (Lennard-Jones)· $g(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow 0$ · $g(r) \rightarrow 1$ für $r \rightarrow \infty$ (die betrachtete Kugel wird immer größer)· $g(r)$ abh. vom Parapot.

- Ideales Gas

$$U(\mathbb{R}^N) = 0, \quad Z_N = V^N, \quad g(r) = 1$$

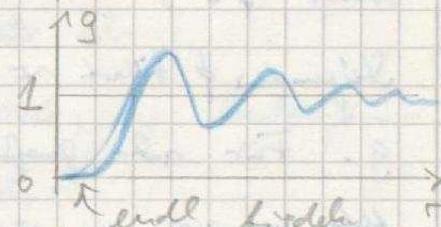
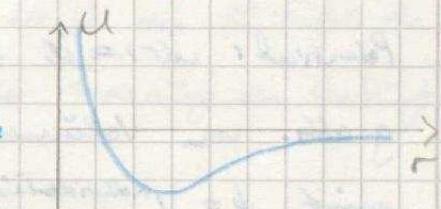
$$g(r) = \frac{V^2}{V^N} \underbrace{\int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_N}_{V^{N-1}} e^{-\beta U}$$

Keine Wechselw. zw. Teilchen \rightarrow keine

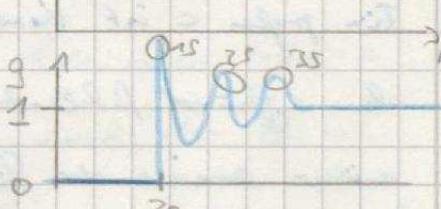
Korrelationen zw. Orten.

- Kortes-Mügel-Gas

Die Teilchen überschlagen nicht \Rightarrow für $r \leq 2a$ darf kein Teilchen auftreten. Für weit entfernte ($r \rightarrow \infty$) Teilchen verschw. Die Wechselwirkung: $g \rightarrow 1$. Darunter erhält oben Sgnatg. Bei den Gittern von g defo



17.11.10



nicht mehr Schale vom Rad. r.

Grund für die Oszillation: Betr.

17.11.10 Grenzfall $u \rightarrow 0$: Für zwei Teilchen ist $g(r) = e^{-\frac{2u}{r}}$
mit $u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq 2a \\ 0 & r > 2a \end{cases} \Rightarrow g(r) = \begin{cases} 0 & r \leq 2a \\ 1 & r > 2a \end{cases}$

Betr. Potential of mean force: $w(r)$ ist eff. Pot.
w berdr. die WW zw. zwei Teilchen, in Anwesenheit
anderer Teilchen. Der Einfluss dieser weiteren Teilchen wird
in w zw. berücksichtigt.

Dichte -
punktordn

Wenn $g(r) > 1$ dann folgt aus Def. der $w(r) < 0$.

Stöße von anderen Teilchen auf ein ragen effektiv für Anziehung an Teilchen. Um ein Teilchen führt
nich zu einem best. Wert ϕ und eine Schale weil
die Kräfte nich nicht \approx null bzw. können \rightarrow ökul. Unabh.

- Geladenes Teilchen:

Potential: $w(r) = \epsilon \exp(-\kappa r)/r$.

\rightarrow Entrop.
Kräfte

g abh. von Volumenbruch (\rightarrow Teilchenkonz.) ϕ ϕ_{max}
mit $\phi = V_{\text{Kolloidteil}} / V_{\text{ges}} = n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$. ϕ_{Max}

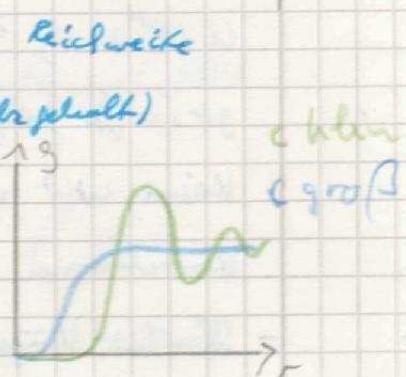
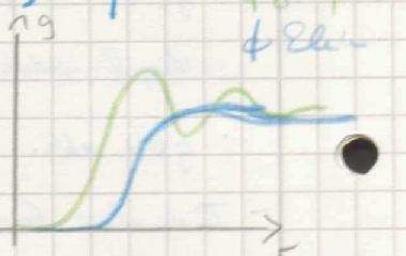
Steigender ϕ führt zu ausgeprägtem Max. bei

g. Für sehr großes ϕ : Kondensation.

Hab. von $g(r)$ von der Reichweite von $w(r)$: Reichweite
durch Salzgehalt einstellbar: $\kappa \propto \sqrt{c}$ (c : Salzgehalt)

Für großen c ist Kondensat klein, weil Teilchen
durch aufgeladene Abstand abt. elekt. Kräfte
nicht aneinander können.

Ist c sehr groß, dann ist c überlast \approx dem von
Kondensat angenommen.



Zshg. von $g(r)$ und thermodynamischen Größen

• Energiegleichung:

$$\langle U(\underline{R}^N) \rangle = \frac{1}{2} n N \int u(r) g(r) dV$$

• Drücksgleichung

$$P(1 \text{ kT}) = 1 - \frac{1}{6} n^2 \int$$

Der Streufaktor:

Bisher haben wir Informationen im Ortsraum ab-
solut. Im Exp. macht man häufig Streuexpéri-
ments und beschreibt Streuintensität.

Gemäß: Zshg $g(r) \leftrightarrow S(q)$

Für elast. Streuung: $b_{in} = b_{sc}$, Streufaktor $q = k_0 - k_{in}$

→ Streuung wird durch Wkt mit Abhängigkeit des Dechirp-
index. Amplitude b_j (j : Teilchen Nr. j) des E-Feldes der
Streuwellen gegeben. wird FT der Abhängigkeit des Dechirp-
index:

$$b_j(q) = \int (u_j(r) - u_0) e^{iq \cdot r_j} dr$$

mit u_0 : Bechirpindex der Lösungsmittel, u_j : Bechirpindex des Teilchens, r_j : Ort des Teilchens.

Da $I \propto |E|^2$ def. man den Formfaktor

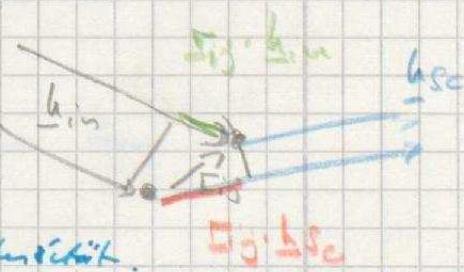
$$F(q) := |b_j|^2.$$

Bei vielen Teilchen bekommt man konstante Über-
lagerungen der E-Felder → Phasenversch. der Bei-
träge ist nicht betr. zwei Teilchen bei

r_i, r_j : Gangdifferenz:

$$b_{in} \cdot \varepsilon_j - b_{sc} \cdot \varepsilon_{ij} = (b_{in} - b_{sc}) \cdot \varepsilon_{ij} = -q \cdot \varepsilon_{ij}$$

Bei Phasendiff. von $0, 2\pi, \dots$ nat. Streuintensität.



Man definiert nun den Strukturfaktor

$$S(q) := \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N e^{iq \cdot \vec{r}_{ij}} \right\rangle$$

N: Anz. d. Stöße.

$$S(q) \text{ erfüllt } i \cdot S(q) = \frac{1}{N} \left\langle q_x \sum_{i,j=1}^N \underbrace{e^{iq \cdot \vec{r}_{ij}}}_N + \sum_{i,j=1, i \neq j}^N e^{iq \cdot \vec{r}_{ij}} \right\rangle$$

Betr. ein Mischkern repräsentierendes Paar $(ij) = (12)$;
dann gibt es $N(N-1)$ Stück; damit hat man
den statistischen Strukturfaktor:

$$S(q) = \frac{1}{N} [N + N(N-1) \cdot \langle e^{iq \cdot \vec{r}_{12}} \rangle].$$

$\langle \cdot \rangle$ ist hier das den gewöhnlichen Mittel $\int d\tau_1 d\tau_2 \cdots p(\tau_n) \cdot \cdot \cdot$.

Die Wahrscheinlichkeits $p(\tau_n) = \frac{1}{Z_N} \int \cdots \int e^{-\mu U(\vec{r}_n^N)} d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3 \cdots d\vec{r}_N^3$
 $= \frac{1}{V} g(r_n)$ gibt an, wie wahrs. es ist, die Teilchen
im Abst. $r_n = r$ zu finden. Im thermodyn. Limes
lässt man $N \rightarrow \infty$, also $(N-1) \sim N$:

$\int d\vec{r}_1$ liefert V

$$S(q) = 1 + N \cdot \int \frac{1}{V} e^{iq \cdot \vec{r}} g(r) d^3 r.$$

Damit ist $S(q)$ die Fouriertransformation von $g(r)$.

Es ist für die Intensität

$$I(q) = N \cdot F(q) \cdot S(q)$$

mit dem Formfakt. F und dem Strukturfaktor S .

Mikroskopietechniken

Weiter

(a) Auflösung:

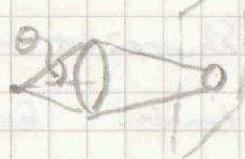
24.11.10

Eine Linse bildet einen Punkt auf einer Argy-Scheibe ab.

Durchm. $d = 1,22 \frac{\lambda f}{D}$ ist abh. von Durchmesser D der

Linse. Dies ist der reale Durchm. und damit abh. vom Öffnungswinkel Θ der vom Obj. ausgehenden Strahlen.

Def. Numerische Apertur:



$$NA = n \cdot \sin \Theta,$$

n: Brechungsindex zw. Obj. & Objektiv.

je größer NA desto mehr Lichtstrahlen gelangen ins Objektiv.

Auflösungsgrenze:

$$r = \frac{1,22}{2} \frac{\lambda}{NA}$$

(b) Auflösung eines modernen Mikroskops

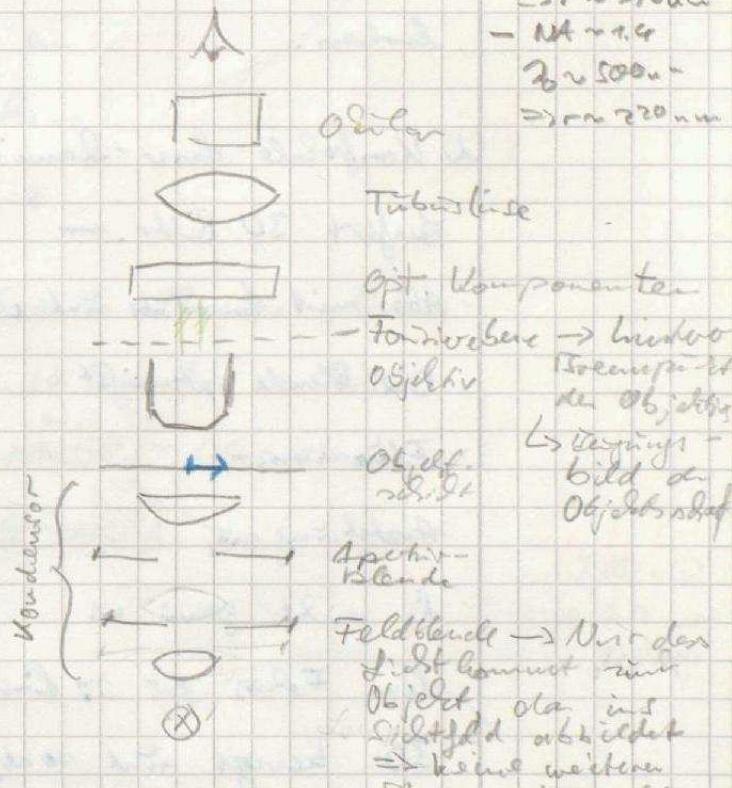
Zeuge ist auf der Ikonenfläche abgeb.

Für gutes Kontrast sollen die Lichtstrahlen, die vom Objektiv aufgesammelt werden, auf dem Wandler gefiltert werden. \Rightarrow Höherer Beleuchtungsgrad. Gleichzeitig soll Lichtquelle innerhalb der Objektivebene nach vorn auf sein.

Mit der Aperturblende kann man den Winkel best.,

unter dem Licht in die Objekte fällt.

Mit Opt.-Inv. Filtern in der Ikonenfläche kann man best. Peristotomia ausblenden.



Beispiel:
 - $NA \approx 0,9$
 $\lambda = 500 \text{ nm}$
 $\Rightarrow r \approx 250 \text{ nm}$
 - $NA \approx 1,4$
 $\lambda \approx 500 \text{ nm}$
 $\Rightarrow r \approx 220 \text{ nm}$

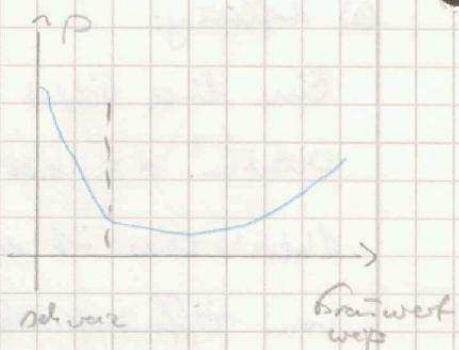
- Opt. Komponenten
 - Förbildebene \rightarrow Bild des Objekts
 (Bildaufbau ist im Objektiv)
 \hookrightarrow Vergrößerte
Bild des
Objekts auf
Förbildebene

(c) Partikelerkennung & Videoskopie

- Teilchenerkennung

29.11.10

Schwarze Teile auf weißem Grund
Kleines Intensitätsistogramm, wobei
Schwellwert, damit jeder Pixel true
(bzw. \leq Schwellw.) oder false.



Schwerpunkt der \approx einem Teilchen gehörigen Pixel ist Koord.
Position. Genauigkeit \propto Pixel Aufl. \ll Pixel, da über viele Pixel gemittelt wird.

- Trajektorie

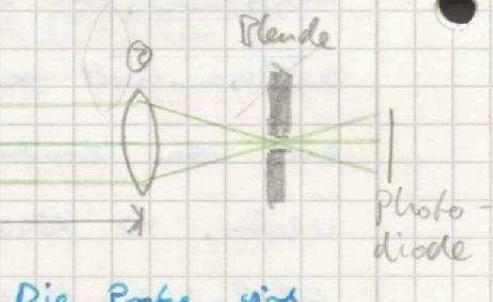
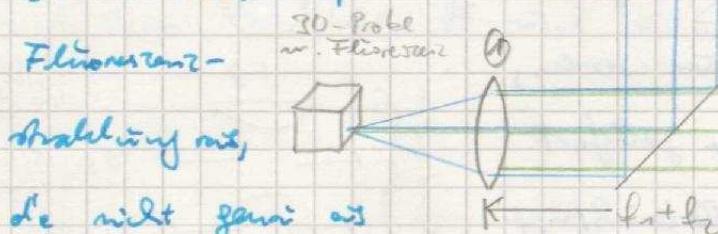
Sampling-Rate muss klein genug gewählt werden, dann kann bei diskreten Bildern auf einen end. Abstand hoffen.

(d) Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie

Liefert 3D Bilder.

Abb. mit Laser als Lichtquelle und Detektor ohne räuml. Auflös.

Die Blende schneidet



(e) Raumf Optik

MWs liefern Hellenheitgl.:

$$\nabla^2 U(r) + k^2 U(r) = 0 \quad , \quad k = 2\pi/\lambda$$

Lösung: $U(r) = A(r) e^{ikr^2}$ (eb. Welle), Vagabond, ...

Für eine interessante Lösung: Endlich aber (unendl.) gefreizbar Strahl: Gaußstrahl. Axial in z-Richtung, Intensität in xy-Richtung ist Gaußglocke: [Bzylinder]

24. 11. '10

$$A(z) = A_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{z^2}{w(z)^2}\right) \exp\left(-i\frac{\pi g^2}{2R(z)} + i\beta(z)\right) \quad g^2 = x^2 + y^2$$

Strahlbreite: $w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2 \right]^{1/2}$

Strahlballie: $w_0 = \left(\frac{2z_0}{\pi}\right)^{1/2}$

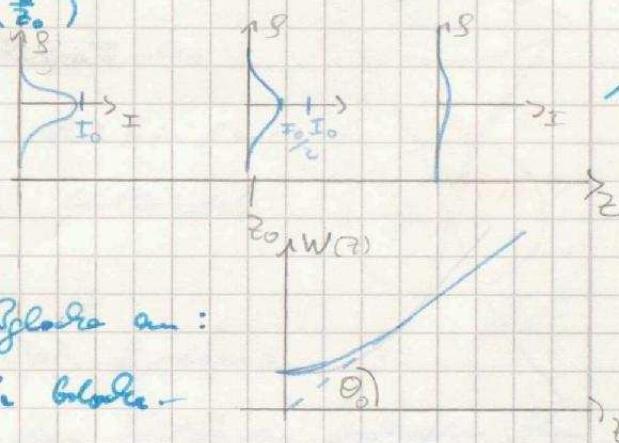
Rayleighlänge: z_0

Form d. Phasenlage: $R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2 \right]$

Plane: $\xi(z) = \arctan\left(\frac{z}{z_0}\right)$

Def. Strahlradius z_0 :

$$I(z_0) = I(0) / e^2$$



1. 12. '10

$W(z)$ gibt die Breite der Gaußglocke an:

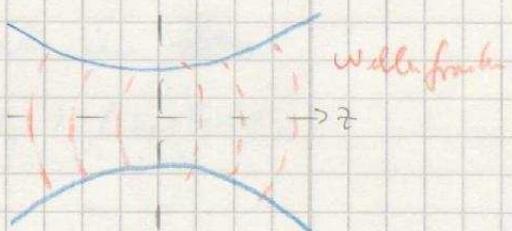
je größer W desto breiter die Glocke.

Für große z : $i + w(z) \approx \theta \cdot z$.

Wichtig ist, dass wir keinen unendl. kleinen Brennpunkt haben, sondern einen endl. großen - bei

$z=0$ hat er die geringste Fokussierung (da W minimal).

Die Wellenfronten sind dann nicht mehr senkparallel.



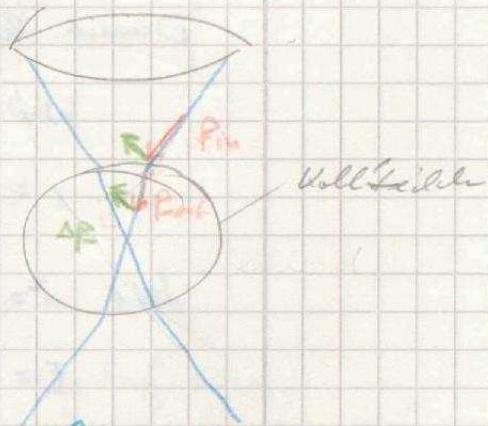
Wisselw. von Kolloiden un. auf. Feldern

(a) Opt. Felder \rightarrow Opt. Pinzette

1.12.10

Qualitativ: E-Feld als Linsensystem mit $C = \epsilon_0 r / d$.Energie darin: $W = \frac{1}{2} C U^2 = \frac{1}{2} Q^2 / C \propto 1/\epsilon_r$. Teilchen mit größerem ϵ_r haben die Energie, welche sie in E-Feld gerungen, die mit größerem ϵ_r „abgestopft“.Quantitative Betr.: 1. Varr. geom. Opt. da $d \ll a$.

Laserlicht wird bei Eintritt ins Kolloid gebrochen, der Impuls des Lichts ändert sich über $\Delta p = p_{in} - p_{out}$. Dieser Δp wirkt auf den Kolloidalen Teilchen.



Je größer die Nt des Opt. Systems ist, desto stabiler ist der Teilchen gehalten: Am kommen die Strahlen wieder flach an. Sichtbar im 2. Rayleigh-Regime: $a \ll l$

Betr. dielect. Teilchen in un. Feld mit E_0 . Es kommt zur Polarisierung $P = \chi \cdot \epsilon_i$ wobei ϵ_i das Feld im Teilchen ist und die Polarisierbarkeit χ im Teilchen in Lösungsmittel $\chi = \frac{1}{4\pi} (\epsilon_f - \epsilon_i)$ [ϵ_f : Teil., ϵ_i : Lösung]; $n^2 = \epsilon$].

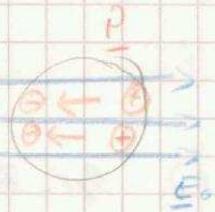
Die Dipolindukt. P verhält. mit dem ext. E-Feld E_0 :

$$W = -\frac{1}{2} \int_{V_{\text{Teilch}}} P \cdot E_0 \, dV. \quad (W = -P \cdot \epsilon)$$

Für $\epsilon_f > \epsilon_i$ ist $\chi > 0$ und damit die Energie W negat. Die Teilchen entziehen die Energie, welche sie aus ϵ in dem Felder gerungen.

1.12.10

Damit äußeres E-Feld E_0 auf auf
Längssachen na ab hant. aufzu-
wenden wert. Im Feldr. wird der



äußere E-Feld abgeschwächt wird die Polari-
sation zu ϵ_i :

$$\epsilon_i = \frac{3\epsilon_0}{\epsilon_r + 2\epsilon_0} \epsilon_0 \quad (\text{Kugelform.})$$

95% der
Eig. verlo-
ren mit Kugel-
förm. erkl.
geführ!

Beispiel: Polystyrolkugeln:

$$n_f = 1.5, n_L = 1.33 \Rightarrow \epsilon_i = 0.91 \epsilon_0$$

Damit können wir die Wirkselv. genauer beschreiben:

$$\begin{aligned} W &= -\frac{1}{2} \chi \epsilon_i \epsilon_0 \cdot V \\ &= -\frac{1}{8\pi} (\epsilon_r - \epsilon_L) \frac{3\epsilon_0}{\epsilon_r + 2\epsilon_0} \epsilon_0^2 \frac{4\pi}{3} a^3 \end{aligned}$$

Mit $\chi = \epsilon_r/\epsilon_L$ folgt R: $\vec{F} = -\nabla W$:

$$\vec{F} = -\frac{\epsilon_r^2 \cdot a^3}{2} \left(\frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \right) \nabla \epsilon_0^2$$

Eine stt. Kraft kommt durch den Brechungsindex
durch Reft. Strahlweg zustande: Licht mit Impuls $p = \hbar k =$
 $\frac{h}{\lambda} \frac{2\pi}{\lambda} = h/2\pi$ überträgt Impuls $2p$ bei Reft.

Es ist $\lambda = \lambda_0 n_L \Rightarrow$ Der übertr. Impuls führt
zu einer Kraft F auf dem Teilchen:

$$F = 2 \frac{p_0}{c} \cdot D$$

wobei D die Reflexionsd. angibt.

Um D

zu best.: Streuting ist

$$\Rightarrow I(\theta) = I_0 \cdot \frac{16\pi^2 e^6}{n^2 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right)^2 \sin^2 \theta,$$

dann mit Int. über Halbkreis

$$D = \frac{1}{2} \frac{128\pi^5 e^6}{32\pi} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right)^2$$

$$\Rightarrow F = \frac{I_0}{c} \frac{128\pi^5 e^6}{32\pi} n_L \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right)^2.$$

Bsp.: $I_0 = 1W, \lambda = 514 nm, \text{Totrefl.} = \text{Teilrefl.}, \varphi = 2\pi = 2\pi$,

Polystyrol: $F = 0.6 \mu N$ zu $\vec{F} = 9285 \mu N$

Realisierung optischer Fallen (\rightarrow Attenir Atome)

- einfache Möglichkeit:

Zwei Baulstrahlen fallen antiparallel aufeinander.

15. 12. '10

Wird hier nur der Teilchen. Der Strahlungsdruck der Strahlen kann sich gegen seitig weg; es gibt nur eine Gradientenkraft.

Aber: Schiefe Füstage.

- nur ein Laser:

Die Gradientenkraft (richtet Teilchen im Zentrum) muss Strahlungsdruck überwinden; theoretisch also

$$\frac{F_{\text{rad}}}{F_{\text{Strahl}}} = \frac{3(\pi w^2)}{64\pi^5} \frac{(w^2+2)}{(w^2-1)} \frac{\lambda^5}{4^5 w_0^2} > R > 1.$$

Experimentell ist jedoch $R \geq 3$ nötig.

Für großen R kann man bspw. wo will machen. Eine Abschätzung für w_0 ist das Airy-Scheibenbild mit Beugungseffekte: $w_0 \sim 1,22 \frac{\lambda f}{D}$

Tipp: Überfüllen der Rückapertur:

Die für die Gradientenkraft entscheidende Strahlen sind die Randstrahlen die auf den Teilchen auftreffen.

Dazu muss man seine Rückapertur,

die nicht so eingestellt ist, dass

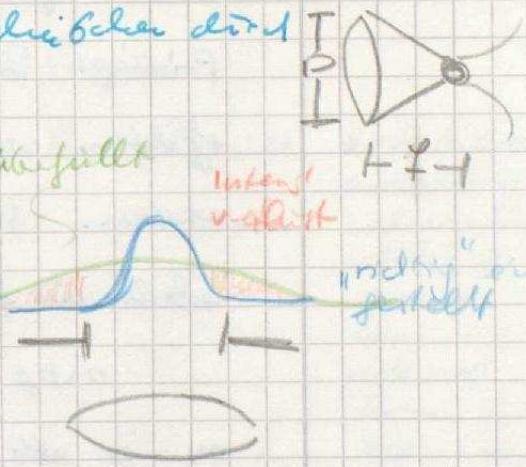
die Baulwelle optimal auf die

Linse fällt, sondern breiter als die Linse

ist. Es geht zwar Intensität verloren, da-

für ist die Intensität der entscheidenden Randstrahlen größer.

Strahl muss 2-3x so breit sein wie er opt. eingesetzt.



15.12.10

Zusätzlich muss man die thermische Bewegung berücksichtigen: Der Potentialtopf soll eine Tiefe von $\sim 10 \text{ \AA}$ aufweisen, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass er mit einem Atom

$$p \approx e^{-\frac{10 \text{ \AA}}{4 \text{ \AA}}} = e^{-10}, \text{ klein...}$$

Dazu kann man auf einem Laser bei 15 W , 514 nm der auf $n_s = 0.58$ fokussiert ist Glaskügelchen mit $a = 19 \mu\text{m}$ und $n_s = 1.45$ oder Polystyrol " $a = 14 \mu\text{m}$ " 1.54 Lagen.

Da $R \propto n_s^2 \left(\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \right)$ ist, ($n^2 = \epsilon_{\text{Teot}} / \epsilon_{\text{erg}}$) hat man besonders großen R für $n_s \approx n_c$. Ist $n_s \gg n_c$, so findet überhaupt keine Bruchung statt, also sollte man mit „reduz.“ rechnen.

• Fluësto optischer Deflektor

Prinzip: Beugung von Licht an periodischen Veränderungen, welche durch Schallwellen in Φ variiert werden. (\rightarrow Diffracto-Scans)

Schallwelle feste \rightarrow Dichtemodulation \Rightarrow Brechindens.

$$n(z, t) = n_0 + \Delta n \cdot \cos(\omega t - k z); \quad k = 2\pi/l$$

Δn ist abh. von Amplitude α der Schallwelle und der Materialeigenschaft ρ : „photoelastische Konst.“:

$$\Delta n = \rho \cdot \alpha.$$

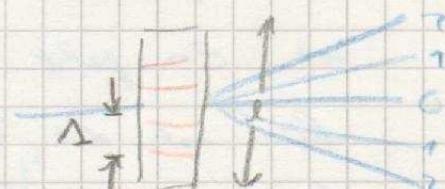
50 MHz
 $\approx 1000 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$

Länge $\approx 5 \text{ mm}$

Die Welle bildet ein Gitter an dem Beugung stattfindet.

- Raman - Naga - Regime:

kleines R ($R < 10 \text{ \AA}$)

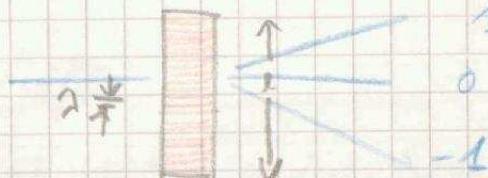


kleiner Winkel \rightarrow kleine Wechselzone zw. Opt. & Elkt.

- Bragg - Regime

$$R > 50 \text{ kHz}$$

größerer Winkel ($\theta_0 < 1^\circ$)



adere Beugungsst.
nur der 1. und -1.

Weich

Typische Werte:
Falle:
 SiO_2
 TiO_2

Für ADD wird nur der 1. Beugungsst. im Bragg-Regime verwendet: da 0. und -1. wird abgedeckt.

Durch Variation von R bzw. λ kann man den Winkel variieren, unter dem das den 1. Beugungsmaximum trifft. Durch Variation von d kann man einstellen, wie tief die jew. FSR fallen sind.

Die Methode dient also dazu, den Strahl schnell ablenken zu können. Damit kann man von mehreren Stellen nacheinander springen und so im Time-Sharing - Modus mehrere (N) Fälle aufbauen. Es besteht zwischen zwei

Winkeln eine gew. Zeit $T_{0/N}$ über die Frequenzen austauschen. Um in dieser Zeit ein Teilchen nicht zu verlieren muss darf es nicht zu weit wandern. Die Wanderung kann man durch Diffusion abschätzen:

$$\Delta r^2 \approx D \cdot t.$$

Das Teilchen soll nat. die Strahlstelle w_0 nicht verlassen, also $\Delta r^2 < w_0^2$:

$$T_{0/N} = t < w_0^2 / D_a$$

Art Winkel-
wandschaltung
mehrere Winkel - Pa-
trometer
kann aus
vielen best.
Formen w-
egen und
Eigene Teller
gleich tragen

Anzahl
der
Winkel

$$\Rightarrow N \leq \frac{w_0^2}{D_a \cdot t_B}$$

Entropische Kräfte

Entropie: Anzahl über Reversibilität ($\Delta S = 0$) ; i.e. $\delta F \Delta S \geq 0$.

12. 1. 2010

Entropie + Umordnung! Harte Kugeln können nicht Entropieentzerrung cristallisieren. Petr. Freie Energie

$$F = U - TS = -T \cdot S \quad \text{da } U=0 \text{ für HK Pot.}$$

Bei spontaner Kristallisation ist $F_{\text{kr}} < F_{\text{fl}}$, damit also $S_{\text{kr}} > S_{\text{fl}}$. Der gebildete Kristall hat also eine höhere Entropie.

Vgl. starrer System: $(L - \mathcal{F} - P)$

Im Kristall rücken die Teilchen näher aneinander - größeres U für Kristall. Hier ist $S_{\text{kr}} < S_{\text{fl}}$.

Bei HK unterscheidet zw. versch. Arten der Entropie:

(a) Konfigurationsentropie S^{K}

Zahl der Möglichkeiten, die Teilchenmittelpunkte zu anordnen.

Offener $S_{\text{kr}} < S_{\text{fl}}$ weil Teilchen im Kristall einen festen Platz haben.

(b) Entropie des freien Volumens S^V

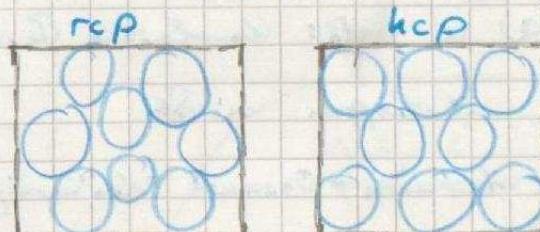
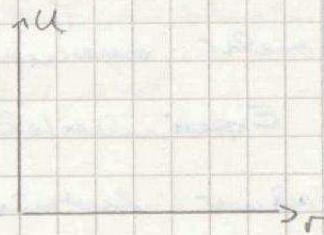
Hält man alle Teilchen bis auf eines kann man nur ΔV für diesen unterdrücken, welches Volumen es ab betrachten kann.

Vergleiche bspw. rcp, hcp:

Die gleiche Anzahl von Teilchen im gleichen Volumen zeigt,

dass im hcp die Teilchen $\phi = 0,64$ und ein gewisser freier Volumen lassen, bei rcp nicht.

Damit ist also $S_{\text{hcp}}^V > S_{\text{rcp}}^V$.



rcp:
Random
close
Packing

Simulationen zeigen, dass für $\phi \geq 0,494$ spontane Kristallisation stattfindet.

12.1. in

Untermauerwirke kommt man zu von flüssig ($\phi \in [0, 0,494]$) zu kristallförmig, dann (für größeres ϕ) kommt man ins Glas. Die Fäden würden fern (es ist ungekennzeichnet) in ein Kristallgitter gehen, können dies aber nicht, weil sie aufgrund der Molekulardichte nicht mehr aneinander vorbeilaufen können.

Experimentell ist der Wert $\phi = 0,494$ sehr schwer erreichbar, weil die Kolloidteilchen verschieden groß sind, was Kristallisation verhindert etc.

Quantitative Behr. entz. Kr.

Betr. System an Wand mit großen (Rad. R) und kleinen (Rad. r) harten Kugeln.

Kleine Teil.
Jew.:
depletion
kraft

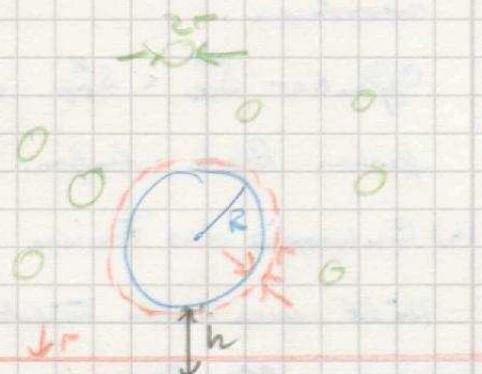
Wir wollen die Freie Energie abh. von h bestimmen.

(a) h groß: Adsorptions- oder osmatische -Wirkung

(b) h groß: Unberührte Bereiche von großer Kugel / Wand überschappen nicht

Fukuda - Oosawa - Wirkung: Betr. kleine Teilchen als idealer Gas - gerechtfertigt für kleine Teilendichten. Dann ist

$$F = -T \cdot S = -N k T \ln V_0 ,$$



(weich)

wobei V_0 das für die Mittelpunkte der kleinen Teilchen mögliche Volumen ist.

(b) h klein

Ein best. Bereich ΔV ist doppelt verboten. Dieser ist an einer anderen Stelle nicht verboten und damit zusätzlich als freies Volumen nutzbar: $F = -NkT \ln(V_0 + \Delta V)$. Damit:

$$\Delta F = -NkT \ln((V_0 + \Delta V)/V_0) = -NkT \ln(1 + \frac{\Delta V}{V_0}).$$

Die große Kugel erfährt eine Kraft auf die Wand! Obwohl alle beteiligten Kräfte reziprok sind.

Alternatives Modell: (kinematisches)

Man kann sagen, dass wenn die große Kugel nahe an der Wand ist, passen keine kleinen Kugeln zwischen sie und Wand. Alle auf die große Kugel eingeschlossenen Stoße ragen so Richtung Wand. Problem: Mit diesem Modell kann man keine Reziprozitäten asep. Kräfte ableiten.

Für $\Delta V \ll V_0$ ist

$$\Delta F \approx -NkT \Delta V/V_0 = -\frac{N}{V_0} kT \cdot \ln(\Delta V)$$

d.h. $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \dots$.

Das Kugelsegment

$$\text{ist } \Delta V(x) = \frac{1}{3}\pi x^2 (3R-x) \text{ wobei } x = 2r - h.$$

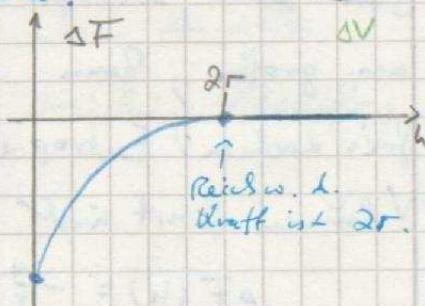
Eigenschaften:

- monoton attraktiv
- Reichweite $2r$
- $F \propto N/V = n$ (Teilkundichte)



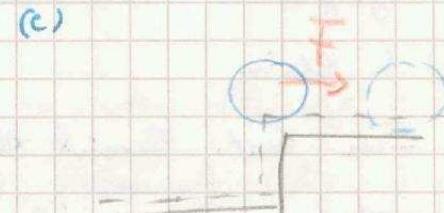
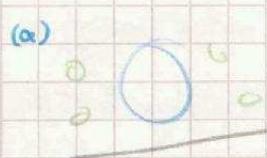
12. 1. 101

hier war die große Kugel die Wand an -40° - galt die Rechnung, weil dann der kleine Kugel unbalance Bereich insofern doppelt verboten ist ab außerhalb der Wand keine kleinen Teilchen mehr dürfen.



F : Fr. En.
 F : Kraft

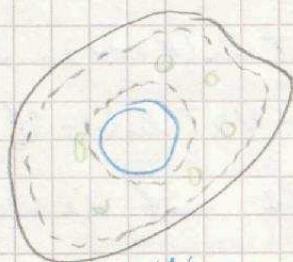
Weitere Situationen:



F. Bader,
R. Ottaviani
PPG 90
RPL 68
3801
(b93)

19. 1. '11

(d) Vesikel



Tilgen sehr sotlich, wo d.
durchmesser der Kugeln der die
Tilgen O zu besten entspricht.

Laterale Kraft: Überlapp an
Kante kleine

Kleine Tilgen und anders

Die kleinen Tilgen seien nicht mehr kugelig,
sondern Stöbchen förmig.

Zum Vergl.: Rund

$$\Delta F = \Delta F(h) = -6kT \phi_s \frac{R}{\sigma} \pi \mu (1 - \frac{h}{\sigma})^2 \quad \sigma = 2r$$

mit $\phi_s = N \frac{4}{3} \pi r^3 / V$. Für bspw. $N/r = 5$

soll $\Delta F(h=0) = -3kT$. Damit $\phi_s \approx 20\%$

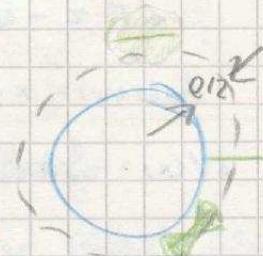
Jetzt Stöbchen der Länge l :

Sind deren Schwerpunkte näher als $l/2$
an großen, dann er wird nicht mehr
frei drehen: Entropie sinkt, ΔF steigt.
Angelehnt.

Volumen führt nicht zu entropischer Kraft mit Pot.

$$\Delta F(h) = -\frac{g}{3} kT \phi_r \frac{l}{D} \frac{R}{D} (1 - \frac{h}{l})^3$$

Möchte nun für $l/D = 20$, $R/l = 2$ wieder $\Delta F(h=0) = -3kT$, so
ist $\phi_r \approx 0,56\%$.



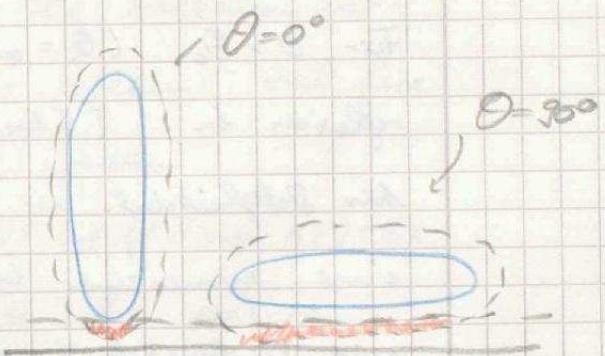
Die Welle des ω ist also effektiver.

Wichtig ist, dass das Entropieargument primär von der Länge L , abweich von Drehen. D abhängt, da θ -
Kettenbrücke hängt jetzt stark von D ab.

19.1.11

Große Ketten und anders

Sind die großen Ketten länglich,
so wirkt ein Drehmoment,
das dafür sorgt, dass die
Ketten sich eher legen ($\theta=90^\circ$)
als stellen ($\theta=0^\circ$).

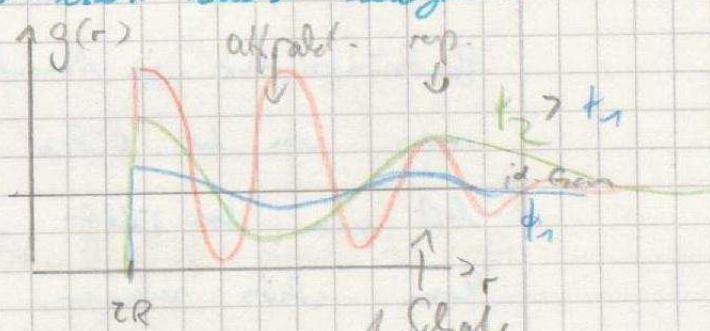


Sind die Ketten relativ
kurz, können sie auf 60° ($\theta=45^\circ$) noch gewisse
Fr. Energien haben.

Große Dichte - Keine A.O.-Näherung mehr

Die Schwingung ist analogisch nicht mehr möglich.

Es kommt zu abstoßenden Kräften,
weil sich wieder zwei große
Ketten schließen würden, die
für best. Abstände günstig sind,



Wäre möglich einzulagern, für best. andere da mehr.
So kommt es für versch. r zu Anziehungskräften,
woraus man in $g(r)$ sieht.

Experimentelle best. entrop. Kräfte

(1) Video mikroskopie

Teilchen in 1D Opt. Falle, Grenzung der Pos. liefert

$$p(z) \propto \exp\left(-\frac{\Delta F(z)}{kT}\right), \text{ mit } -\Delta F \text{ berechnen.}$$

(2) Total internal reflection microscopy (TIRFM)

Für $\theta > \theta_c$ ($\theta_c = \arcsin n$) tritt total-reflection in. [Glas: $\theta_c \approx 61^\circ$]

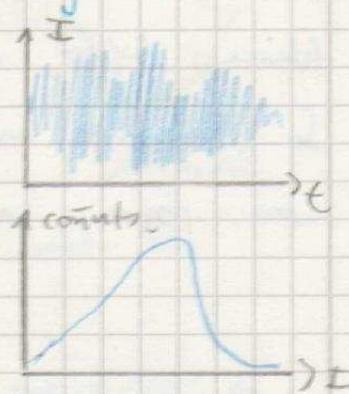
Aus Stetigkeitbed. der Koeffiz. folgt

eine evanescente Welle mit $I_e(z) \propto \exp(-z/\beta)$
mit Bindungslänge $\beta = \text{Re}((4\pi i)^{1/2} \sin^2 \theta - 1)^{1/2}$.

Ein Volumenelement im Abt. z von der Oberfläche mit
Brechungsindex n' streut die evanescente Welle;
das resultiert letzt dann $I(z) \propto I_e(z)$.

Problematisch ist, dass $\beta \ll a$ ist: Die evanescente
Welle fällt also auf der Dimension a (Teilchen)
stark ab. Um $I(z)$ experimentell zu
verstärken, verwendet man Magnesiumfluorid, der einen
Brechungsindex wie Wasser hat. Diese Stofft Ebenen
man von der Oberfläche weit entfernen. Auf diese
legt man das Teilchen, füllt mit Wasser auf und
kann z.B. messen. Der Zsg. wird sehr
gut verstärkt.

Durch Brown'sche Bew. geht man $I(z)$ über
die Zeit. Man erhält ein Histogramm
 $n(I)$ und kann dies in eine Wahrscheinlichkeits-
wahrscheinlichkeit $P(z)$ überführen von
 $P(z)dz = n(I)dI \rightarrow P(z) = n(I) \cdot dI/dz$.



Weiß

Im chemischen Gleichgewicht erreichen wir eine Verteilung $P(z) = P_0 \exp(-\phi(z)/kT)$ im Potential ϕ , da mit insgesamt

26.1.11

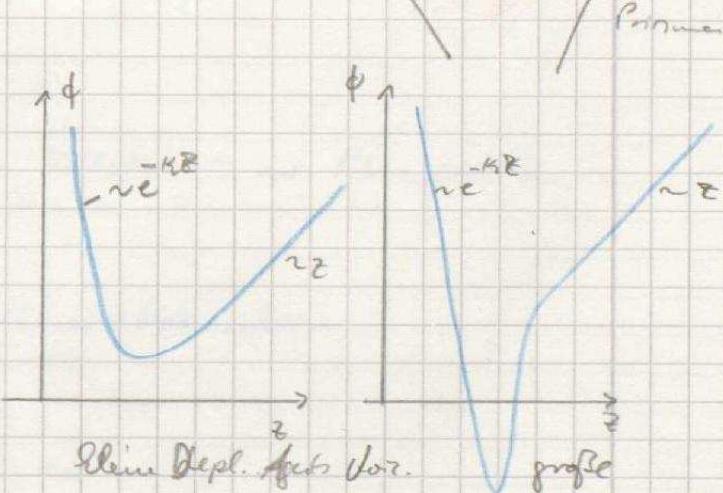
$$\phi(z) = -\ln(u(I) \cdot I(z)) + \ln(-P_0^z).$$

Für weit entfernte z (also dort wo nur das Peilende mit selten antrifft ist), ist die Boltzmannverteilung $P_0 \exp(-\phi/kT)$ nicht mehr gegeben, weil diese z -Werte nicht oft genug „besucht“ werden.

Durch aufstellen einer typischen WW-Pot. $\phi = \epsilon \exp(-\chi z) + Gx$ kann man die effektive Schwankung sehr präzise ($\sim 5fN - 1000$ mal genauer als Raster-Kraft-Mikroskopie) bestimmen.

(a) Kugel-Wand-WW

Die kleinen Teilchen sind Polymeren. Das Potenzial muss so gewählt werden, dass der Schwellenwert bei dem das Lösungsmittels liegt damit sie nicht streuen.



Für große Konzentrationen an Repletion Agents sieht man eine starke AO-Potenzial: Der „Peak“ nach unten.

Theorie der Phasenübergänge in 2D

3D

Übergang Fröhlig. → Feststoff ist Phasenübergang I. Ordnung: 26. 1. für

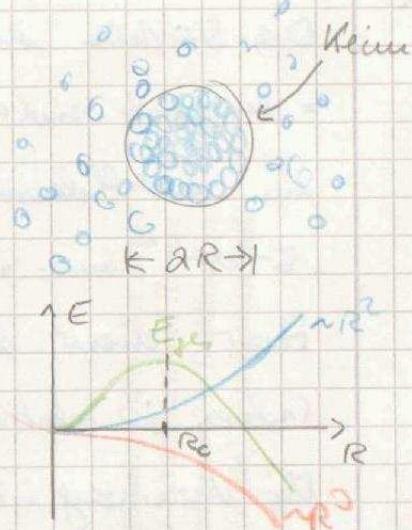
Dichte ändert sich zufällig. Es kommt zu spontanem
Wachstum von Kristallisationsseimen.

Die Energie des Keims besteht aus
Oberflächen- (AR^2) und Volumen-
energie ($-BR^3$):

$$E(R) = +AR^2 - BR^3$$

Die Energie ist maximal für $R=R_c$,
für $R > R_c$ geht die Energie gegen $-\infty$.

Ist man also etwas über die Schwellle
 R_c drüber, geht die Kristallisation sehr schnell
weiter. Dies ist typisch für Pü. 1. Ordnung.



2D

Betrachte jetzt Monolagen von Teilchen - da Pü wird 2.
Ordnung.

In Realität: Graphen, Halbleitertechnologie

Unterschied zu 3D:



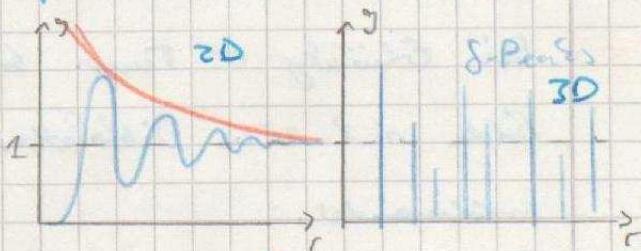
Nächste Nachbarn: 6 vs 12

Wenn man Fedkräfte zwischen den Teilchen an, so hat man in 2D insgesamt weniger Rückstellkräfte: Das System ist weicher - empfindlicher auf thermische Fluktuationen.

$\Rightarrow g(r)$ erfüllt in 2D; man

spürt von geringerer Weichheit
nichts im 2D-Fall. Im 3D

ist die Weichheit willkürlich: Lauter S-Peaks.



→ Beschreibung mit WTH NY-Theorie: Entstehung topologischer Effekte bei Übergängen.

26.1.11

Uorderlich
T hörten
it alpenic
N elson
Y öring

Ein Defekt vorwärts ein Gitter - auch in größerer Entfernung in der Störkette ist dies noch zu beweisen.

Die Störkette erhöhen so die Energie des Kristalls (Kristall = energetisch niedrigster Zustand). Eine Störung ist topo.

ein Kristall besitzt nicht 5 bzw. 7 statt 6 Nachbarn:

• 5-er - "Gew.-7er-Dissertation". Ein

Paar dieser Dislocations können einander schnell (oder in relativ naher Nähe) ausgleichen:

Die Vereinigung ist mehr lokal: also „Dislocationspair“ bzw. „Dislocation“.

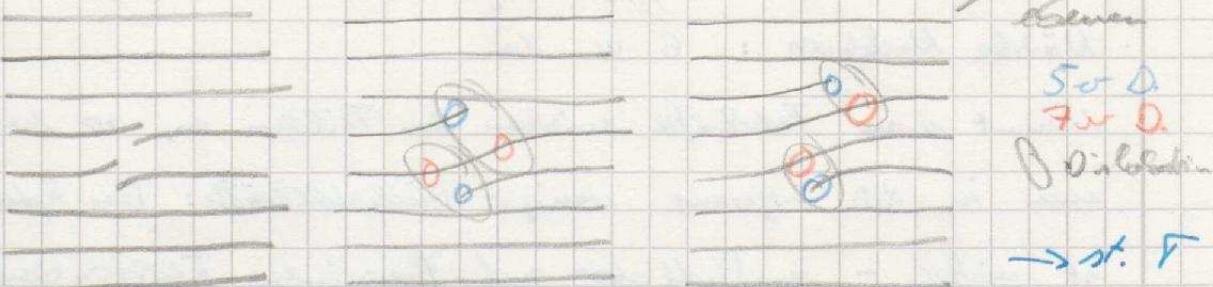
2.2.11

Die Vereinigungsenergie einer Dislocation ist größer als die einer Dislocation.

Um Vereinigung ~~zu~~ einer Dislocation zu quantifizieren, v.v.

Bürgersvektor $b(z)$: Von \mathfrak{z} aus läuft man horizontal längs in Gitterabst. des nächstgr. Gitters in jede Kristallrichtung und nimmt \mathfrak{z} . Die Differenz der Anfangs- und Endpunkte ist $a \cdot b$ mit Gitterabst. d. nächstgr. Gitters a .

Profil für
Kristall:
 $b=0$

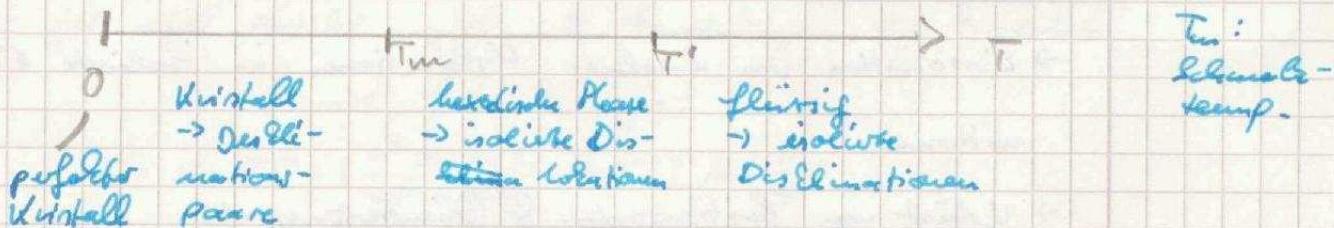


Bei Erhöhung der Temp. treten Kristallklümpchen auf. Es bilden sich zwei Dislocation-Paare, diese diffundieren dann auseinander.

Die Erhöhung von „Halbebenen“ ($\dots \overline{} \dots$) bringt mit

sich, dass man bei einem Übergang von einer Disklination nicht wieder an der Ausgangsstelle kommt. Ebenso geht die Translationsinvarianz im Bild verloren, obwohl die Gitterketten nicht besonder verrenkt sind.

2.2. 41



o Kristall:

- Disklinationspaare mit entgegengesetzter Bürge verformen
- sehr geringer Energieaufwand
- Keine Störung in Translationsymmetrie

o festliche Kette

- isolierte Dislokation
- Verlust der Translationssymmetrie
- Orientierungswinkel bleibt erhalten

Orientationskombinationsfunktion g_6 :

$$g_6(\Sigma_1 - \Sigma_2) = \frac{1}{N} \langle \exp[i6[\Theta(\Sigma_1) - \Theta(\Sigma_2)]] \rangle$$

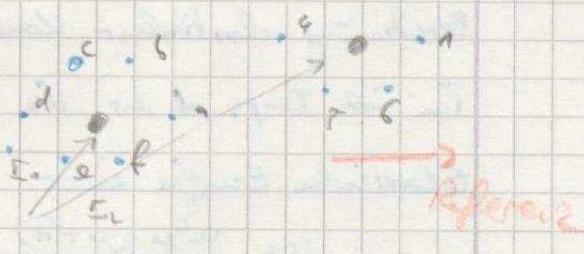
wobei $\langle \cdot \rangle$ die Mittelung über mögliche nachbarn ist.

$\Theta(\Sigma)$: Bindungswinkel des Teilchens bei Σ zu seinem nächsten Nachbarn - Winkel bzgl. beliebiger Referenzlinie.

g_6 gibt dann an, über welche Art. Bindungswinkel vorliegen sind.

Bsp. (rechts):

$$g_6(\Sigma_1 - \Sigma_2) = \frac{1}{N} [\exp(i6(0-0)) + \exp(i6(0-\pi/3)) + \exp(i6(0-2\pi/3)) + \dots + \exp(i6(\pi/3-0)) + \dots] = \frac{1}{N} \cdot N = 1$$



da $\exp(\cdot) = 1$ das Argument reals ist $\Rightarrow T$ (w.g. 6...).

2. d. 11
Betr. Realteil von $g(r)$, dann

- $\Im g = 1$ für perf. Krist.
- $\Im g < 1$ wenn keine perfekte Orientierungspl. vorliegt.

• Flüssige Phasen

- Dissoziation von einzelnen Dissoziationen in isolierte Dissoziationen
- Verlust von Positionsordn. & Orientierungsordn.

Kristall	hex. Ph.	flüss. Ph.
$\Re g(r)$	r^2 gleichgew. $\hat{e}^{-r/2}$ (unabh.)	$\hat{e}^{-r/2}$
$\Im g(r)$	wurst	$\hat{e}^{-r/2}$

Experimentelle best. von Dissoziationen & Disklinationen

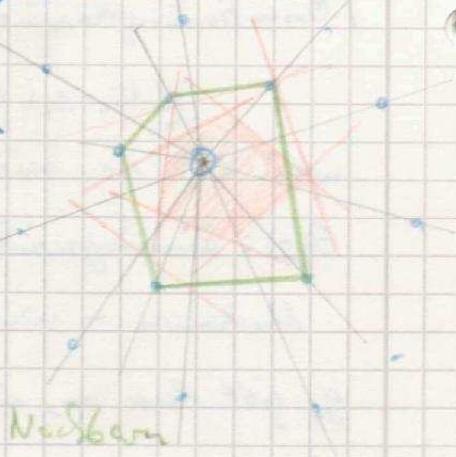
→ betr. Koordinationszahl (anz. nächster Nachbarn)

Betr. eine Voronoi-Zelle: Punktmenge $H_i \subseteq \mathbb{R}^3$, deren Punkte näher an Teilchen i liegen als an jedem beliebigen anderen Teilchen. ($\hat{=}$ Wigner-Seitz-Zelle)

Konstruktion wird bis zu Verbindungs-

linien. Die Punkte, durch Kanten \rightarrow die

Kanten von H_i darstellen, sind nächste Nachbarn.



Berechnung elastischer Konstanten aus T_m

T_m ist Temp. ab wo die Dissoziationspaare dissoziieren.

Elastische Energie einer (isolirg.) Dissoziation:

$$U = \frac{\alpha_0^2 \mu (\mu + \lambda)}{4\pi (2\mu + \lambda)} \ln\left(\frac{\lambda}{\alpha_0}\right),$$

α_0 : Elastiz., λ : Fl. d. Syst., μ : Anziehungs- einer Dissoziation

Phys Rev
Lett 77
2527
(1996)

pr. 2: Lamee - Koeff.: Hängen mit E-Koeff. und

Poissonszahl ν zusammen (in 2D: $E = \frac{\nu \mu (2\nu + 1)}{2\nu + 3}$, $\nu = \frac{1}{2\nu + 3}$).

Entropie einer Dislokation:

$$S = k \cdot \ln\left(\frac{A}{a_0^2}\right);$$

A/a_0^2 gibt Zahl parallel mögl. Kombinationen der Dislokation an.

Damit freie Enthalpie:

$$F = U - TS = \left(\frac{a^2 \mu (\nu + 1)}{4\pi (2\nu + 3)} - kT \right) \ln\left(\frac{A}{a_0^2}\right).$$

Für $T < T_m$: keine isol. Dislok.: $F \rightarrow 0$.

Für $T > T_m$: spontane Entstehung von Dislok.: $F \neq 0$

Damit also für $T = T_m$: $F = 0$.

Damit:

$$T_m = \frac{a^2 \mu (\nu + 1)}{4\pi (2\nu + 3)} = \frac{a^2}{4\pi} \frac{1}{\nu} E = \frac{a^2}{16\pi} \bar{E}$$

Dies ist also der diskrete Zshg. von T_m und den elastischen Konstanten. Der Schmelzpunkt ist also

$$E = \frac{16\pi}{a^2} \ln T_m$$

Interessanterweise ist also am Schmelzpunkt (der so gp. in gp. algebraisch zufällt) das E-Koeff. für alle Sgrt. gleich!

2.2. 41

σ_{xx} : tangential Spannung

ε_{xx} : Ddn.

σ_{yy} : Querspannung

$$E = \sigma_{xx} / \varepsilon_{xx}$$

$$\nu = - \sigma_{xy} / \varepsilon_{xx}$$

hüttische Casimir Kräfte

- QED Casimir:

Metallplatten sind Parabol. für EM-Wellen der Quantenfluktuationen

→ Zustandsdichte innen kleiner als außen Dichte $\propto E$ da

jeder Zust. die Vakuumenergie $\text{two}(\omega/k) = \text{two}(k)/\omega$ hat.

- STICKTION: (Static Friction) Bei Kontaktierung werden ihrer Bauteile treten C.Kr. auf die Lgew. entstehen, das sich zähmend drehen. Lösung: rep. Kr. von $\mu \geq \epsilon$ für alle ℓ Frequenzen $\omega_{\ell} k \ll 1 \rightarrow$ Metamaterialien.

- hüttsche Casimir Kräfte

- Biäre Fl.: Bei hohen Temp. völlig gequält, T_c

bei $T \leq T_c$: α -Plaus-Sgt.

- Casimir: Fluktuationen jetzt Distanz:

$$F(z, T) = 4 \frac{k T_c}{z^3} \partial(\beta/3), \quad \beta = \beta_0 \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right)^{-1}$$

Wegen Parabol. werden jetzt nicht Oberfl. von Platten etc.

gestellt: Anziehend für eine dr. Fl. dr. Biären sich. (*)

- Materialeigenschaften gehen mit in T_c ein

- Für $T > T_c$ kann man das Ising Modell verwenden:

Hier ist $\bar{\epsilon} = 0$ also kann man $\mathbb{E} \text{ Spin } \uparrow = \text{Fl. I.}, \beta = 2$.

Verhalten von β kann mit MC Simulationen von Ising best. werden.

- Kettung:

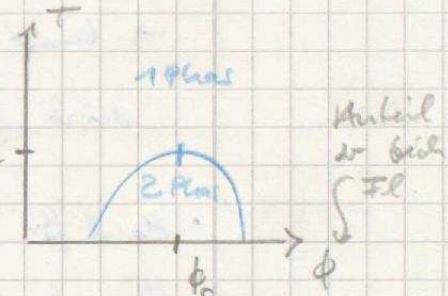
TIRM mit Kugel-Wand

$$F(z, T) =$$

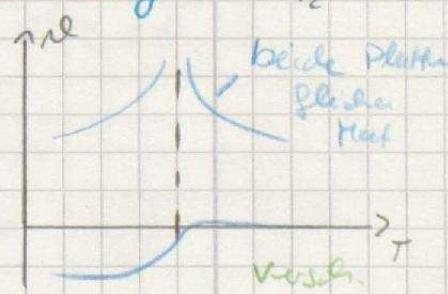
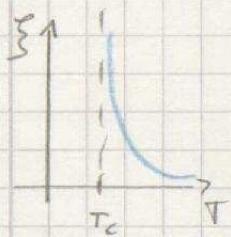
$$\frac{\phi}{kT} = \frac{R}{z} \partial(\beta/3)$$

Für $T \gg T_c$ ist $\phi \propto \exp(-kz) + \text{unzg.}$ Für $T \rightarrow T_c$ ($T > T_c$) kommt ein attr. Teil dazu.

Für unzg. (in Bereich von $\exp(-kz)$ noch stochast. ist)



I: Korrelationslänge
d: Skalenfaktor
→ universell



liefert $\xi = \xi(T)$ — Verlauf stimmt mit „Theorie“ aus
Isig überein.

- Kugel-Kugel: WW zw. kolloidalen Tüpfen

→ Cesair erklärt Verkürzung

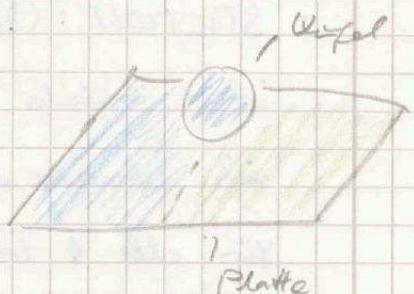
→ Punkte Temp' abhängt.

- Platten-Kugel

Platten in versch. Größen aus versch. Stoff.

wundern → Visk.-Anziehungen / Abstoßungen.

→ damit möglich: Ordnung der Teilchen in kurzer
durch „gezückte“ Platte.



- Model für kleine Verdichtungen:

Je nach WW zw. Platte - Platte bilden sich versch.
Biomorphologien der Oberfl.:

- Frank-von-der-Straße: FFF - Platte - Platte stat.: homogen
Schicht, flach.

- Insel: Tröpfchenförmig auf Platte. ($S_{\text{eff}} \cdot g_{\text{Plat}} \ll S_{\text{eff}} \cdot g_{\text{Plat}}$)
Kommt hauptsächl. vor durch Kombination von Cesair,
res. Tüpfen (Platt.) und Platte (Seff.).

(*) Platte - Platte symmetr.: Attraktion | (syn: beide hydrophil an
hydrophob
- antikörper: Abstoß. | für Bindung Wasser / Öl.

Dynamische Eigenschaften

27.4.2011

reicher Materie

Langevin-Theorie der Brownischen Bew.

Betr. Diffusion in isotropem, ~~und homogenem~~ Med.

Dichteschwankungen führen zu einem Teilchenstrom:

$$\dot{\mathbf{j}}_d(\mathbf{r}, t) = -D \nabla g(\mathbf{r}, t)$$

Dieser Diffusionsstrom gliedert die Dichtefeld. aus.

Teilchen bleiben erhalten: Kont'gl.:

$$\partial_t g(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \dot{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t) = 0.$$

Oben eingesetzt folgt die Diffusionsgleichung

$$\partial_t g(\mathbf{r}, t) = D \Delta g(\mathbf{r}, t).$$

Für ein unendl. ergod. Med. mit Aufgabed.

$$g(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) \text{ ist lös. } g(\mathbf{r}, t) = (4\pi D t)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2}{4Dt}}$$

Für jedes t hat man eine Gauß-Werteilung. Diese lös.

ist eine Greenfunktion. \mathcal{G} verbreitert sich mit
der Zeit \propto Diffusionsdispersion. Der mittlere Verhältns.
MSD ist $\langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \rangle = \int d^3 r (r - r_0)^2 g(\mathbf{r}, t) = 6Dt \propto t$.

Für sel. Dimension d ist MSD = $2dDt$.

Zns. ext. Kraft induziert einen Feldstrom

$$\mathbf{j}_F = \underline{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{g}$$

mit der mittleren Ortsdistanz $\underline{\mathbf{v}}$. Dies überlagert die Dispersion \rightarrow Superposition. $\underline{\mathbf{v}}$ bringt über Beweg-
lichkeit \mathbf{F} mit \mathbf{F} zusammen: $\underline{\mathbf{v}} = \mu \cdot \mathbf{E}$.

Für eine gedämpfte Bew. $\dot{v}_x + \mu v_x = F$ mit Dämpf. μ

27.4.2011 ist μ bspw. im stationären Fall ($\ddot{v} = 0$): $\mu = \frac{F}{m v_x}$

Für Stokesche Rückw. ist bspw. $F = 6\pi\eta a v$, also $\mu = 1/6\pi\eta a$,

In Gleichgewicht folgt die Stokes - Einstein - Ges.:

Es soll (\rightarrow Gleichgew.) $\dot{v} = j_d + j_F = 0$; damit

$$-D \nabla g + \mu F g_{eq} = 0.$$

Nach Boltzmann muss nun $g_{eq}(r) = e^{-\beta U(r)}/\Sigma$; da -
mit folgt das Fluktuations - Dissipations - Theorem

$$\mu = \beta D$$

Die diss. Antwort off. (\neq) auf eine ext. Störung (F) reicht über μ im direkten Zug mit einer Dissipationsgröße (D). Grundsätzlich unterscheidet man zwei Arten der μ .

Interpretation: Für D und μ sind beide male der selbe Effekt verständig; Nachast. No. Röpke dr. Lösungsmittelteilchen sorgen für Brownische Bew. damit D aderseits förmen sie das Teilchen bei Bew., damit μ .

Eine alternative Beschreibung stößt man, wenn man in die Kontinuitätsgleichung $\partial_t g + \nabla(j_d + j_F) = 0$ alles einsetzt ist die Smoluchowski-Gleichung:

$$\partial_t g = D \nabla(\nabla + \beta F)g.$$

Statt eines Ensembles an Teilchen (g) wollen wir eine Einzeltrajektorie beobachten; das explizit Zufallsgr. betrachten, die zw. Teilchen & Lösungen. seien:

- (1) deterministischer Anteil (bspw. Rückw. $-\mu v_x$)
- (2) von v unabh. Zufallskraft $f(t)$ (\rightarrow bedr. auf. Größe)

(3) Hydrodynamik stetig]

Zusammengesetzt folgt die Langevin-Gleichung

$$\dot{m}v + m\gamma v = f(t)$$

Eigenschaften von f :

27.4.2011
Greensfunk.

$$G(t-t') = \frac{\delta f(t)}{\delta f(t')} e^{-\beta t'}$$

(1) stationärer gaußscher Prozess da Einzel Werte statistisch unabh.

$$\langle f(t) \rangle = 0$$

$$\langle f(t) \cdot f(t+\tau) \rangle = 2m\gamma kT S(\tau)$$

→ weißes Rauschen (in FT(f) alle Freq. vertreten)

Der Vorfaktor der S -Funktion kommt aus dem Boltzmannver-

$$\text{teilungssatz: } \langle \bar{E}_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_{\text{eq}} = \frac{1}{2} kT \Rightarrow \langle v^2 \rangle_{\text{eq}} = \frac{kT}{m}$$

Best. $\langle v^2 \rangle$ mit exp. Lösung für v : $v = \sqrt{\int dt' f(t') e^{-\beta(t-t')}}$, dann

die $\langle \cdot \rangle$ nach „einem“ zielan (Lösung: $\langle \cdot \rangle$ entstellt über Ensemble! dann darf es deshalb in die Integrale ziehen.) und $\langle f(t) f(t') \rangle = C \cdot S(t-t')$ annehmen:

$$\frac{C}{2\pi m^2} (1 - e^{-2\beta t}) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{C}{2\pi m^2} = \frac{kT}{m} \Rightarrow C = 2\pi m k T$$

Eigenschaften von $v(t)$:

$$(1) VACF: \langle v(t) v(0) \rangle = \langle v \rangle_{\text{eq}} e^{-\beta t} = \frac{kT}{m} e^{-\beta t}$$

(2) Zwei Raumrichtungen sind völlig unkorreliert: $\langle v_x(t) v_y(0) \rangle = 0$, atP.

(3) mittleres Verdrängungsquadrat MSD

$$\Delta x(t) = x(t) - x(0) = \int_0^t v(t') dt'$$

$$\begin{aligned} \langle \Delta x^2(t) \rangle &= \langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle v(t') v(t'') \rangle \\ &= 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle v(t') v(t'') \rangle \stackrel{t''=t-t'}{=} 2 \int_0^t dt' \int_{t'}^t \langle v(z) v(0) \rangle dz \\ &= 2 \int_0^t dz (t-z) \langle v(z) v(0) \rangle = \\ &= 2 \int_0^t dz (t-z) \langle v(t) v(0) \rangle \end{aligned}$$

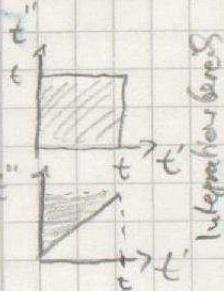
$$(4) Für $t \rightarrow \infty$: $\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt \Rightarrow D = \int_0^\infty dz \langle v(0) v(z) \rangle$$$

$$\text{Setze } \langle v(z) v(0) \rangle = \text{ein} \Rightarrow D = \frac{kT}{m\gamma}$$

4.5.2011

anders Modell: Fortiges Rauschen
 $\langle f(t) f(t+\tau) \rangle \propto \exp(-\tau/T)$
mit Korrelationszeit T .

Diffusion ist nur in 3D definiert!
 $t \rightarrow \infty$ möglj.



$$(5) \text{ Allg. f\"ur } \langle ax^2(t) \rangle = \frac{2\pi t}{m} \int_0^t dz (t-z) e^{-\gamma z} = \frac{2\pi t}{m\gamma^2} (-\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma} e^{-\gamma t})$$

$$\rightarrow \text{Kraufall } \gamma t \gg 1: \langle ax^2 \rangle \approx \frac{2\pi t}{m\gamma} t \quad (\text{diffusiv})$$

$$\rightarrow \text{Fr. } \gamma t \ll 1: \bar{e}^{-\gamma t} \approx 1 - \gamma t + (\gamma t)^2 / 2 \langle ax^2 \rangle = \frac{\hbar t}{m\gamma} t^2 = \langle ux^2 \rangle t^2 \quad (\text{ballistisch})$$

exp. Bestät.
west 2010

Experimentelle Best. von D

- $a > \lambda$: Optisch auflösbar.

$$x(t) \text{ messen}, \langle ax^2 \rangle = 20t$$

11.5.11

- $a \ll \lambda$ (bspw. Proteine, DNA-Fragm.):

(1) Dynamische Lichtstreuung



Vgl. Statik: Licht mit k_{in} wird zu k_{sc} gestreut. Elast:

$$\|k_{in}\| = \|k_{sc}\|. \text{ Damit Streukoeff. } g = k_{sc} - k_{in} \Rightarrow \vec{k}g = \frac{q\pi}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})$$

Gestr. Intens. $I(q) \propto S(q)$ [Streufaktor] $S(q) = 1 + n \int e^{iq \cdot r} g(r) dr$
mit Paarkorrelat. g .

In Dynamik: Streufaktor ist zeitabh.: $S = S(q, t)$.

FT von S liefert jetzt Van Hove Korrelationsfkt. B :

$$G(\Sigma, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta([\Sigma_i(t) - r_i(0)] - \Sigma);$$

Durch δ liefern genau die Teilchen i einen Beitrag, die in der Zeit t um den Vektor Σ gefahren sind.

\rightarrow Dies motiviert, dass wir nun gesondert mit Korr. fkt. beschäftigen.

F Zeithorrelationsfunktionen

- Zeitauskorrelation: Signal $A(t)$ gegeben (statistisch)

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt'$$

i.A. ist $A(t) \neq A(t+\tau)$. Für sehr kleine τ ist das gegen

$A(t) \approx A(t+\tau)$ da $A'(t)$ nullisch ist. Korrelation durch

$$c_{AA}(\tau) = \langle A(t) \cdot A(t+\tau) \rangle$$

$$\text{grundsätzlich: } c_{AA}(\tau \rightarrow 0) = \langle A^2(t) \rangle, c_{AA}(\tau \rightarrow \infty) = \langle A(t) \rangle^2.$$

[↑] Sign. sind völlig unkorreliert

Bspw. bei Kaverno-Prozessen: C_{AA} füllt exponentiell ab.

Experimentelle Bestimmung:

Schmalbandiger (nur ein) Laser

Laser schwenkt auf Probe fo-
kussiert (\rightarrow Strahlen treten mit
flachem Bündel auf, damit k_{in}

niöpf. gut definiert ist). Probe nicht in Bad mit
gleichen Bedingungen (\rightarrow Streutrag verringt).

Detektor auf Schwenklinne hinter Gitterbrems. Linse
und Monomode-Faser (\rightarrow Faser so dünn, dass
nur eine Kugel darin Platz hat) (\rightarrow Nur Licht
aus dem Inneren des Strahlbündels kommt in
Faser. Wicht die Blende. Sorgt für wohldif.

k_{sc}).

Zug mit D:

$$\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle / \langle I(t) \rangle^2 = 1 + \exp(-2\pi^2 D_0 \tau)$$

$$f = k_{sc} - k_{in}$$

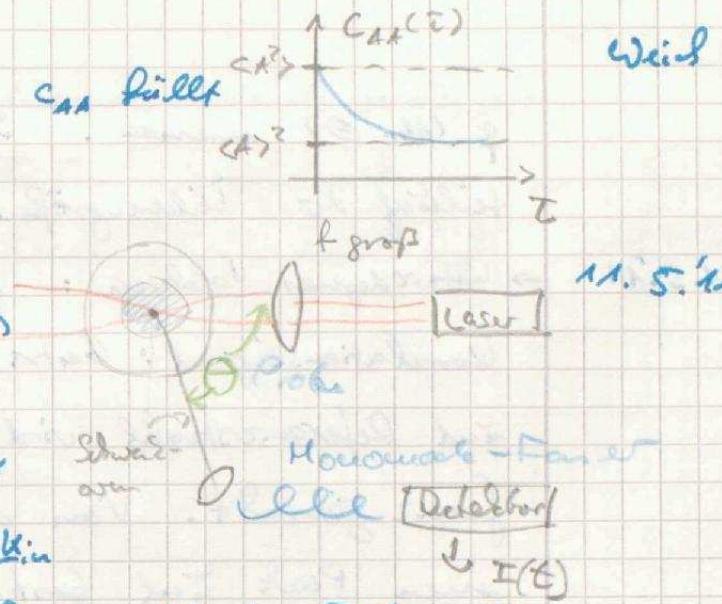
\rightarrow Da über $D = kT / 6\pi\eta d$ gem. Rad. d ist typischerweise
gerichtet (1-2%) größer als der geom. Rad. a.

Hier müsst hier nämlich den hydrodyn. Rad. :

In röhrenförmigen laufen weiße lege Lösungsmittel
am Kolloid.

\rightarrow Die Kugelf. zerfällt mit $\tau_D \sim 1/8\pi^2 D_0$. Kann man
ein treffen die eff. zell. Auflösung eff. nicht bel.
klein machen, so kann man f entgr. Klein
wählen und bekommt größeres - messbares - τ_D .

\rightarrow Bei polydispersen Teilchen sind mehrere expl. (viele große
Teilchen) überlagert. Deshalb für gute Daten gleichzeitig müssen



q ($\text{ab } 0^\circ$) messen. Damit kann man die Verteilung der Teilchengrößen bestimmen.

- 11.5.11 → heterodiskres Verfahren: Signal I ist bereits ein Korrelationsignal: Geste. Licht $\xrightarrow{\text{Detector}}$ Strahlteiler Spiegel und Referenzstrahl wird zur Interferenz gebracht. Von diesem Interferenzstrahl wählt man einen Peak und best. dessen $I(t)$. Mit diesem Signal hat man die Beziehungen, wie sich die Probe als Ganzes bewegt.

→ Variabler Hydrodyn. Radius:

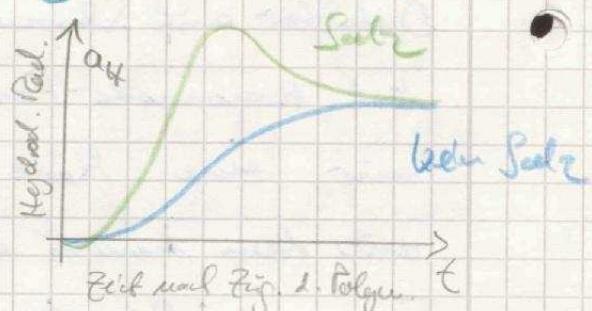
Zu Polystyrolkolloide Tündern werden

Polymerfäden gegeben. Ist kein

Satz in der Lösung ist ξ' (Debye')

(die Kettenspannweite) groß. Da die Polymeren geladen sind, stoßen sich ihre Einzelpartikel ab und das Faden ist langgestreckt. Bei viel Satz ist die Lad. abgeschaut:

Der Polymer ist gekrümt. Leider erklärt das im experimentellen Verlauf nicht - dieser ist noch nicht geblättert...



Zeil nach Fig. 1. Polymer.

(2) Forced Rayleigh Scattering

An Teilchen liegt ein Molekül, das rotes

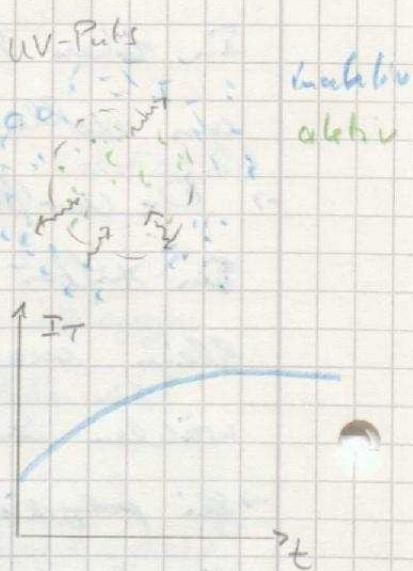
Licht absorbiert ($\text{A}(\lambda)$), wenn es mit

UV beschossen wird. Auf best. Per-

ioden wird ein UV-Puls geschickt und

mit einem roten Laser geprägt, Trans-

mission bestimmt.



Wisch

Ist die Lebensdauer der absorbierten Moleküls groß genug, dann fällt siegt die Transmission mit der Zeit, weil inaktive und aktive Teilchen durch Diffusion Plätze tauschen.

18.5.11

Probleme:

- Bei w. D.: lange Mezeiten
- Lebend. d. org. Farbstoffs min. \gg Kondensator
- Laser müssen völlig identische Lichtwege haben...

Verbesserung:

UV-Puls wird räumlich und zeitlich auf Probe aufgebaut \rightarrow Gitter wird moduliert, räuml. p. Periode $\lambda = 2\pi/q$.

Absorption ist entzsc: $\alpha \propto \sin \omega = \alpha(x, t)$. Für $t=0$:
 $\alpha(x, 0) = A \cdot (\cos(qx) + 1)$. Für Messung wird Interferenzmuster (Beugungsbild) der Teilchen mit rotem Laser beobachtet.

Die Absorpt. α ist prop. zur Konzentration aktiver Teilchen $g = g(x, t)$. g liefert der Differenzgleichung $\partial_t g = D \partial_x^2 g$; damit $\alpha = \alpha(x, t) = \alpha(x, 0) e^{-Dq^2 t}$

(3) Polarized Fluorescence Recovery After Photo bleaching

(P-FRAP):

Rotationsdiffusion: Orientierung eines Teilchens wird als Einheitsvekt. $\hat{\omega} = \hat{\omega}(t)$ dargestellt. Diff. entspricht RW auf Kugeloberfl.

Korrelationsfunktion: $\langle \hat{\omega}(t) \cdot \hat{\omega}(0) \rangle = \exp(-2D_r^r t)$

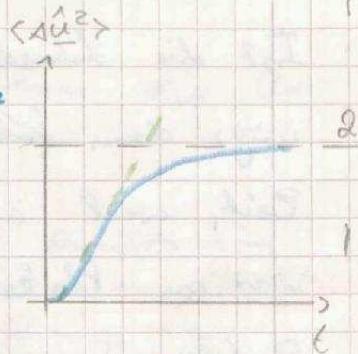
MSD: Für kurze Zeiten $t \ll 1/D_r^r$: $\langle (\hat{\omega}(0) - \hat{\omega}(t))^2 \rangle \approx 4D_r^r t$

\Rightarrow Da $\langle \omega^2 \rangle \approx 2D_r^r t$: Entspr. 2-dim. Diffusion.

18.5.'11

Lagisturweise sättigt $\langle \hat{S}^2 \rangle$ für sehr lange

Zeiten bei 2 da & die Vektoren auf
der endl. Umlaufbahn nicht bei weit
entfernt sein können.



$$D_0 = \frac{4\pi}{8\pi\gamma a^3}$$

Zeitscale typ. $1s - 10^6 s$

L

Prinzip: (Fluoreszenz)

Teilchen haben Farbstoffe mit Dipolmoment.

Diese sind "normalverteilt" statistisch ver-
teilt. Ein starker, polarisierter Laser

wirkt (oder reift in der Regeliger, fluores-
zenzunfähiger Wirkung an) Farbstoffe,
ihre Dipolmomente \parallel Pol'richtung des

Pumplasers sind. Vermischt man mit einem

Probe-Laser Fluor. anregen, reagieren mit und
die übrigbleibenden.

Ist der Probe-Laser wie
der Pump-Laser polarisiert, dann steigt die Flu-
oreszenz an mit der Zeit, weil die fluoreszenzfähigen

Teilchen sich "korrekt" drehen.

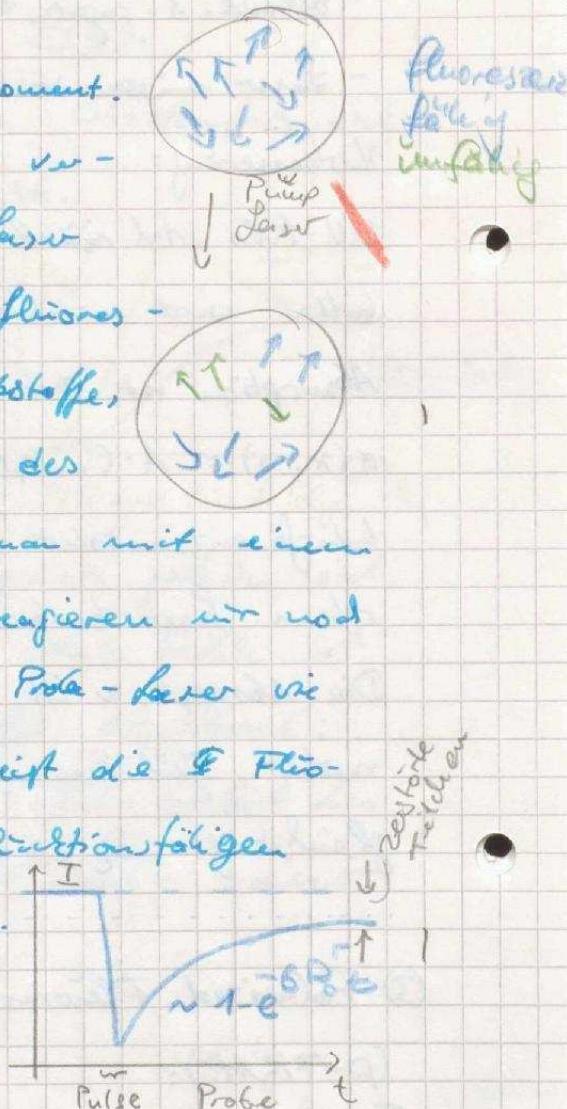
Vorteil:

Man arbeitet mit kleinen Intensitäten:

Untergrund unterdrückt.

(3b) FRAP

Farbstoff braucht keine spezielle Polarisation. Pump er-
wärmt Farbst. o in komplettem Fokusbereich, Fokussie
Intensität steigt durch Diffusion kontinuierl. ab und
nimmt wieder an.



Diffusion in 1D

Normalweise $\langle x^2 \rangle = 2Dt$, d: Dimension. Für d=1

bekommt man aber ein Problem: Die

Teilchen können sich nicht durchdringen und dadurch nicht aneinander vorbei. Die Teilchenreihenfolge bleibt immer gleich und man hat keine Durchmischung. Stoffdichte handelt es sich um einen Kooperationsprozess:

Ein Teilchen muss Platz machen, damit ein anderes ein kann.

Dadurch

$$\langle x^2 \rangle \propto t.$$

Heuristische Herleitung:

1D-Gittermodell: Teilchen sitzen auf diskreten Gitterpos. im Abst. l . Θ ist Besetzunggrad: $\Theta = \frac{\# \text{Teilchen}}{\# \text{Gitterpos.}}$ Sei $\Theta \approx 1$: Nur wenige Leerstellen. Damit ist die Bew. von Leerstellen streng korrekt mit Bew. von Teilchen.

Sei $P(u', u'', t)$ die (bedingte) Wahrscheinlichkeit, dass die Leerstelle, die bei $t=0$ bei u' ist, bei t bei u'' ist. wg.

sym. ist $P(0, u'', t) = P(0, -u'', t)$. Sprung Läng. dann springt Teilchen über l . Insgesamt:

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = l^2 (1-\Theta) \int_{u'=0}^{\infty} \int_{u''=-\infty}^{\infty} [P(u', u'', t) + P(u'', u', t)] du' du'' \quad (*)$$

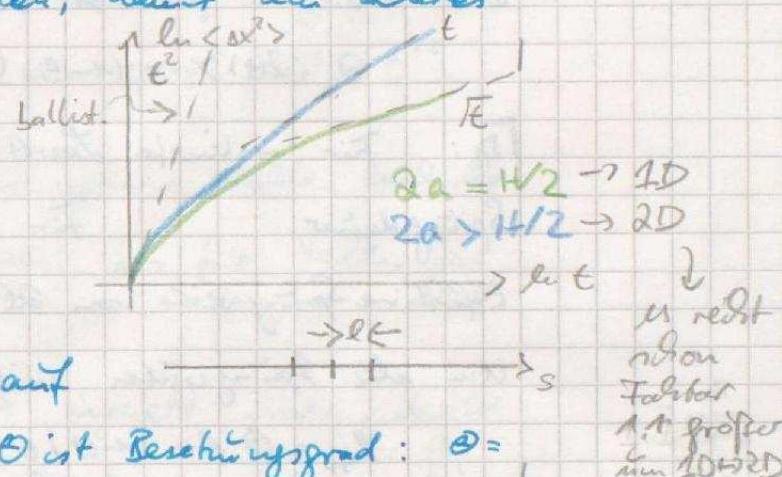
$l^2: \Delta x^2$ je Sprung. $1-\Theta$: Wkt. eine Leerst. zu finden. Die

Integrale berücksichtigen Hüpfprozesse über den Mittelpunkt 0.

Pozesse auf einer Seite (+ oder -) werden ignoriert:

Sprünge nur auf einer Seite und kleine gegen Sprünge über 0.

[Alternativ: Leert., die Übergangsw. über $x(t)$...]



u redst
nach
Faktor
1.1 größer
als 1D/2D

Die Hersteller können sich nun ~~die~~ einbindigen: Sie diff.
normal: $\partial_t g = D \partial_x^2 g \Rightarrow \partial_t P = D \partial_x^2 P$. Für $x=0$
ist und $\partial_t P(u', u'', t) = - \partial_u' P(u', u'', t)$ da $u' > 0, u'' < 0$:

1.6.11
 D_L :
Koeff. für
Hersteller

$$\frac{\partial P(u', u'', t)}{\partial t} = - \frac{D_L}{l^2} \frac{\partial^2 P(u', u'', t)}{\partial u' \partial u''} \quad (+)$$

(*) nach + abgeleitet und (+) eingesetzt liefert ($\partial u'$ und $\partial u''$ dito u'' lieben sich weg)

$$\partial_t \langle x^2(t) \rangle = l^2 (1-\Theta) \frac{D_L}{l^2} [P(u', u'', t) + P(u'', u', t)] \Big|_{u'=0}^{\infty} \Big|_{u''=0}^{\infty}$$

Die Randwerte für $\pm \infty$ verschwinden, weil $P \rightarrow 0$ für $u \rightarrow \infty$:

$$\partial_t \langle x^2(t) \rangle = -(1-\Theta) D_L P(0, 0, t) \cdot 2 \quad (o)$$

D_L : Für isolierte Leist.: $D_L^{iso} = l^2 / 2\pi$ \approx : Rittler
Springdauer. Für zwei benachbarte Leist.:



Effektive Sprungweite von $2l$.

Um alle Sprungweiten mitzunehmen:

$$l_{eff} = \Theta \cdot l + (1-\Theta) \Theta \cdot 2l + (1-\Theta)^2 \Theta \cdot 3l + \dots \approx = \frac{l}{\Theta}$$

$$\frac{1}{(1-x)^2} = 1 + 2x + 3x^2 + \dots$$

für $x \ll 1$ | Bsp. $4-0.3G$: Wkt für ~~Leist.~~ $\rightarrow + (1-\Theta)$ Wkt dann ist wieder eine Leist. n habt ihr mehr $(1-\Theta)$, dann soll Teil n haben: Θ

$$\text{Damit } D_L = l^2 / 2\pi \Theta^2.$$

Inhomogen: Hier nimmt man für alle Sprungprozesse
Längen - weichen sie selber Zeit t an...

$$\text{Verw. für } P(u', u'', t) \text{ die Lsg. der diffgl. } P(u', u'', t) = \left(\frac{l^2}{4\pi D_L t} \right) e^{-\frac{(u'-u'')^2}{4\pi D_L t}}$$

$P(0, 0, t)$ in (o) zu einges. und $\int dt$ liefert

$$\langle x^2(t) \rangle = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} l^2 \frac{1-\Theta}{\Theta} \left(\frac{t}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{für } \Theta \approx 1.$$

Man schreibt das wohl auf

$$\langle x^2(t) \rangle = F \sqrt{t}, \quad F: \text{Single-File-Mobility}$$

Für 1D hat man die Lösung ($P(x, t=0) = f(x)$)

$$P(x, t) = \sqrt{\frac{F}{4\pi D_L t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Experimente:

- Kugelförmige geordnete Strukturen enthalten Teilchen.
Bewegung kann per Videomikroskopie beobachtet werden.
Ihr zitt: Stark korrelierte Bew., $MSD \propto t^{\alpha_2}$,
ballistischer Teil bzw. Normaldiff. für kurze t.
Teilchen sind räumlich magnetisch. Je größer B-Feld ist,
desto bew. Lappen die Teilchen und desto schneller
lauft sie an, SFD \approx betrachten (also Übergang ND-SFD).
Daten passen für größeres β linear zu $\log \propto t^{\alpha_2}$.

• Rotierende Fälle: Parabolische optische Fälle beschreibt
einen Kreis, so schnell dass es für Teilchen ein
durchgehender Weg ist.

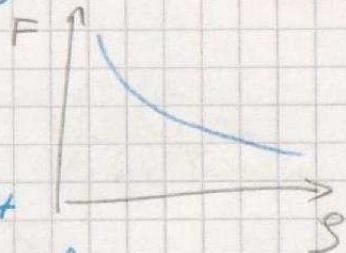
Fälle von direkt in Bild eingesetzte wobei, damit
eine Teilendichte variiert wobei.

Je größer die Dichte, desto bauer SFD.

Im Gegensatz zu $D = 0,3D$ sättigt F nicht

für kleine g. $ID \rightarrow \frac{4\pi}{6} \cdot \text{Gauge}$; ob bei großen Dichten
caping-Effekte wichtig.

In endlichen Systemen sieht man für reelle lange Schi-
nader eine $\propto t$ Abhängigkeit: Die Teilchen vermischen sich zu-
sammen wie ein großer Teilchen.



aktive Brown'sche Bewegung

Wir betrachten hier Kolloide mit aktiver Antriebsmaschine.

Damit:

- Effektiver Transport von Teilchen

- Steigerung der Bewegung

Beispiel: E. coli - Bakterium

- Bewegungsmodus: Beim Kriegen

Schwimmen über lange Strecken

($\approx 50 \mu\text{m}$), Drehung, gewaltsig...

Entfernt man die

Tumurrezeptoren, dann schwimmt das Part. kontinuierlich

gerade aus.

- Schwimmen und tumbe Bewegung,

$$\tau(\text{Swim}) \approx 1s, \tau(\text{Tumble}) \approx 0.1s$$

$$v \approx 20 \mu\text{m/s}.$$

- Tumus: In Anwesenheit eines

Gradienten wobei Schwimm-Phasen

länger ist lässt sich zeigen, dass die

Sturm ad Tumbe Strategie (a) robust und

(b) effektiv ist.

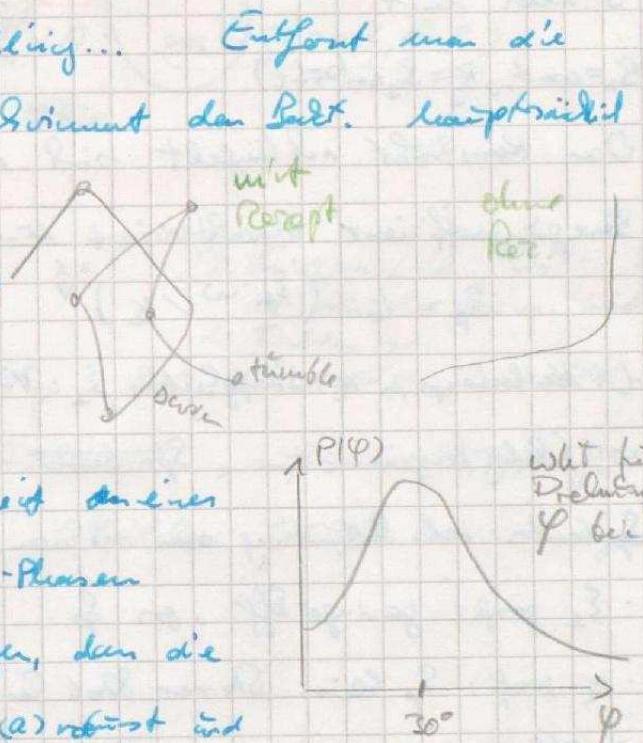
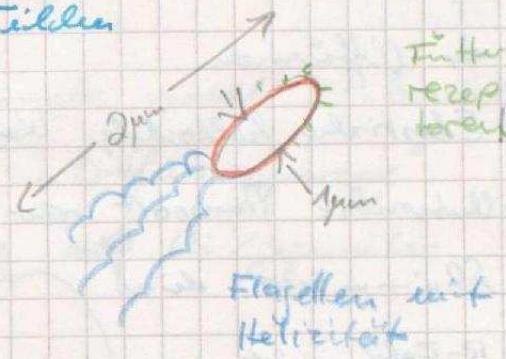
Experimente

(A) kugelförmige Propeller

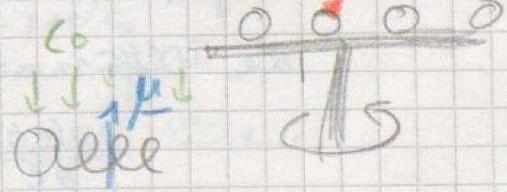
- Mini-Schraube, die durch rot. B-Feld zur Rotation angestr. wird.

- Herstellung: Kolloide auf Drehschalter ($f = 0.07 \text{ Hz}$), aufdampfen unter 87°C mit SiO_2 : Schraube siedet an versch. Seiten. \Rightarrow Schraube...

Liegende Schraube mit mag. Co beladen



Ghosh et al
Nano Letters
9, 2243 (2009)



8.6.2011

- 3 Helmholtzspulen in x, y, z - Richtung lassen sich per Computer ansteuern und sind so jeder bel. B erzeugen.
- Teilchen können so positioniert werden. Trajektorien praktisch reproduzierbar. Es nicht: Aktiver Antrieb weif wichtiger als Diffusion.

(B) Elastische kolloidale Kette

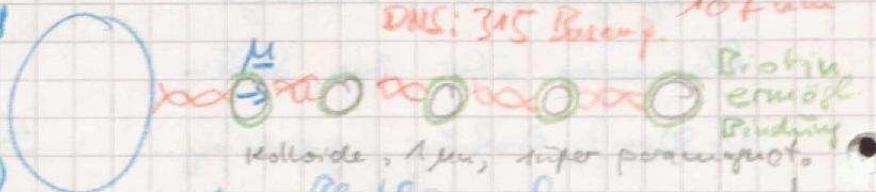
Drofa,
Naturw.
437, 862
(2005)

Unterstützt Transport roter Blutkörperchen

- Erinnern Sie sich, dass

B -Feld mit

$$B_x = \text{const.}, B_y = B_0 \sin(\omega t)$$



Kettenlänge, 1 nm, super paramagnet.

roter Blutkörperchen

Das Konstrukt verläuft sich durch Flüssigkeit.

Effizienzcharakterist ist vom Number S_p

$$S_p = L \cdot \left(\frac{\xi_1 \cdot \omega}{\kappa} \right)^{1/4} \quad (\text{dimensionless})$$

L : Kettenlänge, κ : Stiffheit, ξ_1 : Viskose Reib. L zu Kette,

ω : Schlagfrequenz. S_p bedeutet Effizienz.

S_p hängt v. L. Bedeutung von viscos und elast. Effekten.

a vor $\cdot \xi_1$ groß: geringe Eff., gr. S_p

b vor $\cdot \kappa$ groß: S_p klein: Stiffer Stab kann nicht schwingen \rightarrow Eff. klein

\rightarrow Effizienz hat best. bei best. S_p



(c) Enzymatische Reaktion

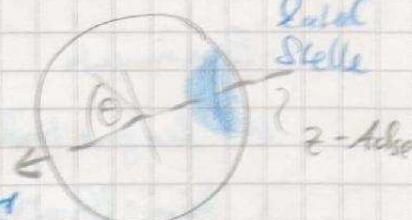
- Kolloidteilchen hat eine katalytische Zelle, an die aktiv Wasser passiert - bzw. davon

Aufspaltung des Lösungsmittels $A \rightarrow B + C$

mit Emissionsrate $k \cdot p(t)/dt$ (mit dem θ bzw. C dargestellt wird).

Dies ist ein Quellterm für die Diffusionsgl. für die Produkte:

$$\frac{\partial g(r,t)}{\partial t} - D \nabla^2 g(r,t) = \frac{d N_p(t)}{dt} \cdot \delta(r - r_p)$$



Weil

Σ_s ist Ort der maximalen Stelle. Randbed. ist, dass Normalstrom auf Kolloidteilk. der Protrüffelchen verdeckt. (die Teilchen können ja nicht ins Teilchen reinfließen): 22.6.11

$\Sigma \cdot j = 0$ (j : Fluss von φg , Σ : Normale auf Kolloidteilk.).

- Die Protrüffelchen sind asymmetrisch verteilt \Rightarrow Gradient \Rightarrow Bew. im Bracken „Diffusionsphäre“
- Betr. Unterschied der Konz. φ auf bei gegenüber stell. Stelle:

Gradient
entsteht durch
der Teilchen
Isotropie
 \Rightarrow Diff. darf
nicht mehr
isotrop sein.

$$S_z(t) = \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \cdot \underbrace{\cos \theta \varphi(r=R, \theta, t)}_{(1)}$$

(1) ist Projektion auf z -Achse.

Für Geschw. folgt

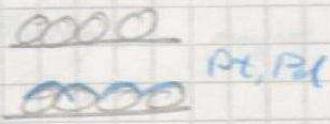
$$v = - \frac{4\pi}{3} \frac{\lambda^2}{R} S_z$$

λ : Längenscale. Bspw. Dicke
der Wurzel Lösung mit Teilchen.
R: Teilchen rad.

Anmerkung hier: $v \propto \varphi$: Bsp. Schwingt in z-Richtung
 $\propto 1/\sqrt{R}$: da $v = I/6\pi\eta R^2$, auf beiden $v=0$ für $\varphi=0$.
„Selbst-Diffusionsphäre“: Teilchen weist keinen eigenen Diff. Gradient.

Herstellung

a) Kolloide in Lösungen auf Substrat. Lin. Vortriebe \Rightarrow Monolage



b) Beispiele (im Kapitel) mit P_1, P_2, \dots

c) Teilchen klären (Ultrazentrifugation)

v über längere Strecke konst. \rightarrow ist auch τ_R fest
Richtungsänderung sind Pkt diffent: $\tau_R = 1/D_R = \frac{8\pi\eta R^3}{3kT}$

$$[D_R] = \frac{\eta k^2}{3}$$

Theorie:

$$\langle r^2 \rangle = 4D_R t + \frac{\nu^2 \tau_R^2}{2} \left[\frac{2\pi t}{\tau_R} + e^{-2\pi t/\tau_R} - 1 \right]$$

$\sim 4^\circ$ wg $\lambda=2$, D ist Diff. Koeff eines Bracken Teilchen.

$$\Delta t \ll \tau_R: \langle \Delta r^2 \rangle = 4D\Delta t + v^2 \Delta t^2 \underset{\approx}{\propto} \Delta t^2$$

$$\Delta t \gg \tau_R: \langle \Delta r^2 \rangle = (4D + v^2 \tau_R) \Delta t \propto \Delta t$$

22.6. 4a Für kurze Zeiten galaktische Verteilung steht, für lange hat man im Prinzip eine "raumfeste" Normaldiff.

Hydrodynamische Ww

Inkompr. Flüssigkeit bedr. nach Navier-Stokes-Gl:

22.6.11

$$\rho \ddot{\underline{u}} + \rho \underline{u} \cdot \nabla \underline{u} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \underline{u} + \underline{f}^{ext}$$

\underline{u} : Geschwindigkeitsfeld $\underline{u} = \underline{u}(x, t)$

p : Druck $p = p(x, t)$

\underline{f}^{ext} : Ext. Kraft auf Flüssigkeit. $\underline{f}^{ext} = \underline{f}^{ext}(x, t)$

Reynolds-Zahl:

Bestimmt, ob Flüssigk. in Flüss. einer wirkt (Re < 1) oder turbulente (Re > 1) Kräfte dominieren:

$$Re = \frac{F_{inertia}}{F_{viscos}} \quad \text{inertia: Trägheit}$$

Finertia: Teilchen mit Anwach.. A bew. sich mit v - Bew.

Flüssigk. mit $du/dt = g A v$. Finertia $= \frac{dp}{dt} = \nabla \frac{du}{dt} =$

$$g A v^2 = g m^2 v^2 \quad \left. \right\} Re = \frac{g a v}{2}$$

Fviscos $= b m g a \cdot v$

Für kolloidale Systeme: $Re \sim 10^{-3}, 10^{-2}$

$\Rightarrow \underline{u} \approx \underline{u}_0$ vernachlässigbar

Zeitraten

$$u \approx \sqrt{k t / \rho n} \Rightarrow u_{max} \gg v_{visc} \quad \text{Die Flüssigkeit reagiert}$$

instantan auf Bew. der Teilchen:

$$\Rightarrow \frac{\partial \underline{u}}{\partial t} \text{ vernachlässigbar}$$

Creeping Flow Equations

$$\eta \nabla^2 \underline{u} - \nabla p + \underline{f}^{ext} = \underline{0} \quad , \quad \nabla \cdot \underline{u} = 0$$

(Inkompr. $\nabla \cdot \underline{u} = 0$ da $\partial_t S = 0$, $\partial_t g + g \nabla \cdot \underline{u} = 0$)

WW von \underline{u} mit Kolloiden:

Stück Boundary Conditions: $\underline{u}(\Sigma)$

$$\underline{u}(\Sigma) = \underline{v}_i + \omega_i \times (\Sigma - \Sigma_i) \quad \text{für } \Sigma \text{ auf der Kolloidfl.}$$

Randbed. für $\underline{u}(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$

23.6.11

Diese Randbed. lässt sich als (externe) Kraft auf die Illusigkeit interpretieren. Es erzielt damit

$\underline{u}(\Sigma)$, was ein weiter Teilkörper bei Σ_0 spielt - damit $\underline{v}_2(\Sigma_2) \approx \underline{u}(\Sigma_2)$.

Sei Teilchen Punktformig. Dann muss ist $\underline{f}^{\text{ext}} = F_0 \cdot \delta(\Sigma_0)$.

F_0 ist so zu wählen, dass $\underline{u}(\Sigma_0) = \underline{v}_0(\Sigma_0)$. Lösung ist Oseen Tensor

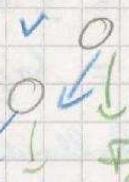
$$\underline{\underline{T}_0}(\Sigma) = \frac{1}{8\pi\eta r} (1\underline{\underline{I}} + \hat{\underline{\underline{\Sigma}}} \otimes \hat{\underline{\underline{\Sigma}}}) \propto 1/r$$

und damit $\underline{u}(\Sigma) = \underline{\underline{T}_0}(\Sigma) \cdot \underline{F}$. WW ist langreichweilig!

Beispiele

o Sedimentation von Teilchen

Zwei diagonal pos. Teilchen unter Gravitation fallen schräg unten und wir beide gleichzeitig und nicht da oben dafür wir beide.



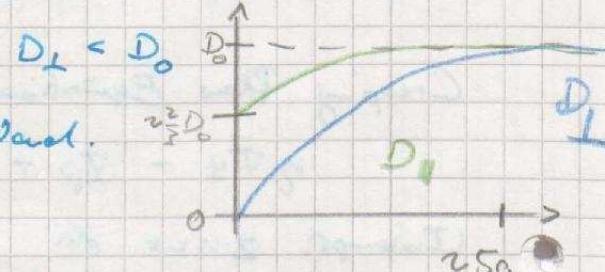
o Diffusion in Wandnähe

Diff \parallel und \perp zur Wand sind verschieden.



$$D_{\perp} = D_0 / \left[\frac{4 + 4\alpha^2}{3} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k(k+1)}{(2k+1)(2k+3)} \left[\frac{2 + k(2k+1)\alpha + (2k+1) \cdot k \ln(2\alpha)}{4 \sinh^2[(k+\frac{1}{2})\alpha] - (2k+1)^2 \ln^2(2\alpha)} - 1 \right] \right]$$

mit $\alpha = \operatorname{acosh}[(z+a)/a]$.



Weiter Stück B.C. ist $\underline{u}(\Sigma) = 0$ an Wand.

$z=0$: Teilchen rollt.

Stochastische Resonanz

üblicherweise Verbesserung des S/NR (Signal-to-Noise-Ratio) durch Reduktion der Noise.

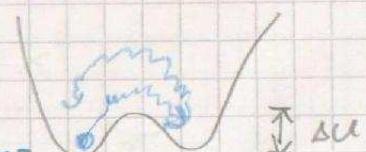
29.6.11

Im SR: Optimaler Rauschdosis optimiert SNR.

Also trotz mehr Rauschen besseres SNR. Damit große technische Anwendung: Rauschen ~~entfernen~~ ist einfacher als Rauschen ~~entfernen~~ entfernen.

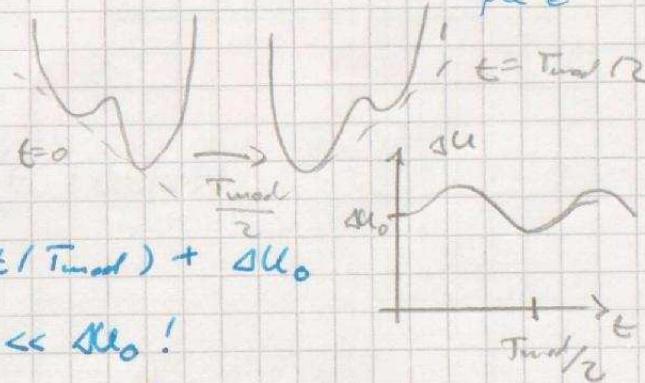
I stochastische Erklärung

(a) überdämpftes Teilchen im Doppelwellenpotential; kromo. aktiver Sprungprozess mit Kramerszeit $T_K \propto e^{\Delta U_0/kT}$ Hüpfen $\hat{=}$ Rauschen.



yl. -seitig
per e

(b) rätschl. periodischen Verrippen des Potentials mit T_{mod} . Mod. führt zu $\Delta U = \Delta U(t)$ mit $\Delta U(t) \approx \Delta U_0 \cdot \sin(2\pi t/T_{\text{mod}}) + \Delta U_0$



(für kleine Verrippungen). $U_0 \ll \Delta U_0$!

Damit Sprünge li.-re bes. wahrsch. für $t = (0, 1, 2, \dots) T_{\text{mod}}$ und $\rightarrow \leftarrow$ für $t = [\frac{1}{2} + (0, 1, 2, \dots)] T_{\text{mod}}$: Beide Abz. A. zw. zwei wahrsch. Sprünge ist $T_{\text{mod}}/2$.

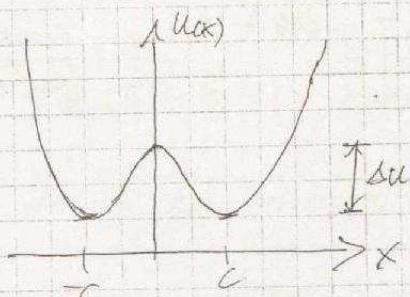
(c) Resonanzfall: Für $T_K \approx T_{\text{mod}}/2$ hat man nat. Synchronisation zw. zuf. Hüpfen und Verrippungsprozess. T_K identifiziert so die optimale Rauschdosierung.

$$SNR = \frac{2\pi c^2 \varepsilon^2}{2w_0^2 + w^2} \cdot \left(2c^2 \left(1 - \frac{2\varepsilon^2}{4w_0^2 + w^2} \right) \frac{2w_0}{4w_0^2 + w^2} \right)^{-1}$$

$$\approx = \frac{\pi \varepsilon^2}{2w_0} \left(1 - \frac{2\varepsilon^2}{4w_0^2 + w^2} \right)^{-1} \approx \frac{\pi \varepsilon^2}{2w_0}$$

III. kontinuierliche Systeme (nicht mehr zwei Niveau-System)

z.B. kollidantes Teilchen in Doppelmuldenpotential



$$U(x) = -\frac{\alpha}{2}x^2 + \frac{b}{4}x^4$$

$$\Delta U = \frac{\alpha^2}{2b} \quad \pm c = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{b}}$$

$$A_{\text{so}} = A \cdot c$$

$$\sqrt{\Delta U + A_{\text{so}}}$$

$$U(x, t) = \Delta U \left[-2\left(\frac{x}{c}\right)^2 + \left(\frac{x}{c}\right)^4 \right] - A_{\text{so}} \cdot \left(\frac{x}{c}\right) \cos(\omega t)$$

Stat. Doppelmuldenpot.

$$w_0 = T_p^{-1} = \frac{\sqrt{|U''(0)| \cdot |U''(c)|}}{2\pi e^{\frac{\Delta U}{D}}} = \frac{a}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\Delta U}{D}}$$

mod. Fall

$$\Delta U \rightarrow \Delta U \pm A_{\text{so}} \cdot \cos(\omega t)$$

SNR

$$W_{\pm} \approx \frac{a}{\sqrt{2\pi} D} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\Delta U}{D} \pm \frac{A_{\text{so}}}{D} \cos(\omega t) \right) \right]$$

$$W_{\pm} = w_0 \mp \varepsilon \cos(\omega t)$$

$$\varepsilon = \frac{a}{\sqrt{2\pi} D} \exp \left(-\frac{\Delta U}{D} \right)$$



b) modulierter Fall

→ zeitabhängige Übergangsrate

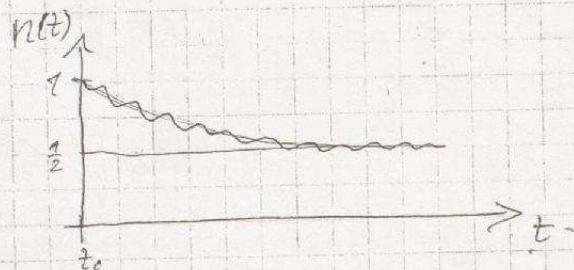
$$W_{\pm} = W_0 \mp \varepsilon \cdot \cos(\omega t) ; \quad \omega = \frac{2\pi}{T_{\text{mod}}}$$

\uparrow \propto Amplitude der Verkipfung

$$\circledast \Rightarrow \dot{n}_+ = -2W_0 \cdot n_+ + W_0 + \varepsilon \cdot \cos(\omega t)$$

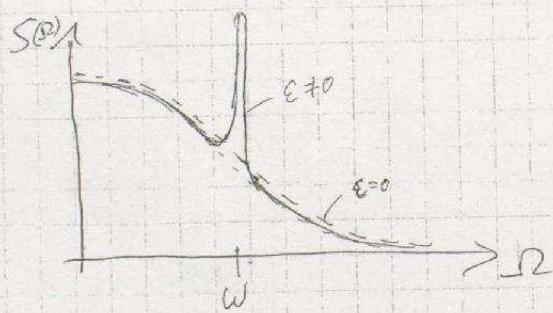
$$n_+(t) = \left[n_+(t_0) - \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon \cos(\omega t_0 - \phi)}{\sqrt{4W_0^2 + \omega^2}} \right] e^{-2W_0(t-t_0)} + \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon \cos(\omega t_0)}{\sqrt{4W_0^2 + \omega^2}}$$

$$t=0 \quad \begin{matrix} W \\ W \\ W \end{matrix} \quad \left. \begin{matrix} W \\ W \end{matrix} \right\} \phi$$



$$\langle x(t) \cdot x(t+\tau) \rangle \rightarrow S(\Omega)$$

$$S(\Omega) = \underbrace{2 \cdot c^2 \left(1 - \frac{\Omega^2 \varepsilon^2}{4W_0^2 + \Omega^2} \right)}_{\text{Pausch. Hintergrund}} \cdot \underbrace{\frac{2W_0}{4W_0^2 + \Omega^2} + \frac{2\pi c^2 \cdot \varepsilon^2}{4W_0^2 + \Omega^2} \delta(\Omega - \omega)}_{+0 \text{ für } \Omega = \omega} \quad \text{period. Signal}$$



$$\int_0^\infty S(\Omega) d\Omega = 2\pi c^2 = \text{const}$$

abh. von ε

Vervielfachung d. period. Signals

Leistung aus dem gesamten Frequenzbereich "fließt" in δ-Peak.

→ bedingte Wahrscheinlichkeiten

$P_{\text{bed}}(c_1, t+\tau | c_1, t)$: Wahrscheinlichkeit, dass wenn Teilchen zum Zeitpunkt t am Ort c war und zum Zeitpunkt $t+\tau$ am Ort c ist.

$$P_{\text{bed}}(c_1, t+\tau | c_1, t) = \frac{1}{2} e^{-2w_0\tau} + \frac{1}{2} = P_{\text{bed}}(-c_1, t+\tau | -c_1, t)$$

$$P_{\text{bed}}(-c_1, t+\tau | c_1, t) = -\frac{1}{2} e^{-2w_0\tau} + \frac{1}{2} = P_{\text{bed}}(c_1, t+\tau | -c_1, t)$$

$$P_{GG}(c) = \frac{1}{2}, \quad P_{GG}(-c) = \frac{1}{2}$$

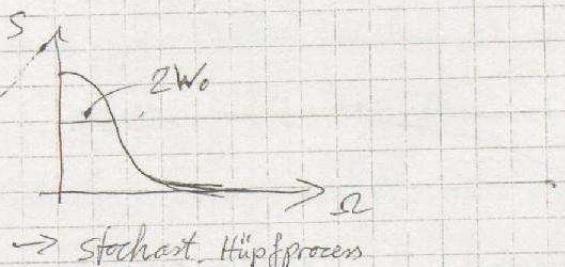
da wir am korrelierten Hüpfprozessen interessiert sind

$$\begin{aligned} \langle x(t) \cdot x(t+\tau) \rangle &= c P_{GG}(c, t) \cdot c P_{\text{bed}}(c_1, t+\tau | c_1, t) \\ &\quad - c P_{GG}(-c, t) \cdot c P_{\text{bed}}(c_1, t+\tau | -c_1, t) \\ &\quad + c P_{GG}(c, t)(-c) P_{\text{bed}}(-c_1, t+\tau | c_1, t) \\ &\quad - c \cdot P_{GG}(-c, t)(-c) P_{\text{bed}}(-c_1, t+\tau | -c_1, t) \\ &= c^2 e^{-2w_0\tau} \end{aligned}$$

Leistungsspektrum $S(\Omega) \leq$ Stärke d. Hüpfprozesses bei Frequenz Ω

$$S(\Omega) = 2 \cdot \int_0^\infty \langle x(t) \cdot x(t+\tau) \rangle \cdot \cos(\Omega t) \cdot dt$$

$$= 2 \cdot c^2 \frac{2w_0}{\Omega^2 + 4w_0^2}$$



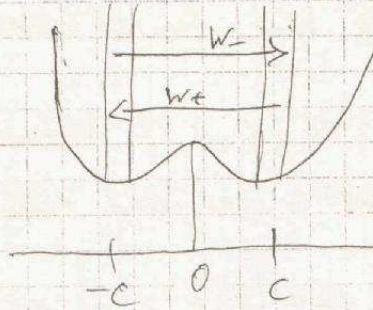
→ stochast. Hüpfprozess

II Mathematische Befrachtung

Vorstellung: Zwei Niveau System

Übergangsrate: $V_+ \circ c_+ \rightarrow c_-$

$w_- : c_- \rightarrow c_+$



Mastergleichung

$$\dot{n}_+ = w_- n_- - w_+ n_+$$

$$\dot{n}_- = w_+ n_+ - w_- n_-$$

$$n_+ + n_- = 1$$

Besetzungs Wahrsch.

$$\Rightarrow \dot{n}_+ = -(w_- + w_+) n_+ + w_- \quad (*)$$

unmodulierter Fall

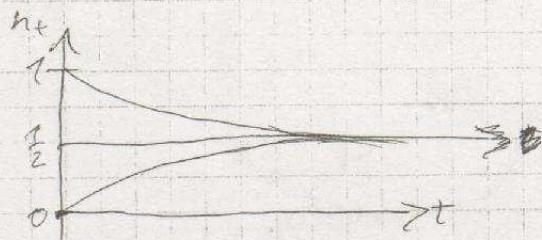
$$w_+ = w_- = w_0$$

$$n_+(t) = \left[\underbrace{n_+(t_0)}_{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \right] e^{-2w_0(t-t_0)} + \frac{1}{2}$$

Anfangsbed: $[1, 0]$

$$(t-t_0) \rightarrow \infty : n_+(t) \rightarrow \frac{1}{2} \quad \checkmark$$

$$t=t_0 : 1 \text{ oder } 0 \quad \checkmark$$



Nahme 373 3
1995

13.2.'11

Eiszeiten erklären

Templänderung einfaches Modell: Ende hängt mit
Wärmeexp. $\propto C$; damit $dT/dt = \frac{1}{C} [R_{in}(t) - R_{out}(t)] + \xi(t)$

Bernard
Vulpiani
Tellus 34
10 (1982)

ξ : Störung durch Vulkane etc.

Aufgen. Energie abh. von Albedo $a = a(T)$:

$a = 0.82$ für $T \leq T_1$ (Eisbedeckt), $a = 0.25$ für $T \geq T_2$ (≈ 0.25)

für $T_1 \leq T \leq T_2$: $a = a_0 + a_1 \cdot T$. $R_{in} = Q_0(1-a)$, Q_0 ist
Solarkonstante.

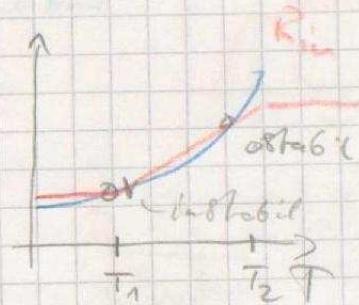
Abschaffung nach Stefan-Boltzmann $R_{out} = E_B \sigma T^4$.

R_{in}, R_{out} schwanken stab in 3 Ph - 2 davon
stabil, eins instabil.

Im instab. Ph hat man den Hoch - in der Stabilität die
Tippwerte eines bistabilen Potentials.

ξ liefert Störungen

$Q_0 = Q_0(1 + \varepsilon \cos(\Omega t))$, $\varepsilon \approx 0.1\%$ durch Fluktuation
der Erdorbits \rightarrow das ist period. Signal.



Kolloid-Experimente

Doppelknotenpot. durch zwei opt. Teller aufeinander, Stärke leicht gegeneinander ändert. Versagen gegen einander mit Resonanzperiode T_{mod} (leicht experimentell zu ändern).

Gammakontrolle

Mod

Per Pluy

7.9.2003

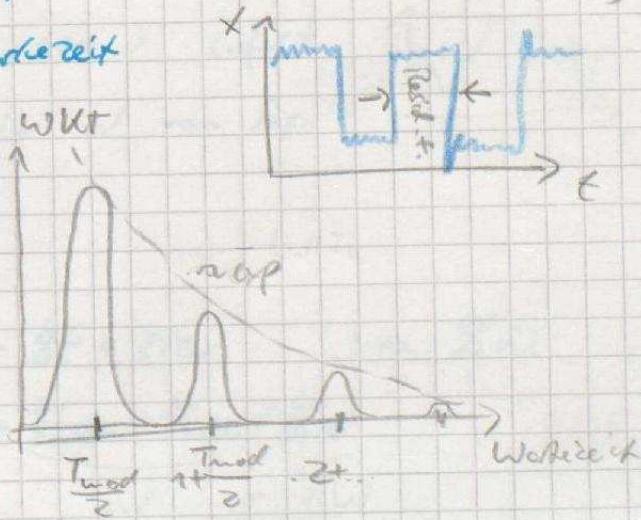
(1998)

Gemeinsam wird Residence time: Wartezeit zwischen zwei Hopp-Prozessen.

Verteilung darf daraus nicht für verschiedene Modulationszeiten gemeinsam.

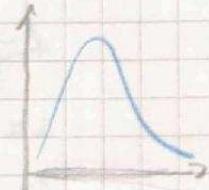
Pausen bei $(n-\frac{1}{2})\frac{T_{mod}}{2}$: End $T_{mod}/2$

Zum Teilen optimal springen: Ein



Pot. angebrochen, da erneut abgesenkt. Springt er, kann er mal Tmod/2 wieder optimal rückenspringen. Springt er nicht, muss er idealerweise wieder die Tmod warten.

Um ein Statist. Noise Ratio zu definieren, interpretiert man für jeden Tmod den Real zum Tmod/2 und trägt den über Tmod auf.

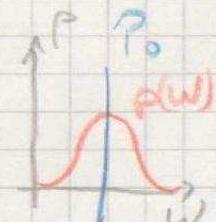


Nikroskopische Thermodynamik

13.7.'11

Vom anderen TD im TD-Limes: $N, V \rightarrow \infty$ mit
 $n = N/V = \text{const.}$ Interne Freiheitsgrade verschwinden
 integriert - nur noch Observablen betrachtet - diese
 sind wählbar.

In kleineren Systemen sind Observablen nicht mehr
 wählbar: Statt schweren Druck p_0 hat man eine Druck-
 verteilung $p(w)$.



F Wohl:

isotherme Kompression: $dW = pdV$

Der Übergang von „Kolben außen“ nach „Kolben
 drinnen“ wird durch ein Protokoll $\gamma(t)$ beschrie-
 ben. Im Fall des Kolbens ist γ bspw. die Kolben-
 position.

1. HS: $dU = -dQ + dW$

$$dQ > 0 \quad \text{Syst} \xrightarrow{Q} \text{Bad}$$

2. HS: $dS \geq -dQ/T$

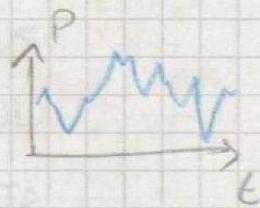
$$\text{neues: } dS = -dQ/T$$

daher kein Pos'nes. 2. Art: $dF = dU - TdS \stackrel{dF}{\geq} dW$: Für $T = \omega / \eta$
 muss man mehr Arbeit mindestens (durch η) ab tun wie aufgelegt (dW)

3. HS (Wurst): $S = 0 \text{ für } T = 0$

Bsp:

(a) Drüherperiment für N klein ($1, \dots, 100$) liefert
 Verteilung $p = p(\epsilon)$, damit ist Arbeit W von exp.
 in exp. verteilt.



(b) kolloidale Systeme:

Assoziationspunkt: Langevin: $\gamma^2 \dot{x} = -\frac{\partial U}{\partial x} + \xi(t) \quad 1 \cdot dx + \frac{\partial U}{\partial x} dx$

$$(\gamma^2 \dot{x} - \xi) dx + \frac{\partial U}{\partial x} dx = 0 \Rightarrow (\gamma^2 \dot{x} - \xi) dx + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial x} dx}_{dQ} + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V} dV}_{dV} = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial T} dT}_{dT}$$

$$dQ + dV = dW$$

Interpretation:

(i) $\frac{\partial V}{\partial \lambda} \cdot d\lambda$ Potentialänderung während Prototyp abgearbeitet wird (für $x = \text{const}$) $\hat{=}$ an Feldern geleistete Arbeit dW

$$(ii) \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial \lambda} d\lambda = dV \text{ für } V = V(x, \lambda)$$

(iii) $(\gamma x - \xi)dx$ berdr. Einfluss am Lösungsmittel, / des Wärmebeds $\hat{=}$ Wärme dQ

$$\text{Hier langen eingesetzt: } dQ = (\gamma x - \xi)dx = -\frac{\partial V}{\partial x} dx$$

(iv) hätte man nur λ mitgenommen (nicht x berücksichtigt) dann hätte man noch eine Ekin-Komponente.

$$\text{Damit: } \# dW = dQ + dV. \text{ Mit } dV = dU$$

liefert man die 1. HS wieder.

20.7.'11 Berechnung von W, Q aus Teiltrajektorie

$$W = \int_{t_0}^{t_e} \frac{\partial V}{\partial \lambda} \lambda dt; \quad Q = - \int_{t_0}^{t_e} \frac{\partial V}{\partial x} x dt$$

λ enthält hier den Effekt der stat. Kraft $\xi(t)$.

\Rightarrow Man erhält Verteilungen von W, Q .

Diese Verteilungen unterliegen Restriktionen: Fluktuationstheor.

Fluktuationstheorem: Crooks

A, B: Zust. eines kanonischen Ensembles, λ kontrollierbar.

$$A \hat{=} \lambda=0, \quad B \hat{=} \lambda=1$$

$P(A \rightarrow B)$ ist WKT für einen speziellen Pfad für $\lambda: 0 \rightarrow 1$

$P(B \rightarrow A)$ ist WKT für exakte Rückweg: $\lambda: 1 \rightarrow 0$.

$W(\lambda \rightarrow \beta)$ am Sept. geleistete Arbeit während $\lambda \rightarrow \beta$

$$\Delta F = F(\beta) - F(\lambda) \text{ Freie Enegie diff zw. Zust. A, B.}$$

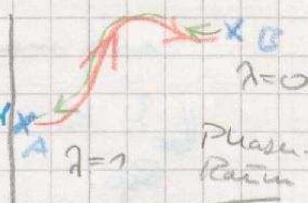
Crooks-Gleichung:

Wdiss - dissipative Arbeit \rightarrow Wärme

$$\frac{P(A \rightarrow B)}{P(B \rightarrow A)} = \exp(F(W(\lambda \rightarrow \beta) - \Delta F))$$

für inell. lagrmas Pot. Then GG: $P(A \rightarrow B) = P(B \rightarrow A)$

Unabh. von Gdw. ist $W(\lambda \rightarrow \beta) = -W(\beta \rightarrow \lambda)$.



symmetrische Trajektorien, die gleiche Arbeit mit benötigen: Weiß

$$\frac{P_{A \rightarrow B}(\omega)}{P_{B \rightarrow A}(-\omega)} = \exp(\beta(\omega - \delta F))$$

$\Delta Q \propto \Delta S$

02
20.11

Asymmetrie zw. Hin- & Rückweg wird durch die unterschiedliche Wärme charakterisiert. Trajektorien, die viel Entropie produzieren sind wahrscheinlicher als die mit wenig Entropy.

Für symmetrisches Protokoll ($\Delta F = 0$) ist $\delta F = 0$:

$$\frac{P_{A \rightarrow B}(\omega)}{P_{B \rightarrow A}(-\omega)} = e^{\beta \omega}$$

Flektionstheorie: Faraday

$$\langle e^{\beta \omega} \rangle = e^{-\beta \delta F}$$

(\rightarrow über viele Welle mit ideal. Protokoll)

Rechts steht eine Flächenwahrscheinlichkeit, links $e^{\beta \omega}$ hängt stark von der Realisierung ab.

Für symm. Protokolle: ($\delta F = 0$): $\langle e^{\beta \omega} \rangle = 1 = \int p(\omega) e^{\beta \omega} d\omega$

Eine Verteilung $p(\omega) d\omega$ erfüllt dies gl. nur, wenn auch negative ω auftragen! (für $\omega > 0$ ist $e^{\beta \omega} < 1$, also $\int p(\omega) e^{\beta \omega} d\omega < 1 \Leftrightarrow P(-\omega) \neq 0$.)

Nach dem 2. HS ist (für univ. sys.) $\langle \omega \rangle \geq \delta F$. Für univ.-
reziproke Systeme verw. Jensen-Ungl ($f(c_+) \leq \langle f(x) \rangle$ für konvexe (\cup) Funktionen):

$$\langle \omega \rangle \geq \delta F.$$

Erw. d. 2. HS

Experiment

Kolloidteilchen von zwei Lasern (oben, unten) bestrahlt.

Die Laser überlappend. Kraft $\propto I$ aus. Untere Laser

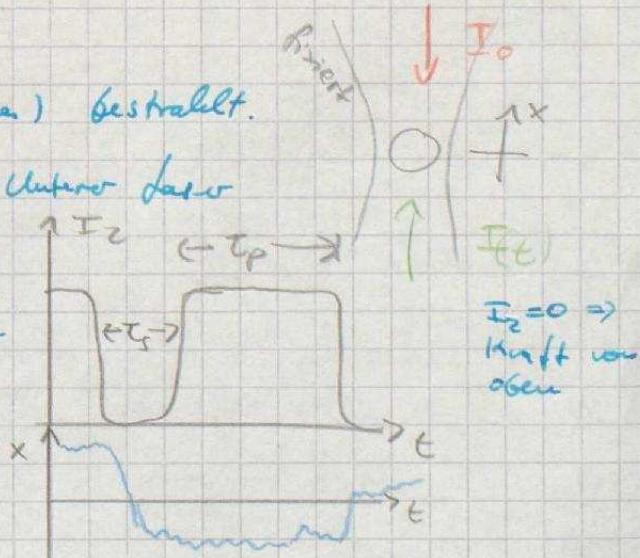
entspr. Protokoll: $I_2 = I(t)$. $I(t)$ ist

sym. und $T \ll \tau_{\text{Relax}}$ (ma will nicht-

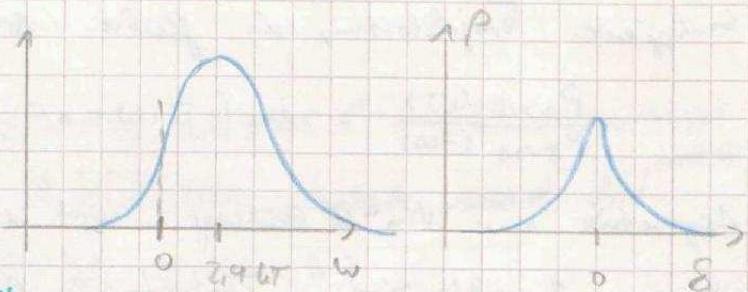
GG-Paus), $\tau_p \gg \tau_{\text{Relax}}$ (ma will wieder in

GG starten). Teller teilen bzw. sich

in Folge um $\alpha/2$.



An jedem I_2 -Im-Puts wird gemessen,
ob Teilen noch/
nur geht und daraus



w bestimmt. Man findet Verteilung ob. S gibt die
Verteilung der 1. HS an.