



Fachbereich 6: Mathematik/Informatik/Physik  
Institut für Physik - AG Statistische Physik

## **Teilchenströme und Relaxationen in Badteilchen-Modellen viskoelastischer Medien**

Bachelorarbeit

von

Malte Felix Langenberg

---

Studiengang: B. Sc. Physik

Erstprüfer: Prof. Dr. Philipp Maaß

Zweitprüfer: Annika Vonhusen, B. Sc.

Abgabefrist: 17.11.2026

---



## Danksagung

Zunächst möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Philipp Maaß bedanken – nicht nur für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe *Statistische Physik* und die freundliche und engagierte Betreuung meiner Bachelorarbeit, sondern auch für die interessanten und didaktisch hervorragend aufbereiteten Vorlesungen, die maßgeblich zu meinem Interesse an der theoretischen Physik beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Annika Vonhusen, die sich trotz knapper zeitlicher Ressourcen bereit erklärt hat, die Zweitkorrektur meiner Arbeit zu übernehmen.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe *Statistische Physik* für die freundliche Aufnahme, die Beantwortung meiner Fragen und die unterhaltsamen Pausengespräche bedanken, an die ich gerne zurückdenke.

Ein ausdrücklicher Dank gebührt meiner Familie, die mir immer den Rücken gestärkt, mich in Klausurenphasen unterstützt und mich jederzeit offen empfangen hat. Danke, Sabine, Jürgen und Wiebke, dass ihr da seid. Ich hab euch lieb.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Freunden sowie den (ehemaligen) Mitgliedern der Fachschaft Physik bedanken, insbesondere bei Isi, Rebecca, Florian, Lukas, Mattis, Domenic, Melanie, Jonathan, Jessie, Lukas H., Hanna L., Quinn, Tim, Jan, Johanna, Tobias, Ann-Katrin, Celine, Linus, Leaf, Julian, Fabian, Julia und Vinzent, für die unvergessliche und wunderbare Zeit während meines Studiums. Ihr habt mir in schweren Momenten eine Schulter zum Anlehnen gegeben, in arbeitsintensiven Phasen ein offenes Ohr geschenkt und mir in sorgenfreien Stunden ein Lächeln ins Gesicht gezaubert. Ohne euch wäre ich heute nicht hier. Ihr seid die Besten.



# Kurzzusammenfassung

Wird die Bewegung eines Teilchens in viskoelastischen Medien betrachtet, so hängt dessen Mobilität von Kräften zu vorherigen Zeitpunkten ab. Somit kann dem Medium ein Gedächtnis zugeschrieben werden. Dabei werden die resultierenden Gedächtniseffekte in Form von Reibungs- und Mobilitätskernen aufgefasst und als explizit zeitabhängige Volterra-Integrale beschrieben. Die Effekte hängen von der Elastizität des Mediums, z. B. von der Konzentration gelöster Moleküle in der Flüssigkeit, ab. Sie wird in dieser Arbeit mithilfe eines Zwei-Badteilchen-Modells beschrieben, indem zwei Badteilchen mit linearen Federn an das Teilchen koppeln. Anhand kürzlich veröffentlichter Publikationen wird untersucht, inwieweit ein Rückstoßverhalten kolloidaler Teilchen nach dem Schervorgang mit dem Modell reproduziert werden kann. Der Rückstoß zeigt ein Doppel-Exponentialverhalten mit Veränderungen der Amplituden und charakteristischen Abklingzeiten der Exponentialfunktionen bei Variation des Scherprotokolls. Des Weiteren wird der Zusammenhang zwischen dem Rückstoß und dem zeitabhängigen mittleren Verschiebungsquadrat im Gleichgewicht analysiert. Abschließend wird die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens bzw. Stroms im Sinuspotential einer treibenden Kraft in viskoelastischen Medien mithilfe des vereinfachten Ein-Badteilchen-Modells untersucht. Es ergibt sich ein reduzierter Strom, der durch effektive Parametrisierung im analytischen Ausdruck für newtonsche Flüssigkeiten beschrieben werden kann.

# Abstract

When considering the motion of a particle in viscoelastic media, its mobility depends on forces acting at earlier instants in time. The medium can therefore be said to possess a memory. The resulting memory effects are interpreted in terms of friction and mobility kernels and described as explicitly time-dependent Volterra integrals. These effects depend on the elasticity of the medium, e.g. on the concentration of dissolved molecules in the liquid. In this thesis, this is described using a two-bath particle model, in which two bath particles are coupled to the particle via linear springs. In recently published work, this study investigates the extent to which the recoil behaviour of colloidal particles following a shear process can be reproduced by the model. The recoil exhibits double-exponential behaviour, with changes in the amplitudes and characteristic decay times of the exponential functions as the shear protocol is varied. Furthermore, the relationship between the recoil and the time-dependent mean square displacement at equilibrium is analysed. Finally, the mean velocity of a particle or current in the sinusoidal potential of a driving force in viscoelastic media is investigated using the simplified one-bath particle model. This results in a reduced current that can be described by effective parameterisation in the analytical expression for Newtonian fluids.

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                                                                       |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung und Überblick</b>                                                                                       | <b>1</b>   |
| <b>2</b> | <b>Theoretische Grundlagen</b>                                                                                        | <b>3</b>   |
| 2.1      | Langevin-Gleichung . . . . .                                                                                          | 3          |
| 2.2      | Ornstein-Uhlenbeck-Prozess . . . . .                                                                                  | 4          |
| 2.3      | Gedächtniseffekte in viskoelastischen Medien . . . . .                                                                | 8          |
| 2.4      | Das Zwei-Badteilchen-Modell . . . . .                                                                                 | 10         |
| <b>3</b> | <b>Simulationsverfahren</b>                                                                                           | <b>14</b>  |
| <b>4</b> | <b>Rückstoßeﬀekte in Medien</b>                                                                                       | <b>15</b>  |
| 4.1      | Experimentelle Beobachtungen . . . . .                                                                                | 15         |
| 4.2      | Theoretische Beschreibung von Rückstoßeﬀekten . . . . .                                                               | 17         |
| 4.3      | Abhängigkeit der Rückstoßamplituden von den Scherparametern . .                                                       | 23         |
| 4.4      | Variation der Rückstoßamplituden bei verzögerter Teilchenfreigabe .                                                   | 25         |
| <b>5</b> | <b>Rückstoßrelationen und zeitabhängiges mittleres Verschiebungsquadrat im thermischen Gleichgewicht</b>              | <b>27</b>  |
| 5.1      | Zusammenhang zwischen Rückstoßamplituden und mittleren Verschiebungsquadrat . . . . .                                 | 28         |
| 5.2      | Lineare Antwortfunktion in Relation von Rückstoß und mittlere quadratischer Verschiebung im Gleichgewicht . . . . .   | 30         |
| <b>6</b> | <b>Teilchenströme und Relaxationen im periodischen Potential mit einer Triebkraft</b>                                 | <b>35</b>  |
| 6.1      | Teilchenströme in viskosen Medien . . . . .                                                                           | 35         |
| 6.2      | Das Ein-Badteilchen-Modell . . . . .                                                                                  | 37         |
| 6.3      | Teilchenströme und Relaxationen in viskoelastischen Medien . . . .                                                    | 39         |
| 6.4      | Zeitregime von Gedächtniseﬀekten und Teilchengeschwindigkeiten .                                                      | 41         |
| 6.5      | Beschreibung viskoelastischer Ströme durch eﬀektive Parametrisierung im analytischen Ausdruck viskoser Ströme . . . . | 45         |
| <b>7</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                                                                                   | <b>48</b>  |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>                                                                                           | <b>I</b>   |
| <b>A</b> | <b>Simulationsparameter</b>                                                                                           | <b>IV</b>  |
| <b>B</b> | <b>Weitere Grafiken</b>                                                                                               | <b>V</b>   |
| <b>C</b> | <b>Verwendete Hilfsmittel</b>                                                                                         | <b>VII</b> |

# 1 Einleitung und Überblick

Die Untersuchung des eindimensionalen Teilchentransports in viskoelastischen Medien ist für eine Vielzahl physikalischer, biologischer und biochemischer Systeme von Bedeutung. So wird beispielsweise die Bewegung von Bakterien in konzentrierten Polymerlösungen durch die viskoelastischen Eigenschaften des Mediums beeinflusst [1]. Ebenso sind die Flagellenbewegung und die Schwimgeschwindigkeit von Algen von viskoelastischen Eigenschaften abhängig [2]. Außerdem werden viskoelastische Eigenschaften bei biologischen Polymeren wie der DNA untersucht [3–5], während für das Verhalten von Proteinen in konzentrierten Lösungen vor allem Wechselwirkungen von kolloidalen Teilchen relevant sind [6]. Das Verhalten kann alternativ mit sogenannten „wormlike micelles“ untersucht werden, deren Struktur und Relaxationsverhalten die Dynamik kolloidaler Teilchen maßgeblich beeinflussen [7–9]. Ein weiterer zentraler Aspekt ist somit die Untersuchung des allgemeinen rheologischen Verhaltens viskoelastischer Medien und dessen Einfluss auf die Teilchendynamik [10], welche sich auf die mikroskopische Ebene mittels der Mikrorheologie [11–13] erweitern lässt. Optische Pinzetten ermöglichen die gezielte Manipulation kolloidaler Teilchen sowie deren Einsatz zur Untersuchung der lokalen Eigenschaften viskoelastischer Medien [14, 15]. Dabei können sowohl lineare als auch nichtlineare mikrorheologische Eigenschaften viskoelastischer Systeme untersucht werden [3, 5, 14]. Insbesondere zeigen Rückstoßexperimente nach dem Entfernen einer äußeren Kraft charakteristische Relaxationsprozesse, die zur Bestimmung der Eigenmoden viskoelastischer Fluide genutzt werden können [16–18]. In dieser Arbeit wird die Dynamik eines Teilchens in einem viskoelastischen Medium untersucht<sup>1</sup>. Die Bewegung wird dabei durch zufällige thermische Fluktuationen des umgebenden Mediums beeinflusst, die als Brownsche Bewegung bezeichnet wird. Ist das Medium viskoelastisch, spielen Gedächtniseffekte eine wichtige Rolle. Die Gedächtniseffekte ergeben sich aus der Speicherung mechanischer Energie und deren verzögerter Freisetzung, wodurch Veränderung in der strukturellen Beschaffenheit des Mediums die spätere Dynamik des Teilchens beeinflussen [16–20]. Zudem wird untersucht, ob sich viskoelastische Medien mit einem Badteilchen-Modell beschreiben lassen, bei dem die Badteilchen linear mit einer Feder an das Teilchen gekoppelt sind. Zur Beschreibung der Dynamik wird ein System gekoppelter Langevin-Gleichungen verwendet.

In Experimenten wurden die Gedächtniseffekte viskoelastischer Medien für ein Teilchen untersucht, das mithilfe einer optischen Pinzette durch ein viskoelastisches Medium bewegt und in einen Nichtgleichgewichtszustand überführt wurde [17, 18]. Nach dem Ausschalten der optischen Pinzette resultiert eine anschließende

---

<sup>1</sup>Im Folgenden wird mit dem „Teilchen“ das zu betrachtende Teilchen in der Flüssigkeit bezeichnet.

Relaxation des Teilchens, welche sich als Rückstoßverhalten zeigt. Die Bewegung der optischen Pinzette wird dabei durch ein Protokoll vorgegeben. Diese Rückstoßrelation des Teilchens wird mithilfe des Zwei-Badteilchen-Modells in Kapitel (4) theoretisch reproduziert. Im Anschluss werden die Abhängigkeit der Rückstoßamplituden von den Scherparametern des Protokolls sowie der Einfluss einer zusätzlichen Wartezeit zwischen dem Scherprozess und dem Ausschalten der optischen Pinzette auf das Rückstoßverhalten des Teilchens analysiert.

In Kapitel (5) wird das Rückstoßverhalten des Teilchens für verschiedene Mizellenkonzentrationen untersucht, wobei dem Vorgehen in [17] gefolgt wird. Außerdem wird ein Zusammenhang zwischen dem Rückstoß, den Gedächtniseffekten und der mittleren quadratischen Verschiebung im Gleichgewicht hergeleitet.

In Kapitel (6) wird die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens bzw. Stroms im Sinuspotential einer treibenden Kraft in viskoelastischen Medien mithilfe des vereinfachten Ein-Badteilchen-Modells untersucht. Die Gedächtniszeiten des viskoelastischen Mediums werden den charakteristischen Zeitskalen der Teilchenbewegung gegenübergestellt. Dabei ist von Interesse, ob sich ein verändertes Verhalten des Teilchenstroms einstellt, wenn die Gedächtniszeiten des viskoelastischen Mediums gegenüber den Zeitskalen der Teilchenbewegung dominieren. Die resultierenden Teilchenströme werden zunächst mit dem analytischen Ausdruck für den Teilchenstrom in viskosen Medien verglichen. Es wird geprüft, inwieweit der Teilchenstrom im viskoelastischen Medium durch den analytischen Ausdruck für den Teilchenstrom im viskosen Medium mit effektiven Parametern angepasst werden kann. Hierzu werden die Potentialhöhe und die Periodenlänge als variable Parameter eingeführt und deren Einfluss auf die resultierende Anpassung untersucht.

Zusammenfassend werden folgende Fragestellungen untersucht:

- Ist es möglich, das experimentell beobachtete Rückstoßverhalten eines Teilchens nach einem Schervorgang in einem viskoelastischen Medium mithilfe des Zwei-Badteilchen-Modells zu beschreiben? Lassen sich die Rückstoßamplituden bei Variation des Scherprotokolls gemäß [18] reproduzieren?
- Können analytische Zusammenhänge zwischen dem Mobilitätskern, dem Rückstoßverhalten des Teilchens und dem zeitabhängigen mittleren Verschiebungsquadrat im thermischen Gleichgewicht gemäß [17] bestätigt werden?
- Wie verändert sich der Teilchenstrom in viskoelastischen Medien unter dem Einfluss eines periodischen Potentials und einer äußeren Triebkraft? Ergibt sich eine Änderung für große Gedächtniszeiten? Lässt sich das Verhalten durch die Wahl effektiver Parameter im analytischen Ausdruck für den Teilchenstrom im viskosen Fall beschreiben?

Zunächst werden in Kapitel (2) die theoretischen Grundlagen dargelegt. Kapitel (3) beschreibt die Methodik des Simulationscodes. Die erste Gruppe von Fragestel-

lungen zum Rückstoßverhalten des Teilchens und dessen Veränderung unter Variation der Scherparameter wird in Kapitel (4) untersucht. In Kapitel (5) wird der mathematische Zusammenhang zwischen dem Rückstoßverhalten, dem Mobilitätskern und dem zeitabhängigen mittleren Verschiebungsquadrat im Gleichgewicht analysiert. Kapitel (6) behandelt die Frage wie sich die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens in einem viskoelastischen Medium gegenüber einem rein viskosen Medium ändert, wenn es mit konstanter Kraft durch ein sinusförmiges Potential getrieben wird. In Kapitel (7) werden die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Fragestellungen gegeben.

## 2 Theoretische Grundlagen

Für die in dieser Arbeit betrachteten viskoelastischen Effekte wird eine grundlegende Einführung in die physikalische Struktur von statistischen Teilchenbewegungen benötigt. Dafür wird im Folgenden die allgemeine Struktur stochastischer Prozesse erläutert sowie die notwendigen Modelle etabliert, mittels welcher sich die Bewegung eines Teilchens in viskosen und viskoelastischen Medien beschreiben lässt. Ein zentraler Unterschied zwischen viskosen und viskoelastischen Medien besteht in den auftretenden Gedächtniseffekten (engl. „memory effects“), die sich in Form von Reibungs- und Mobilitätskernen äußern [16–18]. Diese hängen von der Vergangenheit des Systems ab. Jene Gedächtniseffekte werden im Folgenden näher betrachtet und mithilfe des Zwei-Bad-Teilchen-Modells beschrieben.

### 2.1 Langevin-Gleichung

Eine Langevin-Gleichung ist eine stochastische Differentialgleichung, die zur Beschreibung von Brownschen Teilchenbewegungen in viskosen oder viskoelastischen Flüssigkeiten genutzt werden kann [21, 22]. Zunächst werden viskose Flüssigkeiten behandelt, bevor die Betrachtung viskoelastischer Medien in den Kapiteln (2.3) und (2.4) erfolgt. Im Allgemeinen dient die Langevin-Gleichung zur Beschreibung von Systemen mit „langsam“ und „schnell“ veränderlichen Freiheitsgraden. Dabei versteht man unter „langsam“ veränderlichen Freiheitsgraden makroskopische Freiheitsgrade, welche sich auf längeren Zeitskalen ändern als die mikroskopischen „schnellen“ Freiheitsgrade des Systems. Die Langevin-Gleichung ist

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = -\gamma \vec{v}(t) - \frac{\partial U(\vec{r}, t)}{\partial \vec{r}} + \sqrt{2\gamma k_B T} \xi(t). F \quad (2.1)$$

Hierbei beschreibt  $m$  die Masse des Teilchens,  $\vec{v}(t)$  die Geschwindigkeit,  $\gamma$  den Reibungskoeffizienten,  $k_B T$  die thermische Energie mit der Boltzmannkonstante  $k_B$  und der Temperatur  $T$ .  $\xi(t)$  bezeichnet ein additives Gaußsches weißes Rauschen,

welches die fluktuierende Kraft beschreibt. Die Kraft  $f(\vec{r}, t) = -\partial U(\vec{r}, t)/\partial \vec{r}$  beschreibt den Gradienten auf das Potential  $U(\vec{r}, t)$ . Somit wird die Veränderung der langsamen Freiheitsgrade über den Ausdruck  $-\gamma \vec{v}(t) + f(\vec{r}, t)$  beschrieben, während die schnell veränderlichen Freiheitsgrade näherungsweise durch einen stochastischen Prozess repräsentiert werden. Für das Rauschen gilt unter Ensemble-mittelung

$$\langle \xi_l(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_l(t) \xi_k(t') \rangle = \delta_{lk} \delta(t - t'). \quad (2.2)$$

Das Rauschen auf ein Teilchen  $l$  hat somit den Erwartungswert Null, da die thermischen Fluktuationen des Mediums keine bevorzugte Richtung besitzen. Wird das Rauschen auf zwei Teilchen  $l, k$  betrachtet, so ist das gemittelte Rauschen delta-korreliert, sodass das jeweilige Rauschen von zwei unterschiedlichen Teilchen oder zu zwei unterschiedlichen Zeiten unabhängig voneinander ist. Im Folgenden wird auf die Vektorschreibweise verzichtet, da sich auf die Teilchenbewegung in einer Dimension konzentriert wird.

In Flüssigkeiten kann die Trägheit eines Teilchens gegenüber der viskosen Reibung vernachlässigt werden, sodass die Bewegung als überdämpfte Brownsche Bewegung beschrieben werden kann. Dies ist auf die Dominanz der viskosen Reibungskraft gegenüber der Trägheitskraft zurückzuführen. Somit folgt für kleine Massen

$$\frac{\partial x(t)}{\partial t} = \frac{1}{\gamma} f(x, t) + \sqrt{2D} \xi(t). \quad (2.3)$$

Diese Langevin-Gleichung für überdämpfte Brownsche Bewegungen beschreibt für  $f(x, t) = 0$  den Wienerprozess [23]. Wird ein Federpotential der Form  $U = k(x_0 - x)^2/2$  mit Gleichgewichtsniveau  $x_0$  und Federkonstante  $k$  angelegt und die Kraft mittels  $f = -\partial U/\partial x$  bestimmt, so ergibt sich eine Rückstellkraft. In diesem Fall beschreibt die Langevin-Gleichung einen Ornstein-Uhlenbeck-Prozess [24].

## 2.2 Ornstein-Uhlenbeck-Prozess

Der Ornstein-Uhlenbeck-Prozess (OUP) beschreibt einen der fundamentalen stochastischen Prozesse. Ein OUP wird über die Gleichung

$$\frac{\partial x(t)}{\partial t} = -\mu k(x(t) - x_0) + \sqrt{2D} \xi(t) \quad (2.4)$$

definiert [23, 24]. Der deterministische Teil wird durch das Potential der Rückstellkraft multipliziert mit der Mobilität  $\mu = 1/\gamma$  beschrieben. Das Produkt von Federkonstante  $k$  und Mobilität  $\mu$  wird im Folgenden als Kopplungskonstante bezeichnet. Der, aufgrund thermischer Fluktuationen, stochastische Teil wird über ein

Gaußsches weißes Rauschen  $\xi(t)$ , skaliert mit einem Faktor der Diffusionskonstante  $D$ , addiert. Von zentraler Bedeutung ist die Einstein-Smoluchowski-Gleichung  $D = \mu k_B T$ , welche die Mobilität  $\mu$  mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  verknüpft [25].

In Abbildung (2.1) ist eine Realisierung eines Ornstein-Uhlenbeck-Prozesses dargestellt. Als Einheiten werden  $k_B T$ ,  $\sqrt{D\gamma/\kappa}$  und  $\gamma/\kappa$  Energie, Länge und Zeit verwendet.

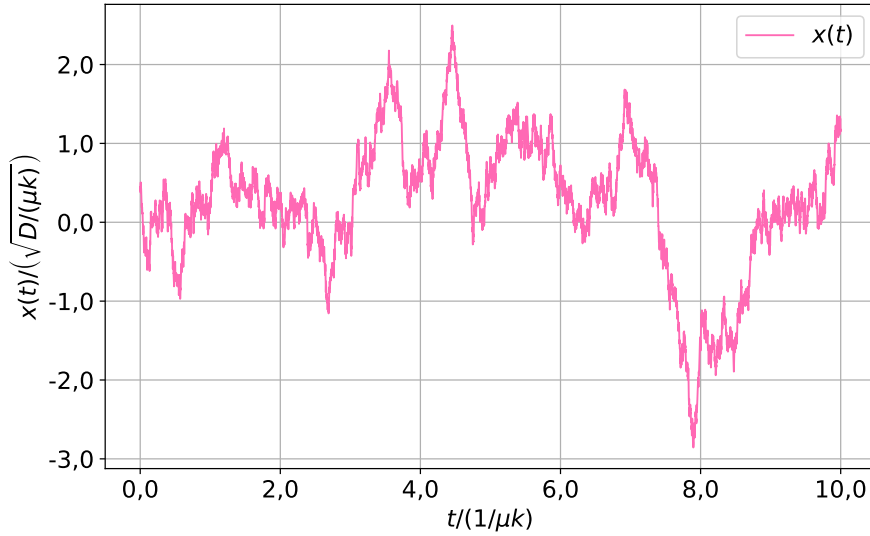


Abbildung 2.1: Teilchenposition  $x(t)$  eines eindimensionalen Ornstein-Uhlenbeck-Prozesses für eine Simulationszeit von  $T_{\text{sim}} = 10$ . Es wurde eine Schrittgröße von  $dt = 10^{-3}$  verwendet.

Wie der Abbildung (2.1) zu entnehmen ist, fluktuiert die Position um das Gleichgewichtsniveau  $x_0 = 0$ . Dies entspricht der intuitiven Erwartung, dass die Addition eines stochastischen Prozesses zur Rückstellkraft zu Fluktuationen der Position um die Ruhelage führt.

Viskoelastische Medien können über eine Kopplung des betrachteten Teilchens an sogenannte Badteilchen beschrieben werden, was in Kapitel (2.4) näher erläutert wird. Daher wird im Anschluss die Wechselwirkung zwischen Teilchen mithilfe des gekoppelten Ornstein-Uhlenbeck-Prozesses betrachtet. Für einen gekoppelten OUP folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial x(t)}{\partial t} &= -\mu k(x(t) - y(t)) + \sqrt{2D} \xi_x(t), \\ \frac{\partial y(t)}{\partial t} &= -\mu k(y(t) - x(t)) + \sqrt{2D} \xi_y(t). \end{aligned} \tag{2.5}$$

Dabei wurde die Rückstellkraft in Richtung der Gleichgewichtslage durch eine Kopplung der jeweils anderen Teilchen ersetzt. Somit werden die Änderungen der aktuellen Teilchenpositionen  $\alpha(t) \in \{x(t), y(t)\}$  durch die vorherigen Positionen der Teilchen bestimmt. In Abbildung (2.2) ist der gekoppelte OUP für verschiedene Kopplungsstärken dargestellt.

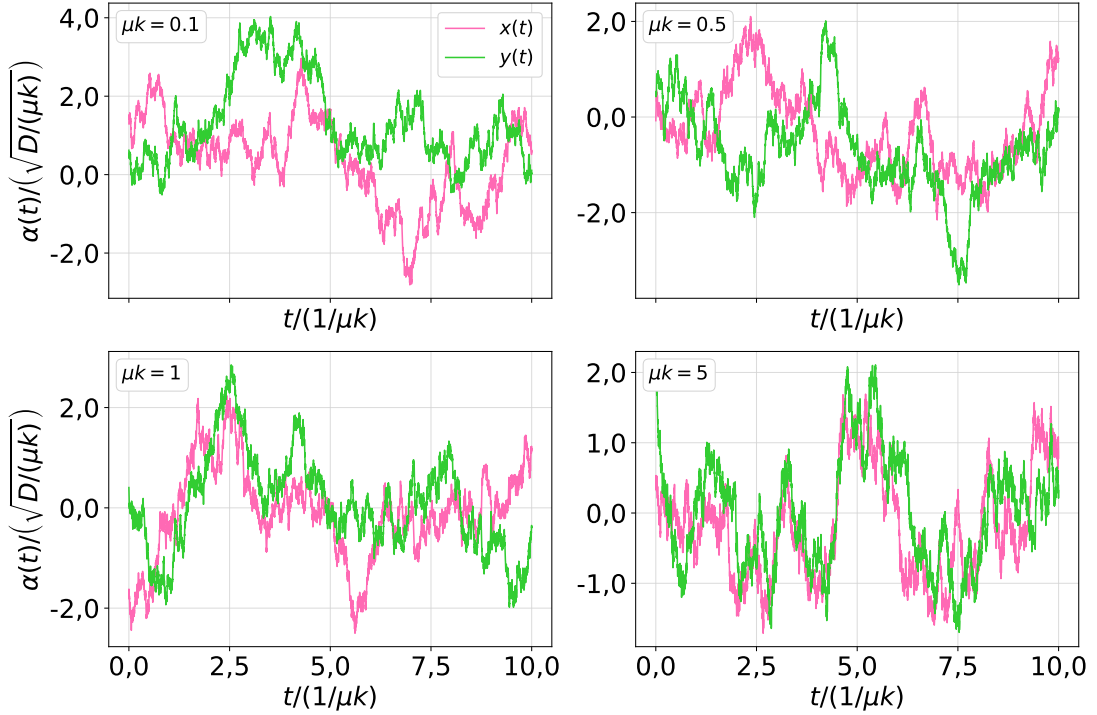


Abbildung 2.2: Die Teilchenpositionen  $\alpha(t) \in \{x(t), y(t)\}$  beider Teilchen für Realisierungen gekoppelter Ornstein-Uhlenbeck-Prozesse mit verschiedenen Kopplungsstärken  $\mu k = \{0.1, 0.5, 1, 5\}$ , Schrittgröße  $dt = 10^{-3}$  und Simulationszeit  $T_{\text{sim}} = 10$ .

Hierbei sind ähnliche Verläufe der Teilchen für größer werdende Kopplungskonstanten zu betrachten. Dies deckt sich mit der Erwartung, dass für hohe Kopplungskonstanten ein „kleben“ der beiden Teilchen aneinander zu beobachten sein müsste, da die gemittelte Position  $\langle \alpha(t) \rangle$  von der Rückstellkraft dominiert wird. Da stochastische Prozesse zufallsbedingt sind, kann eine einzelne Realisierung nur begrenzt Aufschluss über die zugrunde liegenden Eigenschaften geben. Daher wird eine Simulation häufig mit mehreren Realisationen des stochastischen Prozesses durchgeführt und anschließend eine Mittelung über die resultierenden Größen vorgenommen. Die Anzahl der durchgeführten Realisationen wird dabei mit  $n_{\text{repeats}}$  bezeichnet. Um hierfür ein Verständnis zu entwickeln, werden die Positionen  $x(t)$  und  $y(t)$  für eine Vielzahl unabhängiger Realisationen betrachtet. Aus den re-

sultierenden Positionen werden die empirischen Übergangsdichten  $p_{\text{emp}}(x, t|x(0))$  und  $p_{\text{emp}}(y, t|y(0))$  mittels Histogrammen bestimmt. Zur Validierung der Simulation werden die empirischen Dichten mit den analytischen Übergangsdichten  $p_{\text{ana}}(\alpha, t|\alpha(0))$  verglichen, die sich für den gekoppelten OUP aufgrund seiner linearen Struktur in Form als Gaußverteilungen bestimmen lassen [24, 26]<sup>2</sup>. Dies ist in Abbildung (2.3) für verschiedene Kopplungsstärken  $\mu k$  dargestellt.

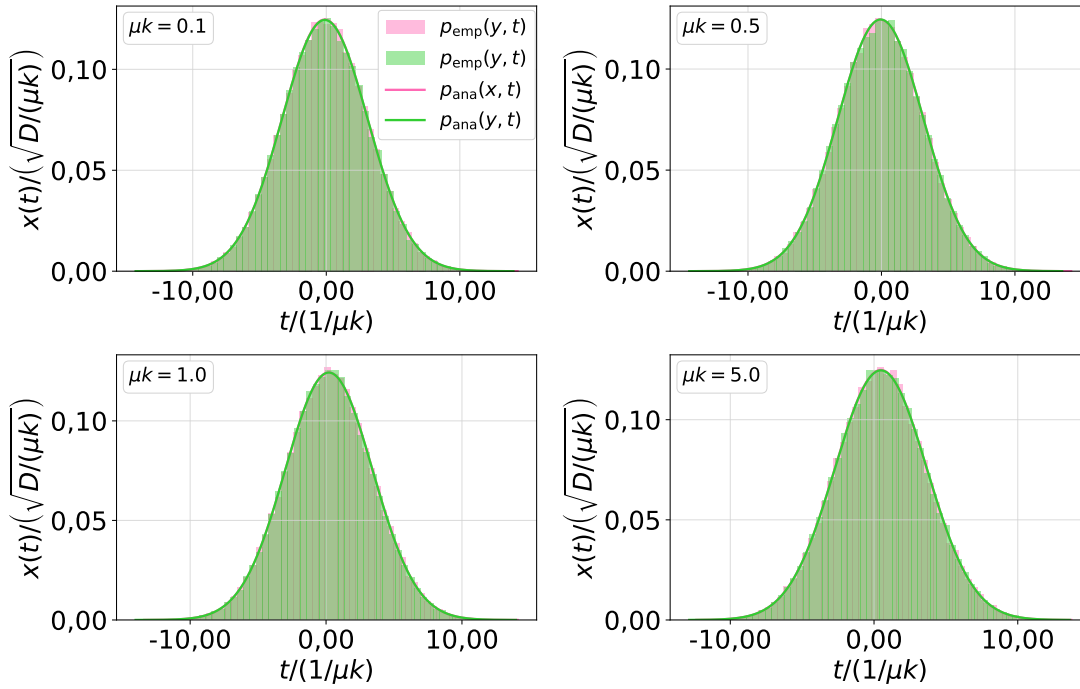


Abbildung 2.3: Empirische und analytische Übergangsdichten mit verschiedenen Kopplungsstärken  $\mu k = \{0.1, 0.5, 1, 5\}$ . Die analytischen theoretischen Dichten  $p_{\text{ana}}(\alpha, t|\alpha(0))$  stimmen mit den empirisch Dichten  $p_{\text{emp}}(\alpha, t|\alpha(0))$  überein. Es wurde eine Schrittweite von  $dt = 10^{-3}$ ,  $n_{\text{repeats}} = 100000$  Realisationen pro Kopplungsstärke sowie eine Simulationszeit von  $T_{\text{sim}} = 10$  verwendet.

Die farbigen Flächen bezeichnen die „bins“ der empirischen Übergangsdichte  $p_{\text{emp}}(\alpha, t|\alpha(0))$ , während die farblichen Linien die analytische Übergangsdichte  $p_{\text{ana}}(\alpha, t|\alpha(0))$  beschreiben. Es ergibt sich eine Gaußsche Verteilung, die erneut mit den Erwartungen und den zuvor getroffenen Aussagen eines stationären Zustands übereinstimmt und das Verhalten der Rückstellkraft zutreffend beschreibt. Falls

<sup>2</sup>Die Herleitung der analytischen Ausdrücke wird nicht weiter vertieft, da dieses Kapitel lediglich der Entwicklung eines grundlegenden Verständnisses für ein gekoppeltes OUP dient.

sich ein Teilchen also weit von dem anderen entfernt, wird die Rückstellkraft groß, und eine Reduzierung der Distanz zwischen den Teilchen ist sehr wahrscheinlich.

### 2.3 Gedächtniseffekte in viskoelastischen Medien

In den Kapiteln (2.1) und (2.2) wurden Langevin-Gleichungen in viskosen Medien betrachtet. Für viskoelastische Medien folgen komplexere Zusammenhänge aufgrund von Gedächtniseffekten (engl. „memory effects“). Während die Einstein-Smoluchowski-Beziehung für die Simulationen zu den Abbildungen (2.1), (2.2) und (2.3) gültig war, ist dieser direkte Zusammenhang in viskoelastischen Medien nicht möglich.

Als viskoelastische Fluide werden Flüssigkeiten bezeichnet, die neben dem viskosen Verhalten zusätzlich ein elastisches aufweisen. Die Viskosität  $\eta$  beschreibt den inneren Widerstand des Materials gegen das Fließen und hängt somit von der Verformungsgeschwindigkeit ab. Sie kennzeichnet die irreversible Dissipation mechanischer Energie, die bei einer zeitabhängigen Verformung auftritt. Die Antwortfunktion viskoser Medien ist also zeitabhängig. Elastizität hingegen beschreibt eine reversible Verformung unter einer Kraft, die bei Entfernung jener in den Ausgangszustand zurückkehrt. Die Antwortfunktion elastischer Medien ist also zeitunabhängig.

In viskoelastischen Medien wird ein Teil der mechanischen Energie in elastischen Prozessen gespeichert und später wieder freigesetzt, sodass die Mobilität  $\mu$  eines Teilchens von Kräften zu früheren Zeitpunkten beeinflusst wird [16–18]. Die Antwortfunktion viskoelastischer Medien ist somit ebenfalls zeitabhängig, explizit auch von Zeitpunkten in der Vergangenheit, sodass sie über integrale Ausdrücke beschrieben wird. Demnach kann der viskoelastischen Flüssigkeit ein „Gedächtnis“ an die Bewegung des Teilchens in der Vergangenheit zugeschrieben werden. Die charakteristische Zeitskala, auf welcher dem Medium ein elastisches Verhalten zugeschrieben werden kann - es somit ein Gedächtnis für diese Zeitspanne hat - wird als Gedächtniszeit bezeichnet. Gedächtniseffekte beschreiben also die Tatsache, dass die Kraft auf ein Teilchen nicht nur von seiner aktuellen Position abhängt, sondern auch von seiner Vergangenheit. Somit liegt ein Nicht-Markov-Prozess vor [27].

Mathematisch können die Gedächtniseffekte durch zeitabhängige verallgemeinerte Reibungs- und Mobilitätskernen (engl. „friction and mobility kernels“) beschrieben werden, die als Faltung der Kraft über die zeitliche Vorgeschichte des Systems auszudrücken sind. Um ein konkreteres Bild für die Beschreibung der Gedächtniseffekte zu erhalten, wird im Anschluss erläutert, wie sich die Reibungs- und Mobilitätskerne bestimmen lassen.

Da die wirkenden Kräfte zeitabhängig sind, verändert sich die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $P(x, t)$  im Verlauf der Zeit. Die Dynamik des Systems kann daher

nicht durch eine statische Verteilung beschrieben werden, sondern erfordert eine zeitabhängige Beschreibung, wie sie etwa durch die Fokker-Planck-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [\mu(x, t) P(x, t)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D(x, t) P(x, t)] \quad (2.6)$$

gegeben ist [22, 28]. Häufig wird direkt von der Smoluchowski-Gleichung gesprochen, da es sich bei der Variable  $x$  um die Teilchenposition handelt. Die Gleichung (2.6) kann durch den Smoluchowski-Operator

$$\Omega(t) = \Omega_{\text{eq}} - \frac{D}{k_B T} F_{\text{ex}}(t) \frac{\partial}{\partial x} = \Omega_{\text{eq}} + \Omega_{\text{ex}}(t) \quad (2.7)$$

mit Diffusionskoeffizient  $D$  ausgedrückt werden [17]. Befindet sich das System im Gleichgewicht so ist die extern angelegte Kraft auf das Teilchen  $F_{\text{ex}}$  Null. Befindet sich das System jedoch im Nichtgleichgewicht so wird es von einer externen Kraft  $F_{\text{ex}} \neq 0$  am equilibrieren gehindert. Das Nichtgleichgewicht wird im Folgenden mit einer Tilde bezeichnet. Für das Anwenden des Smoluchowski-Operators auf die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $P(x, t)$  ergibt sich somit

$$\partial_t(P_{\text{eq}} + \tilde{P}) = (\Omega_{\text{eq}} + \Omega_{\text{ex}})(P_{\text{eq}} + \tilde{P}) = \underbrace{\Omega_{\text{eq}} P_{\text{eq}}}_{\text{Term A}} + \underbrace{\Omega_{\text{eq}} \tilde{P}}_{\text{Term B}} + \underbrace{\Omega_{\text{ex}} P_{\text{eq}}}_{\text{Term C}} + \underbrace{\Omega_{\text{ex}} \tilde{P}}_{\text{Term D}}, \quad (2.8)$$

wobei die expliziten Abhängigkeiten von  $x$  und  $t$  weggelassen wurden. Diese Gleichung lässt sich zu

$$\partial_t \tilde{P} = \underbrace{\Omega_{\text{eq}} \tilde{P}}_{\text{Term B}} + \underbrace{\Omega_{\text{ex}} P_{\text{eq}}}_{\text{Term C}} + \underbrace{\Omega_{\text{ex}} \tilde{P}}_{\text{Term D}}, \quad (2.9)$$

vereinfachen, da  $P(x, t)$  im Gleichgewicht nicht zeitabhängig ist, und  $\Omega_{\text{eq}} P_{\text{eq}} = 0$  ist, entfallen die Terme  $\partial_t P_{\text{eq}}$  und „Term A“. Für eine kleine extern anzulegende Kraft  $F_{\text{ex}}$  auf das Teilchen ergibt sich in linearer Ordnung für die Smoluchowski-Gleichung<sup>3</sup>

$$\partial_t \tilde{P}(F_{\text{ex}}) = \underbrace{\Omega_{\text{eq}} \tilde{P}(F_{\text{ex}}(t))}_{\text{Term B}} + \underbrace{\Omega_{\text{ex}}(F_{\text{ex}}(t)) P_{\text{eq}}}_{\text{Term C}} + \mathcal{O}(F_{\text{ex}}^2). \quad (2.10)$$

Die Gleichung (2.10) wurde dabei in linearer Störungstheorie entwickelt, sodass „Term D“ entfällt. Wird  $\Omega_{\text{ex}}(t) = -\frac{D}{k_B T} F_{\text{ex}}(t) \frac{\partial}{\partial x}$  in die Gleichung (2.10) eingesetzt und diese gelöst, ergibt sich

$$\tilde{P} = -\frac{\beta}{\gamma} \int_{-\infty}^t dt' F_{\text{ex}}(t') \cdot e^{(t-t') \Omega_{\text{eq}}} F P_{\text{eq}}. \quad (2.11)$$

<sup>3</sup>Von nun an wird die Gleichheit von Termen, die sich nur in höheren als der linearen Ordnung unterscheiden, mit  $\stackrel{\mathcal{O}}{=}$  bezeichnet.

Hierbei bezeichnet  $\beta = 1/k_B T$  und  $F$  die intern wirkenden Kräfte des Mediums. Somit ist es möglich, die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion im Nichtgleichgewicht in Form eines integralen Ausdrucks über die Zeit zu erhalten. Dies ist von besonderer Bedeutung, da die Reibungs- und Mobilitätskerne von der Geschwindigkeit des Teilchens von vorherigen Ereignissen abhängen muss. Diese Voraussetzung wird in Gleichung (2.11) erfüllt. Für die Ortsobservable  $\langle x(t) \rangle$  folgt somit

$$\partial_t \langle x(t) \rangle \stackrel{\mathcal{O}}{=} \gamma^{-1} F_{\text{ex}}(t) - \int_{-\infty}^t dt' \gamma^{-1} F_{\text{ex}}(t') M(t - t'), \quad (2.12)$$

wobei  $M(t - t')$  als der Mobilitätskern mit

$$M(t - t') = D \left\langle \beta F e^{(t-t')\Omega_{\text{eq}}^\dagger} \beta F \right\rangle_{\text{eq}} \quad (2.13)$$

ausgewertet im Gleichgewicht zu verstehen ist. Das Bilden der zeitlichen Ableitung ergibt dabei den adjungierten Smoluchowski-Operator. Die Mobilität  $\mu$  im viskoelastischen Fluiden wird also nicht mehr über die Einstein-Smoluchowski-Beziehung beschrieben, sondern über den Ausdruck in Gleichung (2.13). Schließlich ergibt sich für den Reibungskern

$$\gamma^{-1} F_{\text{ex}}(t) \stackrel{\mathcal{O}}{=} v(t) + \int_{-\infty}^t dt' v(t') m(t - t'). \quad (2.14)$$

Hierbei wurde die zeitliche Ableitung über die Ortsobservable aus Gleichung (2.12) als Teilchengeschwindigkeit und eine Umstrukturierung der Terme vorgenommen. Der Reibungskern wird mit  $m(t - t')$  beschrieben, welcher sich aus dem Mobilitätskern gemäß Gleichung (2.13) ergibt. Bei den Integralgleichungen und (2.14) handelt es sich um Volterra-Integralgleichungen zweiter Art, mit variabler unterer Integrationsgrenze [29].

Eine genaue Anwendung der Reibungs- und Mobilitätskerne wird im anschließenden Kapitel (2.4) diskutiert. Eine weitere Vertiefung zum Mobilitätskern wird in den Kapiteln (4), (5) und stattfinden, um Rückstoßeffekte in viskoelastischen Medien zu betrachten.

## 2.4 Das Zwei-Badteilchen-Modell

Um eine modellhafte Vorstellung der in Kapitel (2.3) ermittelten Reibungs- und Mobilitätskerne zu erhalten, wird das sogenannte Zwei-Badteilchen-Modell („two-bath particle model“) eingeführt, welches auf experimentellen Befunden basiert [16–18] und in theoretischen Arbeiten, wie der vorliegenden, validiert wird.

In den Kapiteln (4) und (5) wird gezeigt, dass sich bestimmte Experimente in viskoelastischen Medien nicht vollständig durch ein einzelnes Badteilchen beschreiben

lassen, da zwei voneinander getrennte Relaxationsprozesse auftreten. Dem System ist es also möglich, über zwei verschiedene Zeitskalen in den ungestörten Grundzustand zu relaxieren. Somit ist eine Modellierung über zwei gekoppelte Badteilchen, die unterschiedliche Relaxationszeiten aufweisen, nötig. Die Badteilchen werden mit den Gedächtniseffekten und Gedächtniszeiten aus dem Kapitel (2.3) beschrieben. In Abbildung (2.4) ist der physikalische Aufbau des Zwei-Badteilchen-Modells schematisch skizziert.

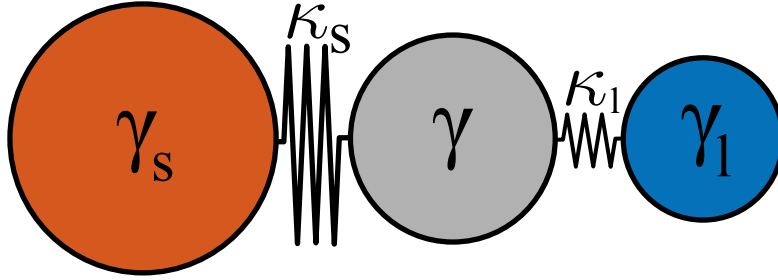


Abbildung 2.4: Zwei-Badteilchen-Modells mit den Badteilchen für schnelle (engl. „short“) und langsame (engl. „long“) Relaxationszeiten  $\tau_{s,l}$  für die jeweiligen Reibungskoeffizienten und Federkonstanten. Für die Koeffizienten gelten die Zusammenhänge  $\gamma_s > \gamma > \gamma_l$ , sowie  $\kappa_s > \kappa_l$ .

In der Abbildung (2.4) sind drei Teilchen mit verschiedenen Reibungskoeffizienten dargestellt, welche mit zwei Federn verbunden sind. Dabei liegt das Teilchen mit dem Reibungskoeffizient  $\gamma$  in der Mitte und ist mit den beiden äußeren Teilchen, den Badteilchen, über jeweils eine Feder mit der Federkonstante  $\kappa_i$  mit  $i \in \{s, l\}$  gekoppelt. Die gekoppelten Bewegungsgleichungen haben die Form

$$\dot{x}(t) = \frac{1}{\gamma} \left[ F_{\text{ex}}(t) - \sum_i \kappa_i [x(t) - x_i(t)] \right] + \sqrt{2D} \xi(t) \quad (2.15)$$

$$\dot{x}_i(t) = \frac{1}{\gamma_i} [-\kappa_i [x_i(t) - x(t)]] + \sqrt{2D_i} \xi_i(t), \text{ mit } i \in \{s, l\}, \quad (2.16)$$

wobei  $\gamma$  und  $\gamma_i$  die Reibungskoeffizienten und  $\kappa_i$  die Federkonstanten des Systems beschreiben. Auf das Teilchen wirkt eine externe konservative Kraft  $F_{\text{ex}}(t)$ , welche im Allgemeinen abhängig von der Teilchenposition ist. Diese wird in den folgenden Teilkapiteln jeweils an das zu untersuchende System angepasst. Das additive Gaußsche weiße Rauschen folgt erneut aus der bekannten überdämpften Langevin-Gleichung. Die Differentialgleichung aus Gleichung (2.15) entspricht dem Teilchen, an dem die beiden Badteilchen gekoppelt sind, während die Gleichung (2.16) die Bewegungsgleichung für die jeweiligen Badteilchen beschreiben. Für die beiden Badteilchen gibt es keine Kopplung untereinander, da das Relaxationsverhalten

bzgl. des Teilchens zu beschreiben ist.

Es ist hierbei wichtig, zwischen den Gedächtniszeiten  $\tilde{\tau}_i$  des Mediums und den Relaxationszeiten  $\tau_i$  der Langevin-Gleichung zu unterscheiden, da im Allgemeinen mehr als nur die Kopplungspotentiale der Badteilchen zugrunde liegen können. Für die Gedächtniszeiten der viskoelastischen Lösung ergeben sich die unabhängigen Gedächtniszeiten der Badteilchen über den Zusammenhang

$$\tilde{\tau}_i = \frac{\gamma_i}{\kappa_i} \text{ mit } i \in \{s, l\}. \quad (2.17)$$

Diesbezüglich liegt für das Badteilchen mit kurzen Gedächtniszeiten  $\tilde{\tau}_s$  eine Beschreibung der schnellen lokalen Umgebung des Teilchens vor, während die langen Gedächtniszeiten  $\tilde{\tau}_l$  die Kopplung an das viskoelastische Netzwerk beschreiben. Dementsprechend sind die langen Gedächtniszeiten  $\tilde{\tau}_l$  stark variabel unter Veränderung des viskoelastischen Mediums, wie in Kapitel (5) detaillierter ausgeführt wird. Der Zusammenhang des Zwei-Badteilchen-Modells mit dem Reibungs- und Mobilitätskern wird im Folgenden dargelegt. Wird die Langevin-Gleichung (2.16) gelöst, so resultiert

$$x_i(t) = x_i(t_0)e^{\frac{t_0}{\tilde{\tau}_i}} + \frac{1}{\tilde{\tau}_i} \int_{t_0}^t dt' e^{-\frac{t-t'}{\tilde{\tau}_i}} x(t') + \sqrt{2D_i} \int_{t_0}^t dt' e^{-\frac{t-t'}{\tilde{\tau}_i}} \xi_i(t'). \quad (2.18)$$

Für die Grenzwertbetrachtung  $\lim_{t_0 \rightarrow -\infty}$  folgt mit partieller Integration

$$\begin{aligned} x_i(t) &= e^{-\frac{t-t'}{\tilde{\tau}_i}} x(t') \Big|_{-\infty}^t - \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{t-t'}{\tilde{\tau}_i}} \dot{x}(t') + \sqrt{2D_i} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{t-t'}{\tilde{\tau}_i}} \xi_i(t') \\ &= x(t) - \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{t-t'}{\tilde{\tau}_i}} \dot{x}(t') + \sqrt{2D_i} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{t-t'}{\tilde{\tau}_i}} \xi_i(t'), \end{aligned} \quad (2.19)$$

wobei  $\lim_{t_0 \rightarrow -\infty} e^{-\frac{t-t_0}{\tilde{\tau}_i}} x(t_0) = 0$  gilt [30]. Wird Gleichung (2.19) in Gleichung (2.15) eingesetzt, so folgt

$$\gamma \dot{x}(t) = F_{\text{ex}}(x(t)) - \sum_i \kappa_i \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{t-t'}{\tilde{\tau}_i}} \dot{x}(t') + \underbrace{\sum_i \kappa_i \sqrt{2D_i} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{t-t'}{\tilde{\tau}_i}} \xi_i(t')}_{= \tilde{\xi}(t)} + \gamma \sqrt{2D} \xi(t). \quad (2.20)$$

Das Umformen dieser Gleichung ergibt

$$\int_{-\infty}^t dt' \left[ 2\gamma \delta(t-t') + \sum_i \kappa_i e^{-\frac{t-t'}{\tilde{\tau}_i}} \right] \dot{x}(t') = F_{\text{ex}}(x(t)) + \tilde{\xi}(t). \quad (2.21)$$

Hierbei beschreibt die Delta-Distribution gerade Funktionen, dies wird durch den Faktor 2 ausgedrückt. Das Rauschen  $\tilde{\xi}(t)$  ist ein Gaußscher Prozess [30] mit Mittelwert Null und Korrelation

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\xi}(t) \tilde{\xi}(t') \rangle &= \sum_i \kappa_i^2 2D_i \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t'} dt_2 e^{-\frac{t-t_1}{\tau_i}} e^{-\frac{t'-t_2}{\tau_i}} \underbrace{\langle \xi_i(t_1) \xi_i(t_2) \rangle}_{\delta(t_1-t_2)} + 2\gamma k_B T \underbrace{\langle \xi(t) \xi(t') \rangle}_{\delta(t-t')} \\
 &= 2\gamma k_B T \delta(t-t') + \sum_i \kappa_i^2 2D_i e^{-\frac{t+t'}{\tau_i}} \int_{-\infty}^{\min(t,t')} dt'' e^{2\frac{t''}{\tau_i}} \\
 &= 2\gamma k_B T \delta(t-t') + \sum_i \kappa_i k_B T e^{-\frac{|t-t'|}{\tau_i}}.
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Mithilfe der Gleichungen (2.21) und (2.22) lässt sich der Gedächtniskern  $\Gamma$  des Mediums vollständig mit

$$F_{\text{ex}}(x(t)) + \tilde{\xi}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \Gamma(t-t') \dot{x}(t') \tag{2.23}$$

$$\Gamma(t-t') = 2\gamma \delta(t-t') + \gamma m(t-t') \tag{2.24}$$

bestimmen, wobei  $m(t-t')$  den Reibungskern aus Gleichung (2.14) beschreibt. Die Delta-Distribution  $\delta(t-t')$  kann dem bekannten viskosen Verhalten zugeschrieben werden und garantiert die Boltzmannverteilung im Gleichgewicht [27, 30]. Um die Gedächtniseffekte viskoelastischer Medien nun über das Zwei-Badteilchen-Modell zu beschreiben, wird der Reibungskern angepasst. Dieser muss die verschiedenen, exponentiell abfallenden Gedächtniszeiten des Mediums korrekt beschreiben, sodass

$$m(t) = \frac{\kappa_s}{\gamma} e^{-\frac{t}{\tau_s}} + \frac{\kappa_l}{\gamma} e^{-\frac{t}{\tau_l}} \tag{2.25}$$

folgt. Hierbei hängt der Reibungskern mit den charakteristischen Gedächtniszeiten des viskoelastischen Mediums zusammen. Dies ist konsistent mit der Erwartung, da der Gedächtniseffekt für zeitlich weit zurückliegende Ereignisse abnehmen sollte und neu auftretende Ereignisse einen stärkeren Einfluss auf die Trajektorie des Teilchens ausüben. Der Gedächtniseffekt hängt somit direkt von der Korrelation des Rauschens, genauer von den schnell fluktuierenden Freiheitsgraden des viskoelastischen Mediums ab, sodass der bestehende Zusammenhang aus Kapitel (2.1) und (2.3) mit dem verallgemeinerten zweiten Fluktuations-Dissipations-Theorem für Langevin-Gleichungen mit Gedächtniskern bestätigt werden kann.

### 3 Simulationsverfahren

Die technische Implementierung für die Simulationen in den Kapiteln (2.2), (4), (5) sowie Kapitel (6) gestaltet sich relativ ähnlich, da in jedem Fall eine Langevin-Gleichung zu lösen ist.

Zu einer gegebenen Bewegungsgleichung des Teilchens im eindimensionalen Raum ist im Allgemeinen noch eine Beschreibung weiterer Teilchen zu berücksichtigen. Hierbei werden die Gleichungen in die Form

$$\begin{aligned}x(t + dt) &= x(t) + \mu f(x, t)dt + \sqrt{2Ddt}\xi(t) \\x_i(t + dt) &= x_i(t) + \mu_i f_i(x_i, t)dt + \sqrt{2D_i dt}\xi_i(t)\end{aligned}\tag{3.1}$$

gebracht. Anzumerken ist, dass die Änderung des Rauschens mit  $\sqrt{dt}$  skaliert. Dies liegt an der Natur des Rauschens, welche sich aus einem Wiener-Prozess mit der Varianz  $\chi \propto dt$  und einem Mittelwert Null ableitet [23]. Somit steigt die Standardabweichung mit dem Faktor  $\sqrt{dt}$ . Das weiße Gaußsche Rauschen wird mit dem Box-Muller Verfahren implementiert [31]. In den Kapiteln (4) und (5) handelt es sich bei der Kraft  $f(x, t)$  um die beschriebene Federkraft aus den Gleichungen (2.15) und (2.16) für viskoelastische Gedächtniseffekte und eine externe Kraft verursacht durch eine optische Pinzette. In dem Kapitel (6) wird neben dem Federpotential die Triebkraft  $f$  und ein periodisches Potential  $U(x)$  zugrunde gelegt, welche im Unterkapitel (6.2) genauer beschrieben wird.

Die Simulation der Langevin-Gleichung (3.1) für eine bestimmte Zeit  $T_{\text{sim}}$  erfordert die Berechnung der Teilchenpositionen zu jedem Zeitpunkt, dabei wird eine sinnvolle Diskretisierung der Zeitschritte  $dt$  gewählt. Diese ist, wie auch die Angaben zur Simulationszeit, den Realisierungen  $n_{\text{repeats}}$  und weiteren Simulationsparametern, im jeweiligen Kapitel oder in der Legende der zugehörigen Grafik angegeben. Für die numerische Lösung von stochastischen Differentialgleichungen wird das Euler-Maruyama-Verfahren verwendet [23]. Die Anzahl der Simulationsschritte ist

$$N_{\text{steps}} = \frac{T_{\text{sim}}}{dt}.\tag{3.2}$$

Um die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen zu bestimmen, werden des Start- und Endpositionen des Teilchens voneinander subtrahiert und durch die Simulationszeit  $T_{\text{sim}}$  dividiert,

$$v = \frac{x_{\text{start}} - x_{\text{ende}}}{T_{\text{sim}}}.\tag{3.3}$$

Es findet eine Mittelung über viele Realisierungen statt, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Auf ähnliche Art kann die mittlere quadratische Verschiebung berechnet und gemittelt werden. Die Daten werden in einer CSV-Datei gespeichert

und später zur Grafikerstellung ausgelesen.

In dem Kapitel (6.5) werden Fitprogramme für die simulierten Daten verwendet und eine vorgegebene Fitfunktion an die Simulationsdaten angepasst [32]. Dazu werden die freien Parameter der Funktion iterativ variiert, um die Abweichung zwischen den simulierten Datenpunkten und den durch die Fitfunktion berechneten Werten zu minimieren. Als Maß für diese Abweichung werden unter anderem die Residuen zwischen dem jeweiligen Datenpunkt und dem zugehörigen Fitwert bestimmt. Aus den Residuen wird eine Zielfunktion, beispielsweise die Summe der quadrierten Residuen, gebildet und minimiert [33]. Zudem passt das Trust-Region-Verfahren die Modellparameter iterativ an die Daten an, wobei es die Größe der Parameteränderung pro Iterationsschritt begrenzt und dadurch insbesondere bei nichtlinearen oder schlecht konditionierten Fits eine stabile Optimierung ermöglicht [33, 34]. Dazu wird ausgehend von einem Parametersatz innerhalb einer begrenzten Region ein neuer Parametersatz bestimmt und anschließend anhand des Vergleichs zwischen vorhergesagter und tatsächlicher Verbesserung entschieden, ob der Schritt akzeptiert und die Region vergrößert oder verkleinert wird.

## 4 Rückstoßeffekte in Medien

In diesem Kapitel wird die Simulation des Zwei-Badteilchen-Modells hinsichtlich der Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus der wissenschaftlichen Publikation „Recoil experiments determine the eigenmodes of viscoelastic fluids“ untersucht [18]. In der experimentellen Arbeit wird ein Teilchen betrachtet, das sich zunächst im Gleichgewicht befindet und anschließend mit einer optischen Pinzette (engl. „optical tweezer“) durch ein viskoelastisches Medium gezogen wird. Darauf folgend wird die von der optischen Pinzette erzeugte Falle ausgeschaltet und die Änderung der Teilchenposition betrachtet. Dabei ergibt sich ein „Zurückschnellen“ des Teilchens, welches als Rückstoß (engl. „Recoil“) bezeichnet wird. Es wird die Abhängigkeit des Rückstoßes von der Scherzeit  $t_{\text{sh}}$  und der Schergeschwindigkeit  $v$  der optischen Pinzette überprüft sowie deren Einfluss auf das Teilchen begutachtet. Hierbei werden die Eigenmoden während und nach dem Scherprozess durch die Relaxationszeiten der Badteilchen beschrieben. Die Analyse der Rückstoßeffekte ist ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit und wird in diesem Kapitel sowie im nächsten Kapitel (5) weiter vertieft.

### 4.1 Experimentelle Beobachtungen

In viskoelastischen Medien treten gemäß Kapitel (2.3) Gedächtniseffekte auf. Es soll nun untersucht werden, ob die Verwendung des Zwei-Badteilchen-Modells eine korrekte Beschreibung liefert. In der wissenschaftlichen Veröffentlichung wird

das Teilchen mit einer optischen Pinzette durch ein viskoelastisches Medium, in Form einer Mizellenlösung, in Richtung  $-\vec{x}$  gezogen. Ein Ausschalten der optischen Pinzette nach einer Scherzeit  $t_{\text{sh}}$  resultiert in einer Teilchenbewegung in die entgegengesetzte Richtung  $\vec{x}$  [16], die als Rückstoß bezeichnet wird.

Für das Rückstoßverhalten lässt sich in den experimentellen Ergebnissen ein doppel-exponentieller Abfall feststellen der bei Variation des Scherprotokolls bestehen bleibt. Unter dem Scherprotokoll ist die experimentelle Versuchsdurchführung vor dem Abschalten der optischen Pinzette zu verstehen. Abbildung (4.1) zeigt die Teilchenposition während der Bewegung in der Falle und das daran anschließende Rückstoßverhalten.

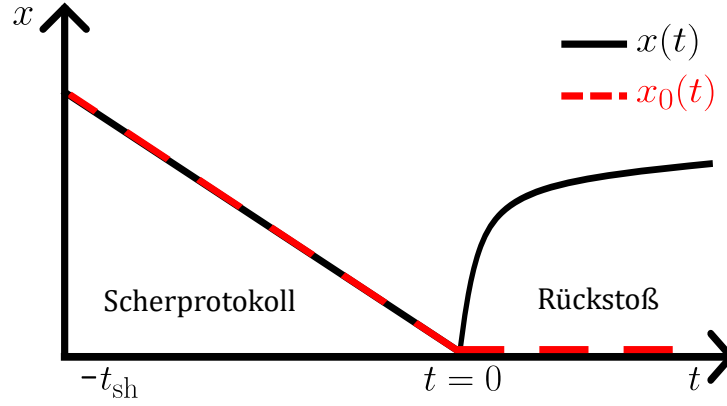


Abbildung 4.1: Teilchenposition  $x(t)$  während des Scherprotokolls und des anschließenden Rückstoßverhaltens. Für  $t < 0$  wird das Teilchen gemäß dem Scherprotokoll durch das Medium bewegt, während es sich für  $t > 0$  aufgrund des Rückstoßes in die entgegengesetzte Richtung bewegt [18]. Die Position der optischen Pinzette ist  $x_0(t)$ .

Für die Beschreibung des Systems während und nach dem Scherprozess arbeitet die wissenschaftliche Publikation unterschiedliche Eigenmoden des Systems heraus, die verschiedene Zeitskalen widerspiegeln. Das Teilchen kann während des Scherprotokolls mit den Gedächtniszeiten  $\tilde{\tau}_i$  aus Gleichung (2.17) beschrieben werden und während des Rückstoßes mit den Relaxationszeiten  $\tau_i$  der Badteilchen. Diese unterscheidet sich von den Gedächtniszeiten  $\tilde{\tau}_i$ . Der Rückstoß ist mit dem Ausdruck

$$\langle x(t) \rangle - \langle x(0) \rangle = A_{\text{tot}} - A_s e^{\frac{-t}{\tau_s}} - A_l e^{\frac{-t}{\tau_l}}. \quad (4.1)$$

gegeben. Die Amplituden der Exponentialfunktionen werden als Rückstoßamplituden  $A_j \in \{s, l, \text{tot}\}$  bezeichnet. In der experimentellen Arbeit wird insbesondere das Rückstoßverhalten anhand der Rückstoßamplituden bei der Variation des

Scherprotokolls untersucht.

Der Rückstoß des Teilchens wird im Kapitel (4.2) untersucht und die Veränderungen des Rückstoßverhaltens für variable Schergeschwindigkeiten  $v$  und -zeiten  $t_{\text{sh}}$  der optischen Pinzette in Kapitel (4.3). In Kapitel (4.4) wird die optische Pinzette nach Ablauf der Scherzeit für eine Wartezeit  $t_w$  an der Position  $x_0(0)$  fixiert und die Auswirkungen auf den Rückstoß erörtert. In den Unterkapiteln wird dabei zusätzlich die mathematische Beschreibung und die Ermittlung der Eigenmoden erläutert.

## 4.2 Theoretische Beschreibung von Rückstoßeffekten

Für die Untersuchung der Rückstoßamplituden werden die Langevin-Gleichungen (2.15) und (2.16) mit der externen Kraft  $F_{\text{Falle}}$  der optischen Falle modifiziert, welche durch die optische Pinzette erzeugt wird. Dabei ergeben sich die Gleichungen

$$\begin{aligned}\gamma \dot{x}(t) &= F_{\text{Falle}}(t) - \sum_i \kappa_i [x(t) - x_i(t)] + \sqrt{2D}\xi(t), \\ \gamma_i \dot{x}_i(t) &= -\kappa_i [x_i(t) - x(t)] + \sqrt{2D_i}\xi_i(t), \quad i \in \{\text{s}, \text{l}\},\end{aligned}\tag{4.2}$$

die entsprechend der Vorgehensweise aus Kapitel (3) implementiert wurden. Die Kopplung der Badteilchen ist analog zur Abbildung (2.4). Für die Simulationen werden  $\sqrt{D\gamma/\kappa}$ ,  $\gamma/\kappa$  und  $k_B T$  als Einheiten für Länge, Zeit und Energie verwendet. Die Simulationsparameter dieses Kapitels können der Tabelle (A.1) aus dem Anhang entnommen werden.

Die Kraft der optischen Falle wirkt nur auf das Teilchen und nicht auf die Badteilchen, da letztere als effektive Freiheitsgrade des Mediums zu verstehen sind. Für die optische Falle ergibt sich der Term  $F_{\text{Falle}} = \kappa_0(t)[x(t) - x_0(t)]$ , in welchem  $\kappa_0$  die sehr starke Federkonstante der optischen Falle ist. Zur Zeit  $t = 0$  wird die optische Pinzette ausgeschaltet, sodass ab diesem Zeitpunkt  $\kappa_0(t) = 0$  ist. Für die Position  $x_0(t)$  der optischen Pinzette gilt gemäß Abbildung (4.1)

$$x_0(t) = \begin{cases} vt_{\text{sh}}, & t \leq -t_{\text{sh}}, \\ -vt, & -t_{\text{sh}} \leq t \leq 0, \\ 0, & t \geq 0. \end{cases}\tag{4.3}$$

Somit wird der Rückstoß des Teilchens an der Position  $x(0) = 0$  betrachtet. Die Kopplung der Badteilchen an das Teilchen kann während des Schervorgangs  $t \in [-t_{\text{sh}}, 0)$  mithilfe der Schergeschwindigkeit  $v = 3$  und Scherzeit  $t_{\text{sh}} = 8$  ausgedrückt werden. Während der Scherung wird in der wissenschaftlichen Publikation [18] die Näherung  $x(t) = x_0(t)$  verwendet, sodass der Fluktuationsterm nicht

berücksichtigt wird. Damit folgt

$$\gamma \langle \dot{x}_i(t) \rangle = \kappa_i [\langle x_i(t) \rangle - x_0(t)] \Rightarrow \langle \dot{x}_i(t) \rangle = \frac{1}{\tilde{\tau}_i} \underbrace{[\langle x_i(t) \rangle - x_0(t)]}_{\tilde{u}_i(t)}. \quad (4.4)$$

Die zeitliche Ableitung von  $\tilde{u}_i(t)$  ergibt eine lineare Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten

$$\dot{\tilde{u}}_i(t) = \langle \dot{x}_i(t) \rangle + v = \frac{1}{\tilde{\tau}_i} \tilde{u}_i(t) + v. \quad (4.5)$$

Wird der homogene und partikuläre Teil gelöst [26], ergibt sich

$$\tilde{u}_i(t) = v \tilde{\tau}_i \left( 1 - e^{-\frac{t-t_{\text{sh}}}{\tilde{\tau}_i}} \right). \quad (4.6)$$

Für  $t = -t_{\text{sh}}$  gilt aufgrund des thermischen Gleichgewichts  $\langle x_i(-t_{\text{sh}}) \rangle = \langle x(-t_{\text{sh}}) \rangle = x_0(-t_{\text{sh}})$ , sodass  $\tilde{u}_i(-t_{\text{sh}})$  entfällt. Die Gleichung (4.6) beschreibt einen wichtigen Zusammenhang zwischen dem Rückstoß, der Schergeschwindigkeit und -zeit und wird im Kapitel (4.3) und (4.4) aufgegriffen.

Die zwei verschiedenen Eigenmoden des Zwei-Badteilchen-Modells während des Scherens und nach dem Scheren lassen sich mit zwei extremen Kopplungsstärken der Federkonstante  $\kappa_0(t)$  beschreiben. Während des Scherprozesses liegt für  $\kappa_0(t) \rightarrow \infty$  ein nahezu deterministisches Verhalten des Teilchens vor. In diesem Fall entkoppeln die Relaxationszeiten der Badteilchen, was im Folgenden als nicht reziprokes Verhalten bezeichnet wird [18]. Diese sind dabei über Gleichung (2.17) gegeben, sodass die Gedächtniszeiten  $\tilde{\tau}_i$  mit den Eigenmoden während des Scherens übereinstimmen. Für die nicht reziproken Relaxationszeiten ergibt sich  $\tilde{\tau}_1 = 4,4$  und  $\tilde{\tau}_s = 0,73$ . Das viskoelastische Medium kann also über den vertrauten Gedächtniskern aus Gleichung (2.24) beschrieben werden.

Bei naiver Betrachtung könnte zunächst angenommen werden, dass sich die Eigenmoden des Systems nach dem Ausschalten der optischen Pinzette erneut mit den bekannten Relationen für die Gedächtniszeiten beschreiben lassen. Dies ist allerdings nicht der Fall. Während die Gedächtniszeiten die charakteristischen Zeiten sind, für welche Gedächtniseffekte vorliegen, so beschreiben die reziproken Relaxationszeiten  $\tau_i$  die Eigenwerte der Langevin-Gleichung. Jene drücken aus wie schnell das gesamte gekoppelte System relaxiert. Für eine Federkonstante der Form  $\kappa_0(t) \rightarrow 0$  ergibt sich ein Kräftegleichgewicht, bei welchem das Teilchen vollständig an die Badteilchen koppelt [16]. Wird die optische Pinzette ausgeschaltet, wird die Federkraft zwischen den Badteilchen geringer und das Teilchen die elastisch gespeicherte Energie frei setzt. Die Relaxationsprozesse mit den Badteilchen ergeben dabei ein Doppel-Exponentialverhalten der Probe. In Abbildung (4.2) ist das Rückstoßverhalten  $x(t)$  für  $t = 8$  dargestellt.

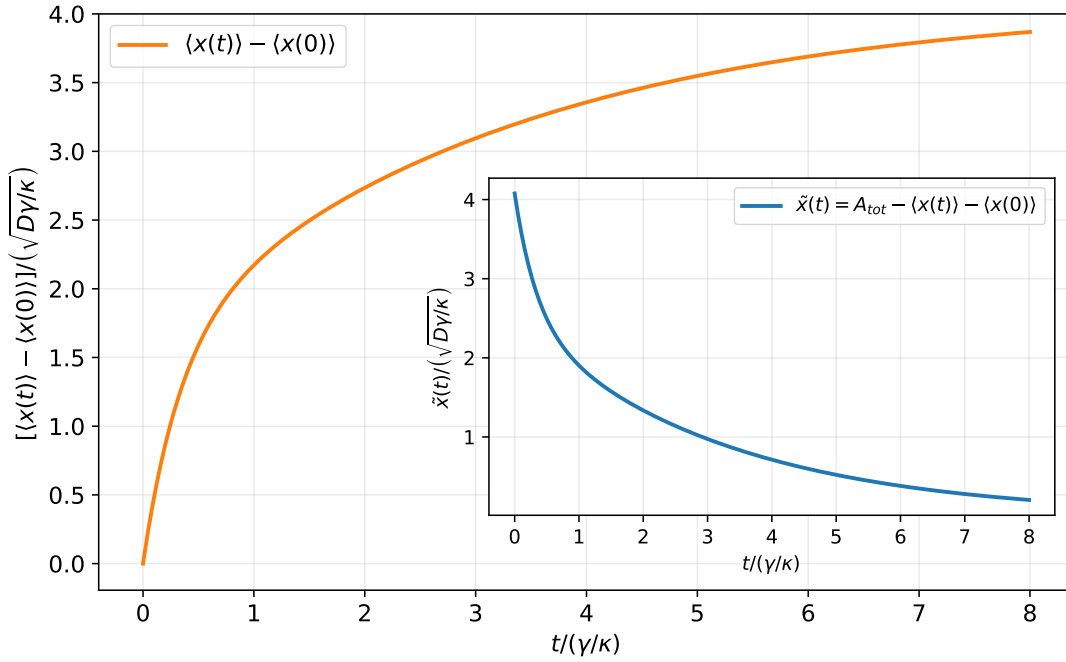


Abbildung 4.2: Rückstoßverhalten des Teilchens im Zwei-Bad-Teilchen-Modell bei einer Schergeschwindigkeit von  $v = 3$  und einer Scherzeit von  $t_{\text{sh}} = 8$ . Der eingebettete Teilplot zeigt das Rückstoßverhalten für  $\tilde{x}(t) = A_{\text{tot}} - \langle x(t) \rangle - \langle x(0) \rangle$ . Es wurde eine Simulationszeit von  $T_{\text{sim}} = 8$ ,  $n_{\text{repeats}} = 600$  Realisierungen und eine Schrittgröße von  $dt = 10^{-3}$  verwendet. Das Rückstoßverhalten weist einen doppel-exponentiellen Verlauf auf, da im halblogarithmischen Diagramm kein linearer Verlauf zu erkennen ist. Dies entspricht der Gleichung (4.1) mit den unterschiedlichen Relaxationszeiten  $\tau_i$ .

Zu sehen ist ein abnehmender Ausdruck, der sich instantan mit den theoretischen Überlegungen deckt. Für das Teilchen, welches mit einer Schergeschwindigkeit  $v$  durch die Flüssigkeit gezogen wurde, ergibt sich zunächst eine starke Rückstellkraft, die sich als „hinterherhinken“ der Badteilchen verstehen lässt. Dabei wird der Rückstoßeffekt, aufgrund der Relaxation des Systems, mit der Zeit schwächer. Die reziproke Relaxationszeit  $\tau_i$  kann als jene Zeit interpretiert werden, die das System benötigt, um die elastisch gespeicherte Energie über viskose Prozesse in dissipative Energie umzuwandeln. Liegen hohe Relaxationszeiten vor, so zeigt das Medium für einen längeren Zeitraum ein elastisches Verhalten, während es bei niedrigeren Relaxationszeiten  $\lim_{\tau_i \rightarrow 0}$  einen viskosen Charakter aufweist. Dies ist

auf die Abwesenheit von Gedächtniseﬀekte in viskosen Medien zurückzuführen<sup>4</sup>. Folglich ist eine Reduzierung der Änderung des Rückstoßes nicht verwunderlich. In Abbildung (4.2) ist die Abnahme des Rückstoßverhalten für  $\tilde{x}(t) = A_{\text{tot}} - \langle x(t) \rangle$  zu erkennen. Hierbei werden die zwei unterschiedlichen Zeitskalen der Gedächtniseﬀekte sichtbar, da ein einfacher exponentieller Zusammenhang als eine linear abnehmende Funktion zu erkennen wäre. Obwohl ein abnehmender Zusammenhang ebenfalls im eingebetteten Teilplot von Abbildung (4.2) zu erkennen ist, entspricht jenes keineswegs einem einfachen exponentiellen Zusammenhang. Dies ist auf die Existenz von zwei unabhängigen Relaxationszeiten  $\tau_i$  zurückzuführen. Demzufolge stimmt die theoretische Modellierung des Rückstoßeﬀekts für  $\tilde{x}(t)$  mithilfe des Zwei-Badteilchen-Modells mit den experimentellen Befunden überein, sodass ein Doppel-Exponentialverhalten der Gedächtniszeiten vorliegt.

Für die simulierte Trajektorie werden zunächst die Relaxationszeiten ermittelt. Mit diesen können im Anschluss die Rückstoßamplituden bestimmen werden. Für die Differentialgleichungen (4.2) folgt für Zeiten  $t \geq 0$

$$\dot{X}(t) = - \begin{pmatrix} \frac{\kappa_s + \kappa_l}{\gamma} & -\frac{\kappa_s}{\gamma} & -\frac{\kappa_l}{\gamma} \\ -\frac{\kappa_s}{\gamma_s} & \frac{\kappa_s}{\gamma_s} & 0 \\ -\frac{\kappa_l}{\gamma_l} & 0 & \frac{\kappa_l}{\gamma_l} \end{pmatrix} X(t) + \sqrt{2} \begin{pmatrix} \sqrt{D} \xi(t) \\ \sqrt{D_s} \xi_s(t) \\ \sqrt{D_l} \xi_l(t) \end{pmatrix}, \text{ mit } X(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ x_s(t) \\ x_l(t) \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Es sei nun eine Mittelung der Teilchenpositionen vorausgesetzt, wodurch das additive weiße Gaußsche Rauschen  $\xi(t)$  und  $\xi_i(t)$  entfällt. Da nur die relativen Dehnungen der Federn von Interesse sind, lässt sich die 3x3 Matrix mittels einer Koordinatentransformation der Form

$$\begin{aligned} u_s(t) &= x_s(t) - x(t), \\ u_l(t) &= x_l(t) - x(t). \end{aligned} \quad (4.8)$$

in eine eﬀektive 2x2 Matrix

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} u_s \\ u_l \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \kappa_s \left( \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma_s} \right) & \frac{\kappa_l}{\gamma} \\ \frac{\kappa_s}{\gamma} & \kappa_l \left( \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma_l} \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_s \\ u_l \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

---

<sup>4</sup>In der realen Welt haben Medien natürlich keine Relaxationszeiten von  $\tau_i = 0$ , sondern einen endlichen Wert; es geht hierbei um die Veranschaulichung des Modells. Im Allgemeinen ist es fraglich, ob ein viskoses System mit dem Zwei-Badteilchen-Modell zutreffend beschrieben werden kann, da dieses zur Beschreibung der Reibungs- und Mobilitätskerne von viskoelastischen Medien entwickelt wurde.

zerlegen. Die resultierenden Eigenwerte entsprechen den reziproken Relaxationszeiten  $\tau_i$ . Diese ergeben sich über den Zusammenhang

$$\tau_{s,l}^{-1} = \frac{1}{2\gamma} \left[ \sum_i \zeta_i \pm \sqrt{\left( \sum_i \zeta_i \right)^2 + 4(\kappa_s \kappa_l - \zeta_s \zeta_l)} \right], \quad (4.10)$$

wobei  $\zeta_i = (\gamma + \gamma_i)\kappa_i/\gamma_i$  ist. Die hieraus ermittelten Relaxationszeiten  $\tau_s = 0.34$  und  $\tau_l = 3.2$  können nun verwendet werden, um die Eigenvektoren zu bestimmen.

Für die Eigenvektoren  $\vec{q}_{\tau_i}^{-1} = \left( q_{\tau_i}^{(u_s)}, q_{\tau_i}^{(u_l)} \right)^T$  der Teilchen muss

$$- \begin{pmatrix} \kappa_s \left( \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma_s} \right) & \frac{\kappa_l}{\gamma} \\ \frac{\kappa_s}{\gamma} & \kappa_l \left( \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma_l} \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{\tau_i}^{(u_s)} \\ q_{\tau_i}^{(u_l)} \end{pmatrix} = \frac{1}{\tau_i} \begin{pmatrix} q_{\tau_i}^{(u_s)} \\ q_{\tau_i}^{(u_l)} \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

gelten. Werden die Eigenvektoren  $\vec{q}_{\tau_i}^{-1}$  aus dem Gleichungssystem bestimmt, so ergibt sich

$$\vec{q}_{\tau_s}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{\gamma}{\kappa_l} \left[ \kappa_s \left( \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma_s} \right) + \frac{1}{\tau_s} \right] \end{pmatrix}, \quad \vec{q}_{\tau_l}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{\gamma}{\kappa_l} \left[ \kappa_s \left( \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma_s} \right) + \frac{1}{\tau_l} \right] \end{pmatrix}. \quad (4.12)$$

Der triviale Eigenvektor der Schwerpunktsbewegung folgt aus der  $3 \times 3$  Matrix aus Gleichung (4.7) mit  $\vec{q}_{\text{SP}} = (1, 1, 1)^T$  und wird nicht weiter für die Rückstoßamplituden  $A_i$  betrachtet. Um nun die Amplituden  $A_s$  und  $A_l$  zu bestimmen, müssen die Eigenvektoren in die relativen Koordinaten  $\vec{u}(t)$  eingesetzt werden, sodass

$$\vec{u}(t) = c_s \vec{q}_{\tau_s}^{-1} e^{-t/\tau_s} + c_l \vec{q}_{\tau_l}^{-1} e^{-t/\tau_l} \quad (4.13)$$

mit den Konstanten  $c_i$  aufgrund des Superpositionsprinzips folgt. Dies führt mithilfe der Anfangsbedingung  $\tilde{u}_i(0) = u_i(0) = v \tilde{\tau}_i \left( 1 - e^{-\frac{t_{\text{sh}}}{\tilde{\tau}_i}} \right)$  zu

$$v \begin{pmatrix} \tilde{\tau}_s \left( 1 - e^{-\frac{t_{\text{sh}}}{\tilde{\tau}_s}} \right) \\ \tilde{\tau}_l \left( 1 - e^{-\frac{t_{\text{sh}}}{\tilde{\tau}_l}} \right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_{\tau_s}^{(u_s)} & q_{\tau_l}^{(u_s)} \\ q_{\tau_s}^{(u_l)} & q_{\tau_l}^{(u_l)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_s \\ c_l \end{pmatrix}. \quad (4.14)$$

Wird diese Gleichung für  $c_i$  gelöst, so folgt

$$c_s = \frac{q_{\tau_1^{-1}}^{(u_1)} u_s(0) - u_l(0)}{q_{\tau_1^{-1}}^{(u_1)} - q_{\tau_s^{-1}}^{(u_1)}}, \quad (4.15)$$

$$c_l = \frac{-q_{\tau_s^{-1}}^{(u_1)} u_s(0) + u_l(0)}{q_{\tau_1^{-1}}^{(u_1)} - q_{\tau_s^{-1}}^{(u_1)}}. \quad (4.16)$$

Die Bewegungsgleichung des Teilchens wird dabei über (4.1) und (4.8) beschrieben. Werden diese beiden Gleichungen verglichen, so resultiert

$$A_s = -\frac{\tau_s}{\gamma} c_s (\kappa_s + \kappa_l q_{\tau_s^{-1}}^{(u_1)}), \quad (4.17)$$

$$A_l = -\frac{\tau_l}{\gamma} c_l (\kappa_s + \kappa_l q_{\tau_1^{-1}}^{(u_1)}). \quad (4.18)$$

Nach dem dividieren durch die Geschwindigkeit  $v$  ergibt sich für  $A_s$

$$\begin{aligned} \frac{A_s}{v} = & \frac{\gamma_s \tilde{\tau}_s (1 - e^{-t_{sh}/\tilde{\tau}_s})}{2(\gamma + \gamma_s + \gamma_l)} \left[ 1 + \frac{\tilde{\tau}_l [\zeta_l(\tilde{\tau}_l - \tilde{\tau}_s) + \gamma_s + \gamma_l]}{(\gamma + \gamma_s + \gamma_l)(\tau_l - \tau_s)} \right] \\ & + \frac{\gamma_l \tilde{\tau}_l (1 - e^{-t_{sh}/\tilde{\tau}_l})}{2(\gamma + \gamma_s + \gamma_l)} \left[ 1 - \frac{\tilde{\tau}_s [\zeta_s(\tilde{\tau}_s - \tilde{\tau}_l) + \gamma_s + \gamma_l]}{(\gamma + \gamma_s + \gamma_l)(\tau_s - \tau_l)} \right]. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Der Ausdruck für  $A_l$  durch eine Vertauschung der Indizes. Die Gesamtamplitude  $A_{\text{tot}}$  wird mit

$$A_{\text{tot}} = A_s + A_l \quad (4.20)$$

bestimmt. Die theoretisch simulierten Daten für Rückstoßeffekte des Zwei-Badteilchen-Modells stimmen mit den experimentellen Befunden der wissenschaftlichen Publikation überein.

Die Eigenwerte  $\tilde{\tau}_i$  während des Scherprozesses im ungekoppelten System können ebenfalls mit

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} u_s \\ u_l \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\kappa_s}{\gamma_s} & 0 \\ 0 & \frac{\kappa_l}{\gamma_l} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_s \\ u_l \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

bestimmt werden. Dies führt zu dem bekannten Ausdruck aus Gleichung (2.17). Für die Eigenvektoren während des Scherprozesses folgen die entkoppelten Eigenvektoren  $\vec{q}_{\tilde{\tau}_i} = (q_{\tilde{\tau}_i}^{(u_s)}, q_{\tilde{\tau}_i}^{(u_l)})^T$  mit

$$q_{\tilde{\tau}_s} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad q_{\tilde{\tau}_l} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

### 4.3 Abhängigkeit der Rückstoßamplituden von den Scherparametern

Für die aus den Rückstoßeffekten ermittelten Amplituden wird im Folgenden die Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit  $v$  und anschließend die der Scherzeit  $t_{\text{sh}}$  untersucht, um die Modellbeschreibung hinsichtlich der beobachteten Rückstoßeffekte des viskoelastischen Mediums zu überprüfen.

Für eine Variation der Schergeschwindigkeit  $v$  wird die Gleichung (4.2) für die entsprechenden Schergeschwindigkeit angepasst und die Anfangsbedingungen im Simulationscode geändert. Die Simulationen wurden mit einer Simulationszeit von  $T_{\text{sim}} = 30$ ,  $n_{\text{repeats}} = 600$  Realisierungen und einer Schrittgröße von  $dt = 10^{-3}$  durchgeführt. In Abbildung (4.3) sind die Rückstoßamplituden für eine Variation der Schergeschwindigkeit  $v \in [0, 3]$  dargestellt.

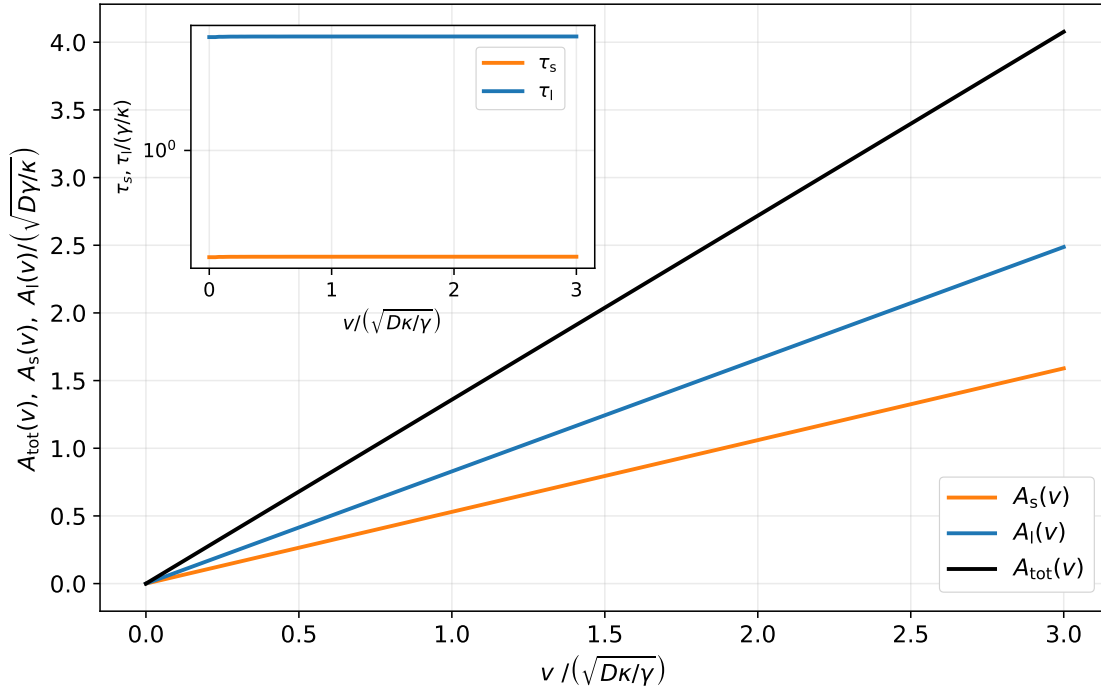


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Rückstoßamplituden  $A_j$  von der Schergeschwindigkeit  $v$ . Es ist ein linearer Zusammenhang zwischen den Rückstoßamplituden und der Schergeschwindigkeit zu erkennen. Der eingebettete Teilplot zeigt die Relaxationszeiten  $\tau_i$  als Funktion der Schergeschwindigkeit  $v$ .

Die Rückstoßamplituden  $A_j$  ergeben sich hierbei über das Auslesen des Rückstoßes  $x(t)$  im Simulationscode. Sie stimmen mit den theoretisch ermittelten Amplituden aus Gleichung (4.19) überein und steigen linear mit der Schergeschwindigkeit  $v$

an. Der Zusammenhang von Schergeschwindigkeiten  $v$  und Relaxationszeiten  $\tau_i$  ist im eingebetteten Teilplot von Abbildung (4.3) dargestellt. Die Relaxationszeiten  $\tau_i$  sind dabei unabhängig von den verwendeten Schergeschwindigkeiten. Beide Zusammenhänge können mittels fundamentaler Überlegungen bestätigt werden. Wenn die Schergeschwindigkeit  $v$  der optischen Pinzette bei gleicher Scherzeit  $t_{\text{sh}} = 8$  erhöht wird, werden von der optischen Pinzette weitere Distanzen zurückgelegt. Aufgrund der höheren Geschwindigkeit wird dem Teilchen eine größere Energie zugeführt, welche während der Relaxation des Teilchens durch einen größeren Rückstoß des Teilchens bemerkbar wird. Auf Grund der linearen Federkoppelung folgt, dass eine vergleichsweise halbierte Schergeschwindigkeit  $v$  ebenfalls eine vergleichsweise halbierte Rückstoßamplitude  $A_j$  des Teilchens ergeben muss. Die Rückstoßamplitude  $A_s$  fällt dabei geringer aus als  $A_l$ , da die Relaxationszeiten  $\tilde{\tau}_l$  deutlich größer sind. Somit ist es dem Badteilchen mit der „längeren“ Relaxationszeit  $\tilde{\tau}_l$  weniger möglich, dem Teilchen effizient zu folgen. Die daraus resultierende Dehnung der Feder bewirkt eine große Rückstellkraft, welche sich in einer größeren Amplitude äußert. Die Argumentation für eine kleinere Amplitude bei „kleinerer“ Relaxationszeit verläuft analog.

Für die Relaxationszeiten  $\tau_i$  liegt gemäß Gleichung (4.19) keine Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit  $v$  vor, da die Rückstoßamplituden  $A_j$  proportional zur Schergeschwindigkeit sind. Intuitiv ergibt sich dieser Sachverhalt daraus, dass ohne das Vorhandensein einer Schergeschwindigkeit keine Rückstoßeffekte beobachtet werden können. Zusätzlich ist die Gleichung (4.6) linear in  $v$ , sodass instantan eine Proportionalität der Rückstoßamplituden mittels Gleichung (4.1) folgt.

Im Folgenden werden die nicht reziproken Eigenmoden  $\tilde{\tau}_i$  während des Scherprozesses bestätigt. Hierfür wird die Scherzeit  $t_{\text{sh}}$  als variabel betrachtet und die Schergeschwindigkeit  $v$  konstant gehalten. Zunächst werden die zu erwartenden Effekte erläutert.

Wenn die Scherzeit der optischen Pinzette reduziert wird, so verändern sich die Rückstoßamplituden  $A_j$  nicht mehr linear. Das folgt aus der zeitlichen Entwicklung der Badteilchen aus Gleichung (4.6), die abhängig von der Schergeschwindigkeit  $v$  und der Scherzeit  $t_{\text{sh}}$  ist. Für diese liegt eine Sättigungsfunktion der Rückstoßamplituden mit  $x_i(0) - x(0) \approx (1 - e^{-t_{\text{sh}}/\tilde{\tau}_i})$  vor. Somit fällt der Rückstoß für kleinere Scherzeiten geringer aus, da die Auslenkung der Badteilchen kleiner ist. Der zeitliche Verlauf des Rückstoßes wird weiterhin durch Gleichung (4.1) beschrieben, sodass die Rückstoßamplituden mit abnehmender Scherzeit ebenfalls kleiner werden. Aufgrund des Sättigungsverhaltens des Rückstoßes zeigen auch die Rückstoßamplituden ein Sättigungsverhalten für große Scherzeiten. In Abbildung (4.4) sind die Rückstoßamplituden  $A_j$  in Abhängigkeit von einer variablen Scherzeit  $t_{\text{sh}}$  aufgetragen.

Die dargestellten Exponentialfunktionen lassen sich durch die charakteristischen

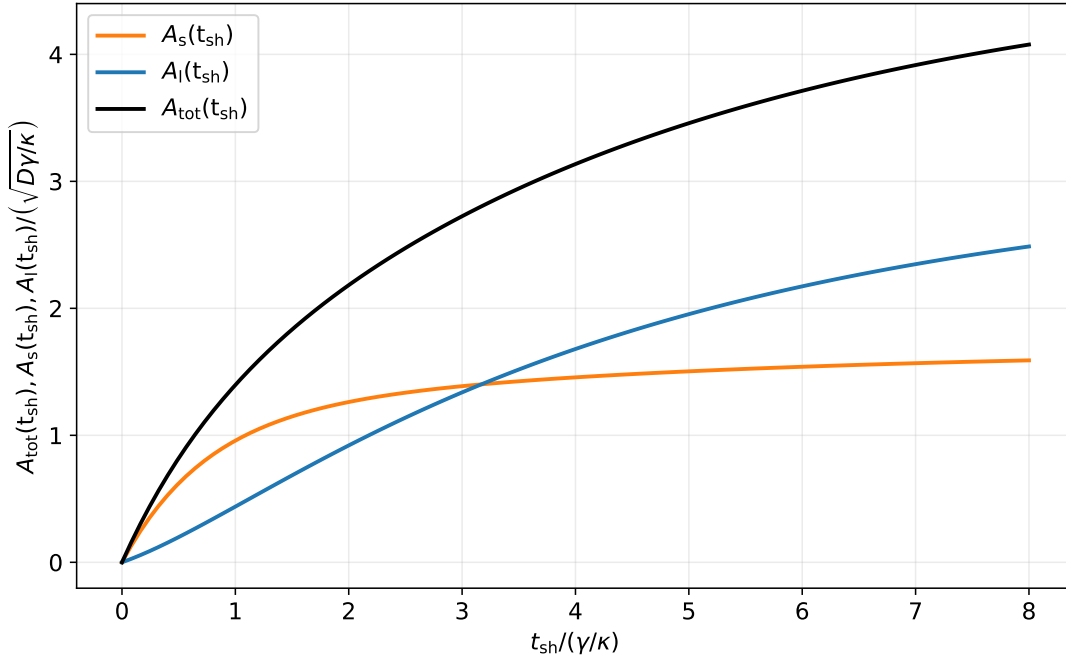


Abbildung 4.4: Rückstoßamplituden  $A_j$  in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit  $t_{sh}$ . Es liegt sich ein nicht-lineares Sättigungsverhalten vor.

Relaxationszeiten  $\tilde{\tau}_i$  der beiden entkoppelten Badteilchen beschreiben, welche die Zeitskalen des Sättigungsverhaltens der Amplituden analog zur vorherigen Argumentation bestimmen. Für kurze Scherzeiten sind die Werte der Rückstoßamplitude  $A_l$  niedriger als die von  $A_s$ , sodass in diesem Zeitintervall eine Dominanz schneller Relaxationszeiten  $\tilde{\tau}_s$  vorliegt. Dieser Trend ändert sich jedoch bei längeren Scherzeiten, da die von der „langen“ Relaxationszeiten verursachten Rückstoßeffekte stärker werden. Der schwächere Anstieg der Rückstoßamplitude  $A_l$  resultiert aus Gleichung (4.1). In dieser ergeben sich nach Vertauschung der Indizes zunächst negative Ausdrücke.

#### 4.4 Variation der Rückstoßamplituden bei verzögerter Teilchenfreigabe

In diesem Kapitel wird das variierende Relaxationsverhalten des Teilchens bei einer Wartezeit  $t_w$  der optischen Pinzette untersucht, wobei die Schergeschwindigkeiten  $v = 3$  und Scherzeiten  $t_{sh} = 8$  auf dem konstanten Wert gehalten werden. Unter der Wartezeit  $t_w$  ist ein Stillstehen der optischen Pinzette nach der Scherzeit zu verstehen, sodass die Pinzette am Ort  $x_0(0) = 0$  verweilt [18].

Es werde erneut die Rückstoßamplituden  $A_j$  benötigt, welche in diesem Fall als Funktion der Wartezeit  $t_w$  aufgetragen werden. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung (4.5) dargestellt.

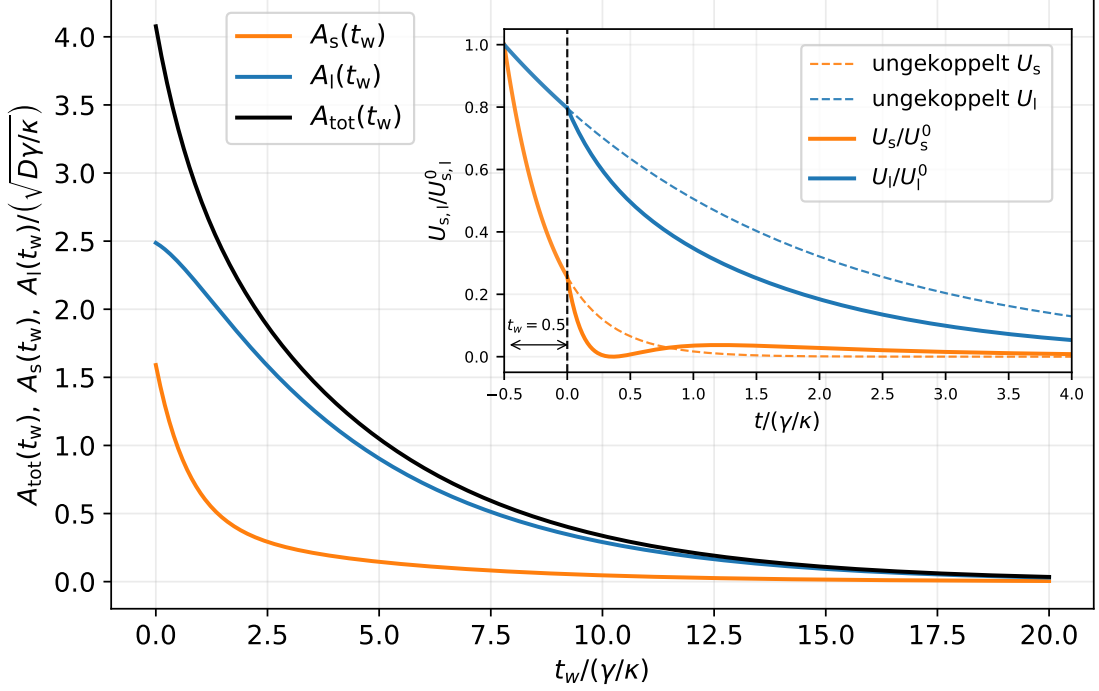


Abbildung 4.5: Verhalten der Rückstoßamplituden  $A_j$  für verschiedene Wartezeiten  $t_w$  der optischen Pinzette. Im eingebetteten Teilplot sind die relativen Federenergien  $U_i/U_i^0$  für das Zwei-Badteilchen-Modell mit einer Wartezeit  $t_w = 0.5$  aufgetragen. Die Energien  $U_i^0$  entsprechen dabei den Energien direkt nach dem Ende der Scherzeit  $t_{sh} = 8$ . Die gestrichelten Linien stellen den Federenergieverläufen für Wartezeiten von  $t_w = 4.5$  dar. Für beide Darstellungen wurden eine Simulationszeit von  $T_{sim} = 30$ ,  $n_{repeats} = 600$  Realisierungen und eine Schrittgröße von  $dt = 10^{-3}$  verwendet.

Eine Wartezeit  $t_w$  der optischen Pinzette führt zur Relaxation der ungekoppelten Badteilchen relativ zum Teilchen mit den ungekoppelten Relaxationszeiten  $\tilde{\tau}_i$ , sodass die auftretenden Rückstoßeffekte abgeschwächt werden. Die Rückstellkraft wird effektiv durch die Wartezeit reduziert. Wird die Wartezeit für die Gleichung (4.6) berücksichtigt, so ergibt sich mit  $t \in [-t_{sh} - t_w, 0)$  für das Amplitudenverhalten der Ausdruck

$$\tilde{u}(0) = v \tilde{\tau}_i \left( 1 - e^{\frac{t-t_{sh}}{\tilde{\tau}_i}} \right) e^{\frac{-t_w}{\tilde{\tau}_i}}. \quad (4.23)$$

Dies resultiert in dem Abfall der Amplituden aus Abbildung (4.5). Bei geringen Wartezeiten zeigen sich die gleichen Amplituden wie in Abbildung (4.4) zur Scherzeit  $t_{\text{sh}} = 8$ , da die Badteilchen noch keine Zeit zur Relaxation mit ihren ungekoppelten Eigenmoden hatten.

Die Rückstoßamplitude  $A_s$  fällt nach kurzer Wartezeit schneller ab als die Rückstoßamplitude  $A_l$ . Für die Rückstoßamplitude  $A_l$  liegt aufgrund der größeren Relaxationszeit  $\tilde{\tau}_l$  eine Beschreibung der langsameren Freiheitsgrade des Mediums vor. Die Rückstoßamplitude  $A_l$  fällt für kurze Wartezeiten  $t_w$  schneller ab als für lange Wartezeiten, jedoch stets langsamer als  $A_s$ . Weshalb die Rückstoßamplitude  $A_l$  größer als  $A_l$  ist, wurde im vorherigen Kapitel (4.4) diskutiert.

Im eingebetteten Teilplot der Abbildung (4.5) ist der Verlauf der gespeicherten potenziellen Federenergie für eine Wartezeit von  $t_w = 0,5$  zu erkennen. Die potentielle Federenergie  $U_i$  der einzelnen Federn ergibt sich dabei über

$$U_i = \frac{1}{2} \kappa_i [x_i(t) - x(t)]^2, \quad i \in \{s, l\}. \quad (4.24)$$

Der Ausdruck  $U_i^0$  in Abbildung (4.5) beschreibt die potentielle Federenergie direkt nach der Scherzeit  $t_{\text{sh}}$ . Die durchgezogenen Linien stellen den realen Verlauf der Relaxation dar. Zunächst wird die relative Energieabnahme durch nicht reziproken Zeiten  $\tilde{\tau}_i$  beschrieben. Nach dem Abschalten der Falle resultiert eine reziproke Beziehung gemäß Gleichung (4.10). Die gestrichelten Linien zeigen zum Vergleich das Verhalten der Federenergie  $U_i$  für Wartezeiten  $t_w \geq 4.5$  bei entkoppelten Eigenmoden.

Die Federenergien im ungekoppelten System relaxieren dabei schneller. Dies ergibt sich intuitiv aus der Überlegung, dass keine elastische Energie zwischen den Badteilchen übertragen werden kann und eine Annäherung des Badteilchens an die Position des Teilchens nicht durch eine anziehende Kraft des anderen Badteilchens auf das Teilchen kompensiert wird. Dies ist in der Kurve für die ausgeschaltete optische Pinzette zu erkennen. Zur Zeit  $t \approx 0.28$  erreicht die Federenergie  $U_s$  ein Minimum, bevor sie anschließend wieder ansteigt.

## 5 Rückstoßrelationen und zeitabhängiges mittleres Verschiebungsquadrat im thermischen Gleichgewicht

Nachdem im vorherigen Kapitel (4) das Zwei-Badteilchen-Modell hinsichtlich der Korrektheit bestätigt wurde, werden in diesem Kapitel die experimentellen Befunde aus der wissenschaftlichen Publikation „How are mobility and friction related in viscoelastic fluids?“ für verschiedene Konzentrationen des viskoelastischen

Mediums mithilfe des Zwei-Badteilchen-Modell simuliert [17]. Analog zu Kapitel (4) wird in der Publikation der Rückstoß  $\langle x(t) \rangle - \langle x(0) \rangle$  des Teilchens nach der Durchführung eines Scherprotokolls betrachtet, wobei nun zusätzlich die mittlere quadratische Verschiebung  $\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}}$  im thermischen Gleichgewicht ermittelt wird. Hierbei wird eine Relation zwischen dem Rückstoß und der mittleren quadratischen Verschiebung im Gleichgewicht hergestellt, um weitere Zusammenhänge zwischen dem Rückstoß und dem Mobilitätskern zu untersuchen. Anschließend werden die Daten genutzt, um das Rückstoßverhalten des Teilchens mit dem mittleren Verschiebungsquadrat auszudrücken. Dies wird durch eine allgemeine Formulierung der mittleren quadratischen Verschiebung in Abhängigkeit vom Mobilitätskern ermöglicht.

Das Scherprotokoll und der Rückstoß des Teilchens werden weiterhin mit der Abbildung (4.1) schematisch beschrieben. Die Messungen werden für unterschiedliche Konzentrationen der Mizellenlösung durchgeführt. Analog zum vorherigen Kapitel (4) werden die reziproken Relaxationszeiten  $\tau_i$  und die nicht reziproken Relaxationszeiten  $\tilde{\tau}_i$  bestimmt, sowie das Langzeitverhalten der Rückstoßamplituden  $A_j$  betrachtet. In der wissenschaftlichen Publikation werden ebenfalls Erläuterungen mit der Modenkopplungstheorie dargelegt, welche hier nicht weiter vertieft werden sollen [17].

Zunächst wird die mathematische Relation zwischen dem zeitabhängigen mittleren Verschiebungsquadrat, dem Mobilitätskern und dem Rückstoß hergeleitet und anschließend die mittlere quadratische Verschiebung und das Rückstoßverhalten für verschiedene Konzentrationen simuliert und ausgewertet. Dabei wird Einfluss der Gedächtniseffekte auf das Langzeitverhalten des Rückstoßes und der mittleren quadratischen Verschiebung untersucht.

## 5.1 Zusammenhang zwischen Rückstoßamplituden und mittleren Verschiebungsquadrat

Im Folgenden werden zunächst die mathematischen Grundlagen aus den Kapiteln (2.3) und (4.2) vertieft, um den Nutzen der mittleren quadratischen Verschiebung im Gleichgewicht für die Rückstoßeffekte zu motivieren [17].

Mit dem Anlegen einer externen Kraft  $F_{\text{ex}}(t)$  an ein Teilchen in einem viskoelastischen Medium lässt sich die zeitliche Entwicklung seiner Position in linearer Ordnung durch den Ausdruck aus Gleichung (2.12) beschreiben. Hierbei ist als externe Kraft die von der optischen Pinzette verursachte Kraft  $F_{\text{Falle}}(t)$  zu verstehen. Der Mobilitätskern ist dabei weiterhin über den bekannten Ausdruck aus Gleichung (2.13) gegeben.

Wird die mittlere quadratische Verschiebung im Gleichgewicht ohne Verwendung

des Scherprotokolls mit

$$\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}} = \langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle, \text{ mit } t \leq 0 \quad (5.1)$$

definiert, so ergibt sich der Zusammenhang

$$\partial_t \langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}} = 2D - 2D \int_0^t dt M(t), \quad (5.2)$$

wobei  $D = k_B T / \gamma$  den Diffusionskoeffizienten beschreibt. Die zeitliche Änderung von  $\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}}$  ist somit abhängig von der zeitlichen Entwicklung des Mobilitätskerns. Ein Einsetzen dieser Beziehung in die Gleichung (2.12) führt zum Ausdruck

$$\langle x(t) \rangle \stackrel{\mathcal{O}}{=} \frac{1}{2k_B T} \int_{-\infty}^t dt' \partial_t \langle \Delta x^2(t-t') \rangle_{\text{eq}} F_{\text{Falle}}(t'), \quad (5.3)$$

welcher im Regime des linearen Antwortverhaltens den Zusammenhang unter dem Einfluss der Kraft  $F_{\text{Falle}}$  zwischen der mittleren Position und der zeitabhängigen mittleren quadratischen Verschiebung im thermischen Gleichgewicht ohne externe Kraft  $F_{\text{ex}}$  beschreibt. Hierbei wird die Einstein-Smoluchows-Beziehung durch eine Volterra-Integralgleichung für viskoelastische Medien verallgemeinert. Für die Teilchenposition zur Zeit  $t = 0$  folgt analog

$$\langle x(0) \rangle \stackrel{\mathcal{O}}{=} \frac{1}{2k_B T} \int_{-\infty}^0 dt' \partial_t \langle \Delta x^2(-t') \rangle_{\text{eq}} F_{\text{Falle}}(t'). \quad (5.4)$$

Somit ergibt sich für den Rückstoßterm

$$\begin{aligned} \langle x(t) \rangle - \langle x(0) \rangle &= \frac{1}{2k_B T} \int_{-\infty}^0 dt' F_{\text{Falle}}(t') \partial_{t'} [\langle \Delta x^2(t-t') \rangle_{\text{eq}} - \langle \Delta x^2(-t') \rangle_{\text{eq}}] \\ &\quad - \frac{1}{2k_B T} \int_0^t dt' F_{\text{Falle}}(t') \partial_t \langle \Delta x^2(t-t') \rangle_{\text{eq}}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Wenn gleich dieser Ausdruck kompliziert erscheint, so beschreibt er lediglich das Rückstoßverhalten des Teilchens in linearer erster Ordnung. Der Beitrag der Teilchenposition zur Zeit  $t = 0$  wurde dabei in das Integral  $\int_{-\infty}^0 dt' \dots$  zusammengefasst, sodass sich dieses in zwei Terme aufteilt.

Für die zeitabhängige Kraft  $F_{\text{Falle}}(t)$  mit dem bekannten Scherprotokoll aus Gleichung (4.3) folgt

$$\langle x(t) \rangle - \langle x(0) \rangle = \frac{F_{\text{Falle}}}{2k_B T} [\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}} + \langle \Delta x^2(t_{\text{sh}}) \rangle_{\text{eq}} - \langle \Delta x^2(t + t_{\text{sh}}) \rangle_{\text{eq}}], \quad (5.6)$$

da kein Rückstoß für  $t \in (-\infty, 0]$  vorliegen kann. Diese Beziehung kann weiter vereinfacht werden, da die Geschwindigkeitskorrelation schneller als  $1/t$  abfallen und dementsprechend die Ergodizität vorliegt [17]. Für eine große Simulationszeit resultiert somit

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}} = 2D_{\infty}, \quad (5.7)$$

wobei  $D_{\infty} = k_B T / (\gamma + \gamma_1 + \gamma_s)$  die Diffusionskonstante ist.

Wie bereits aus Kapitel (4.3) bekannt ist, sind die Rückstoßamplituden  $A_j$  abhängig von der Scherzeit, sättigen sich jedoch für große Scherzeiten. Somit folgt aus Gleichung (5.6) für unendlich lange Scherzeiten

$$\begin{aligned} \langle x(t) \rangle - \langle x(0) \rangle &= \frac{F_{\text{Falle}}}{2k_B T} [\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}} + 2D_{\infty} t_{\text{sh}} - (2D_{\infty} t_{\text{sh}} + 2D_{\infty} t)] \\ &= \frac{F_{\text{Falle}}}{2k_B T} [\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}} - 2D_{\infty} t] \end{aligned} \quad (5.8)$$

Hierbei wurde  $\lim_{t_{\text{sh}} \rightarrow \infty} \langle \Delta x^2(t + t_{\text{sh}}) \rangle_{\text{eq}} = 2D_{\infty}(t + t_{\text{sh}})$  verwendet.

Der Rückstoß in einem System, nach dem Scherprotokoll, hängt dementsprechend für große Scherzeiten linear von der mittleren quadratischen Verschiebung im Gleichgewicht ab.

## 5.2 Lineare Antwortfunktion in Relation von Rückstoß und mittlere quadratischer Verschiebung im Gleichgewicht

Nachdem im vorherigen Kapitel (5.1) die mathematischen Grundlagen gelegt wurden, werden im Folgenden die Simulationsergebnisse präsentiert. Für die Simulationsparameter werden die Werte aus Tabelle (A.2) im Anhang gewählt. Die Reibungskoeffizienten und Federkonstanten des Zwei-Badteilchen-Modells steigen dabei für größere Konzentrationen. Die Einheiten für Länge, Zeit und Energie sind wie in Kapitel (4) definiert. Für die Simulationen in diesem Kapitel wurde eine Schrittgröße von  $dt = 10^{-3}$  und  $n_{\text{repeats}} = 1000$  Realisierungen verwendet. Die Simulationszeit  $T_{\text{sim}}$  entspricht in diesem Kapitel der Zeit  $t$  in den Grafiken.

Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Erwartungen für das Verhalten der mittleren quadratischen Verschiebung im Gleichgewicht  $\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}}$  formuliert. Man stelle sich zunächst ein viskoses Medium ohne äußere Kräfte in einem Behälter vor, bspw. ein mit Wasser gefülltes Becken, wobei die Ränder große Distanzen zum Mittelpunkt des Beckens aufweisen. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  denke man sich eine Gruppe von Teilchen im Glas. Wird die mittlere quadratische Verschiebung dieser Teilchen über einen Zeitraum im Gleichgewicht betrachtet, so ist ein linearer Anstieg zu erwarten. Dies folgt aus der Korrelationsfunktion für das Gaußsche

weiße Rauschen  $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t')$ . Für ein viskoses Medium ergibt sich die mittlere quadratische Verschiebung im Gleichgewicht über den Zusammenhang

$$x_{\text{vis}}^2(t) = \left\langle \left( \sqrt{2D} \int_0^t \xi(t') dt' \right)^2 \right\rangle_{\text{eq}} = 2Dt. \quad (5.9)$$

Hieraus resultieren zwei Schlussfolgerungen für das viskoelastische Medium. Einerseits liegt für die zeitliche Entwicklung der mittleren quadratischen Verschiebung  $\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}}$  gemäß Gleichung (5.2) ein direkter Zusammenhang zum Mobilitätskern vor, sodass die viskose lineare Entwicklung je nach Ausprägung der Gedächtniseffekte reduziert wird und im Allgemeinen kein linearer Zusammenhang aufgrund der Gedächtniseffekte ergibt. Andererseits sollte das viskoelastische Verhalten für eine sehr niedrige Mizellenkonzentration  $c$  in eine lineare Beschreibung übergehen, da die elastischen Effekte des Mediums nachlassen.

Um nun die mittlere quadratische Verschiebung im Gleichgewicht über eine Simulation zu bestimmen, werden zunächst die Gleichungen (2.15) und (2.16) gemäß Kapitel (3) implementiert. Die mittlere quadratische Verschiebung für verschiedene Konzentrationen  $c$  ist in Abbildung (5.1) dargestellt.

In der Abbildung (5.1) ist ein Anwachsen der mittleren quadratischen Verschiebung  $\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}}$  zu erkennen. Diese allgemeine Beschreibung deckt sich intuitiv mit den vorherigen Erwartungen<sup>5</sup>. Es ist ebenfalls ein nahezu linearer Verlauf für das schwach viskoelastische Medium  $c = 5 \text{ mM}$  zu erkennen.

Das Anwachsen der mittleren quadratischen Verschiebung in der Zeit wird für größere Konzentrationen reduziert, da die Ausprägung der Gedächtniseffekte zunimmt und das Medium elastischer wird. Dies entspricht einer stärkeren Ausprägung des Mobilitätskerns. Für kurze Zeiten ist ein lineares Verhalten der mittleren quadratischen Verschiebung für die verschiedenen Konzentrationen zu erwarten, da eine Bewegung des Teilchens unabhängig von ihrer Richtung zu einer Zunahme von  $\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}}$  führt. Daher steigt diese auch bei einsetzenden Rückstoßeffekten zunächst weiter an. Für größere Zeiten ist dieses Verhalten nicht mehr zu erwarten, da die Rückstelleffekte des viskoelastischen Mediums die weitere Bewegung des Teilchens zunehmend hemmen. Dadurch wird die Zuwachsrates von  $\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}}$  gemäß Gleichung (5.2) reduziert. Außerdem lässt sich für große Zeiten

---

<sup>5</sup>Die simulierte orange Linie mit  $c = 6 \text{ mM}$  stimmt im Gegensatz zu den übrigen Simulationen nicht mit den experimentellen Befunden aus [17] überein. Dies ist vermutlich auf eine fehlerhafte Angabe der Parameter in der Publikation zurückzuführen. Um einen möglichen numerischen Fehler auszuschließen, wurde die Simulation mit einer um eine Potenz vergrößerten Schrittweite und reduzierten Realisierungen durchgeführt. Das im Anhang (B.1) dargestellt Ergebnis zeigt einen ähnlichen Verlauf. Aufgrund der geringeren Anzahl an Realisierungen und des angepassten Codes weicht der Verlauf der Graphen geringfügig ab. Der deutliche Unterschied zu den Ergebnissen der Publikation bleibt jedoch bestehen. Ein numerischer Fehler liegt somit nicht vor.

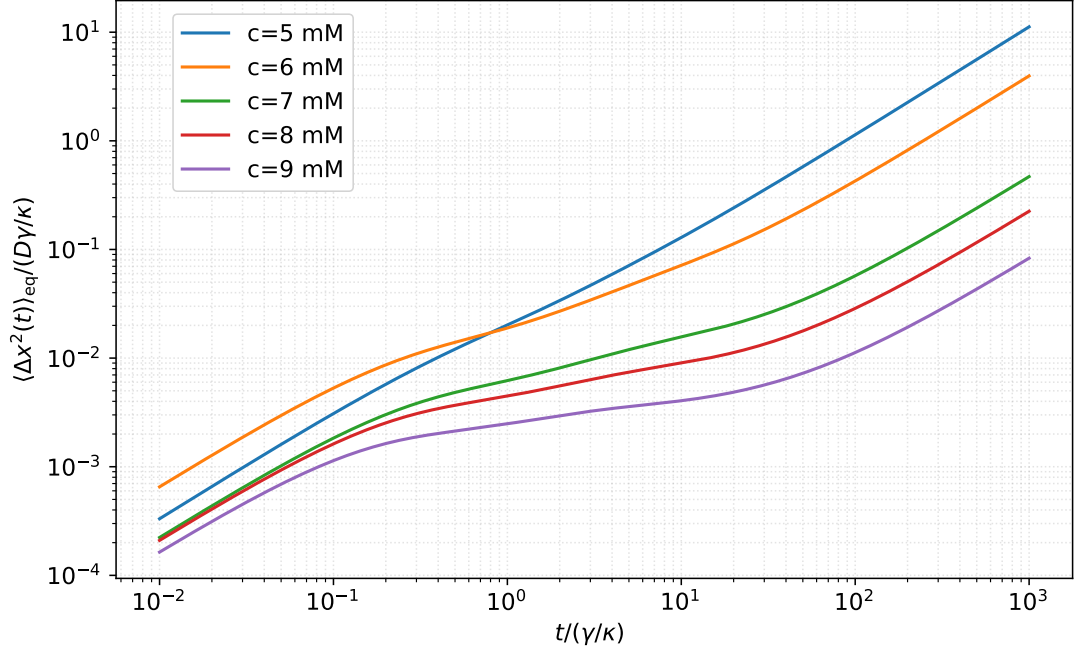


Abbildung 5.1: Zeitliche Entwicklung der mittleren quadratischen Verschiebung  $\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}}$  für verschiedene Konzentrationen  $c$  des viskoelastischen Mediums. Die Gedächtniseffekte reduzieren die Verschiebung. Dieser Effekt ist für hohe Konzentrationen stärker. Die orange Linie stimmt dabei nicht mit den experimentellen Ergebnissen überein.

eine lineare Steigung für alle Konzentrationen beobachten, sodass der Zusammenhang aus Gleichung (5.7) für die Diffusionskonstante  $D_\infty$  bestätigt werden kann. Folglich tritt eine allgemeine Reduzierung der mittleren quadratischen Verschiebung  $\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}}$  für viskoelastischere Medien im Vergleich zu viskosen um mehrere Größenordnungen auf.

Die Gültigkeit des Zusammenhangs zwischen der mittleren Verschiebung im Gleichgewicht und dem Rückstoßverhalten  $\langle x(t) \rangle$  wird im Folgenden untersucht. Mithilfe der Einstein-Smoluchowski-Beziehung folgt, durch das Ersetzen der Kraft  $F_{\text{Falle}}(t)$  mit der Schergeschwindigkeit  $v$  der optischen Pinzette in Gleichung (5.8), der Ausdruck

$$\frac{\langle x(t) \rangle - \langle x(0) \rangle}{v} = \frac{\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}} - 2D_\infty t}{2D_\infty}. \quad (5.10)$$

Dieser Ausdruck kann mithilfe des Fluktuations-Dissipations-Theorems begründet werden [25]. Hierbei liegt für die lineare Störung des Systems dieselbe Reaktion wie für die Fluktuationen vor. Angewendet auf das Badteilchen-Modell lassen sich

direkt die elementaren Bestandteile des Rückstoßverhaltens formulieren: einerseits wird ein Doppel-Exponentialverhalten gemäß Kapitel (4.2) vorausgesetzt; andererseits soll die Änderung des Rückstoßes mit der Zeit abnehmen, da die elastisch gespeicherte Energie in dem viskoelastischen Medium von der Distanz des Teilchens zu den Badteilchen abhängt. Die Verringerung des Abstands zwischen jenen bewirkt eine Abnahme der Rückstellkraft, wodurch sich die im System gespeicherte elastische potenzielle Energie reduziert.

Wird nun die zeitliche Änderung des Rückstoßes  $\partial_t[\langle x(t) \rangle - \langle x(0) \rangle]$  betrachtet, so ergibt sich für kleine Zeiten ein dominierendes Verhalten der mittleren quadratischen Verschiebung. Dies kann auf die geringen Gedächtniseffekte für kurze Zeiten in viskoelastischen Medien zurückgeführt werden, die sich auch mittels Abbildung (5.1) für verschiedene Konzentrationen bestätigen lassen [17]. Hingegen ergibt sich für große Zeiten mittels der Gleichung (5.7) die Diffusionskonstante  $D_\infty$ , sodass die Änderung des Rückstoßes in der Limesbetrachtung Null wird. Entsprechend liefert die Gleichung (5.10) eine vollständige Beschreibung des Zusammenhangs.

Für die Simulation des Rückstoßverhaltens  $\langle x(t) \rangle - \langle x(0) \rangle$  bei verschiedenen Konzentrationen wurde ein modifiziertes Scherprotokoll verwendet, das im Vergleich zu dem in Kapitel (4) beschriebenen Schervorgang längere Scherzeiten  $t_{\text{sh}} = 135$  sowie geringere Schergeschwindigkeiten  $v = 0.2$  aufweist. Die Bewegungsgleichungen werden dabei, analog zu Kapitel (4), über die Langevin-Gleichungen (4.2) beschrieben und entsprechend Kapitel (3) implementiert. In Abbildung (5.2) ist der Rückstoß pro Schergeschwindigkeit gegen die Zeit aufgetragen.

In der Abbildung (5.2) ist der simulierte Rückstoßverlauf für die Konzentrationen  $c = 5 \text{ mM}$ ,  $c = 6 \text{ mM}$  und  $c = 7 \text{ mM}$  dargestellt<sup>6</sup>. Die Konzentrationen zeigen einen zunächst stark ansteigenden Verlauf, welcher für große Zeiten stark abflacht. Dieser Verlauf deckt sich mit den zuvor aufgestellten Überlegungen und stimmt mit dem Langzeitverhalten des Rückstoßes aus Kapitel (4) überein.

Die Teilchenbewegung während und nach dem Scherprozess wird mit den aus dem Kapitel (4) berechneten Eigenmoden des viskoelastischen Mediums beschrieben. Die nicht reziproken Relaxationszeiten  $\tilde{\tau}_i$  werden somit weiterhin mit den Gedächtniszeiten (2.17) beschrieben. Die reziproken Relaxationszeiten  $\tau_i$  ergeben sich analog über die Zusammenhänge aus Gleichung (4.10). Mithilfe der reziproken Relaxationszeiten folgt für den Rückstoß der bekannte Ausdruck aus Gleichung (4.1), während für den Ausdruck der mittleren quadratischen Verschiebung aufgrund von Gleichung (5.10)

$$\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}} = 2D_\infty t + A'_{\text{tot}} - A'_s e^{\frac{-t}{\tilde{\tau}_s}} - A'_1 e^{\frac{-t}{\tau_1}} \quad (5.11)$$

---

<sup>6</sup>In der Publikation konnten die Konzentrationen  $c = 8 \text{ mM}$  und  $c = 9 \text{ mM}$  für eine Messung des Rückstoßverhaltens nicht untersucht werden. Die Verläufe wurden deshalb anhand des analytischen Ausdrucks aus der Gleichung (5.10) bestimmt.

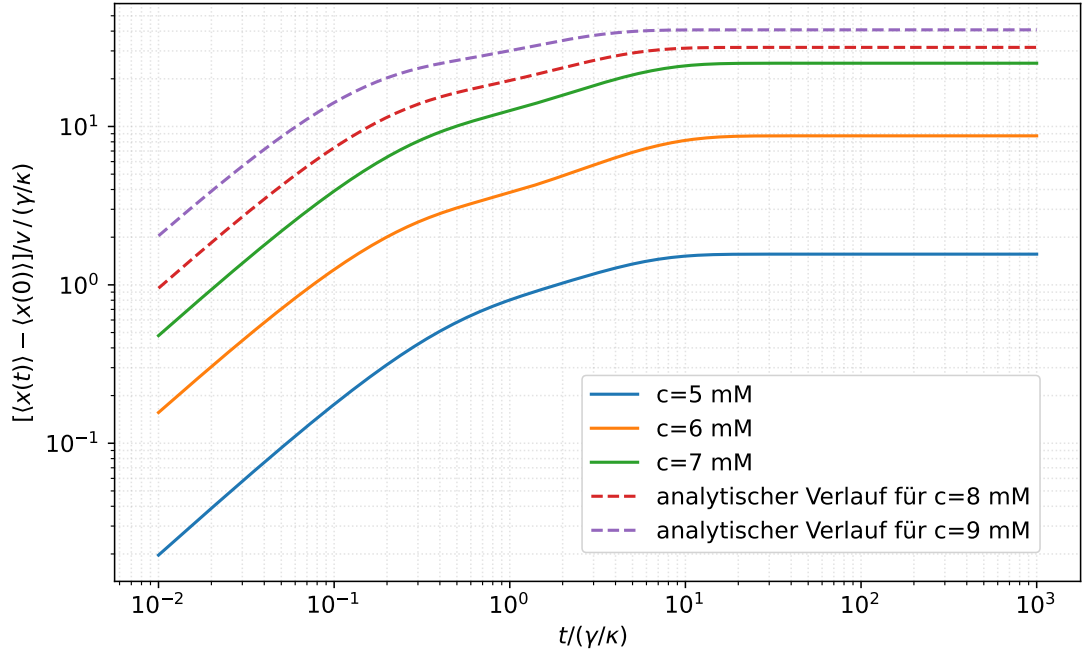


Abbildung 5.2: Zeitliche Entwicklung des Rückstoß  $\langle x(t) \rangle - \langle x(0) \rangle$  pro Schergeschwindigkeit  $v$  für verschiedene Konzentrationen  $c$  des viskoelastischen Mediums. Die gestrichelten Linien für  $c = 8$  mM und  $c = 9$  mM folgen aus der analytischen Gleichung (5.10). Für große Zeiten wächst der Rückstoß pro Schergeschwindigkeit nicht mehr.

gilt. Die Amplituden  $A'_j$  stimmen im Allgemeinen nicht mit den Amplituden  $A_j$  überein, sondern sind über den Zusammenhang

$$A'_j = \lim_{t_{\text{sh}} \rightarrow \infty} \frac{2D_{\infty} A_j}{v} \quad (5.12)$$

gegeben. Dies resultiert aus Gleichung (5.10), die den Zusammenhang zwischen dem Rückstoß und der mittleren quadratischen Verschiebung beschreibt. Werden die Gleichungen (4.1) und (5.11) eingesetzt, so folgt

$$\frac{A_{\text{tot}} - A_s e^{-t/\tau_s} - A_l e^{-t/\tau_l}}{v} = \frac{\cancel{2D_{\infty} t} A'_{\text{tot}} - A'_s e^{-t/\tau_s} - A'_l e^{-t/\tau_l} - \cancel{2D_{\infty} t}}{2D_{\infty}}. \quad (5.13)$$

Dies entspricht Gleichung (5.12), da  $\tau_s \neq \tau_l$  ist. Die Rückstoßamplituden  $A_j$  sind, wie in Kapitel (4.3) gezeigt wurde, von der Schergeschwindigkeit und -zeit abhängig. Diese beiden Zusammenhänge entfallen im Grenzfall  $\lim_{t_{\text{sh}} \rightarrow \infty}$  für die Amplituden  $A'_j$ . Zum einen zeigen die Amplituden  $A_j$  für  $\lim_{t_{\text{sh}} \rightarrow \infty}$  ein Sätti-

gungsverhalten. Zum anderen hängen die Amplituden gemäß Gleichung (4.19) lediglich linear von der Schergeschwindigkeit  $v$  ab. Beim Einsetzen dieser Beziehung in Gleichung (5.12) kürzt sich die Schergeschwindigkeit somit heraus.

Das Rückstellverhalten von viskoelastischen Medien kann somit zutreffend durch die Gleichung (5.10) mit der mittleren quadratischen Verschiebung im Gleichgewicht mithilfe des Zwei-Badteilchen-Modells beschrieben werden.

## 6 Teilchenströme und Relaxationen im periodischen Potential mit einer Triebkraft

In diesem Kapitel werden die Teilchenströme  $j$  für verschiedene viskoelastische Medien in einer sinusförmigen, periodischen Potentiallandschaft mit einer Triebkraft  $f$  untersucht. Hierfür wird das vereinfachte Ein-Badteilchen-Modell verwendet, das bereits in anderen Arbeiten zur Beschreibung viskoelastischer Fluide eingesetzt wurde [35–38]. Dadurch wird die Anzahl der Simulationsparameter verringert. Zunächst wird der Simulationscode für viskose Medien validiert, indem die Simulationsergebnisse mit der entsprechenden analytischen Lösung verglichen werden. Anschließend werden die Teilchenströme  $j$  in viskoelastischen Medien analysiert und untersucht, ob sie durch eine effektive Parametrisierung im viskosen analytischen Ausdruck beschrieben werden können.

### 6.1 Teilchenströme in viskosen Medien

Bevor eine Simulation für viskoelastische Medien implementiert wird, wird zunächst der Teilchenstrom in einem viskosen Medium untersucht und mit dem zugehörigen analytischen Ausdruck verglichen, um den Simulationscode zu validieren.

Der eindimensionale Transport eines Teilchens im periodischen Potential  $U$  mit einer angelegten Triebkraft  $f$  wird über den „Brownian asymmetric simple exclusion process“ (BASEP) beschrieben [39]. Für diesen „single-file transport“ wird ein periodisches Potential der Form  $U(x) = U(x + \lambda)$  mit der Periodenlänge  $\lambda$  sowie eine in Richtung  $\vec{x}$  wirkende Triebkraft  $f$  vorausgesetzt. In Abbildung (6.1) ist eine schematische Skizze des periodischen Potentials  $U(x)$ , der Triebkraft  $f$  sowie des Teilchens in einer Potentialmulde dargestellt.

Die hieraus resultierende Langevin-Gleichung der überdämpften Brownschen Bewegung ergibt sich mittels

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \mu \left[ -\frac{\partial U(x)}{\partial x} + f \right] + \sqrt{2D}\xi(t). \quad (6.1)$$

Das Gaußsche weiße Rauschen  $\xi(t)$  sowie die Mobilität  $\mu$  sind aus Kapitel (2.2) der theoretischen Grundlagen bekannt. Der Diffusionskoeffizient  $D$  und die Mobilität

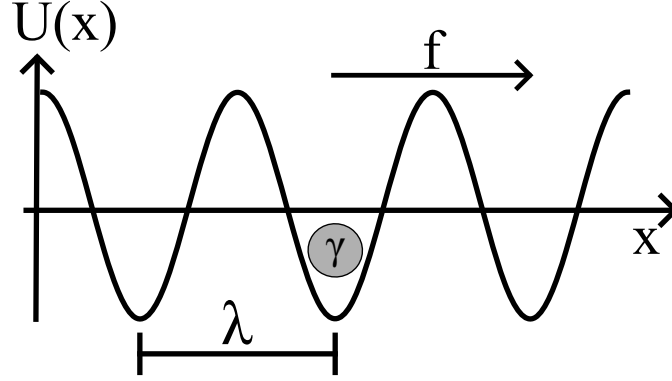


Abbildung 6.1: BASEP mit der Triebkraft  $f$ , dem periodischen Potential  $U(x)$  mit der Periodenlänge  $\lambda$ . Das Teilchen besitzt den Reibungskoeffizienten  $\gamma$ .

$\mu$  bzw. der Reibungskoeffizient  $\gamma$  hängen in viskosen Medien über die Einstein-Smoluchowski-Beziehung zusammen [25]. Das sinusförmige Potential wird in der Form

$$U(x) = \frac{U_0}{2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right), \text{ mit } U_0 = 6k_B T \quad (6.2)$$

gewählt. Hierbei beschreibt  $k_B T$  die thermische Energie und  $U_0$  die Barrierenhöhe des periodischen Potentials. Für den Teilchenstrom  $j$  gilt

$$j = \rho v. \quad (6.3)$$

Dabei ist  $\rho$  die Teilchendichte und  $v$  die Geschwindigkeit des Teilchens. Da es sich um ein Einteilchensystem handelt, entspricht die Teilchendichte  $\rho$  in der Potentialmulde des Teilchens eins und in allen anderen Null. Somit muss lediglich diese eine Potentialmulde simuliert werden. Deshalb wird im Folgenden nur noch die Geschwindigkeit  $v$  in den Abbildungen dargestellt.

Die Geschwindigkeit im BASEP Modell für viskose Medien wird über die Gleichung

$$v_{\text{vis}} = \frac{D \lambda (1 - e^{-\beta f \lambda})}{\int_0^\lambda dx \int_x^{x+\lambda} dy \exp[\beta(U(y) - fy - U(x) + fx)]} \quad (6.4)$$

beschrieben [39, 40]. Dem Teilchen ist es aufgrund der hohen Potentialbarriere nicht möglich ohne eine Triebkraft in eine weitere Potentialmulde zu „springen“. Sodass ein Teilchenstrom von  $j = 0$  für  $f = 0$  resultiert. Für eine Kraft  $|f| > 0$  sollte sich hingegen ein immer stärker werdender Teilchenstrom ergeben. Wird nun die Langevin-Gleichung gemäß Kapitel (3) implementiert und in der Zeit entwickelt, so ergibt sich für fixierte Triebkräfte  $f$  nach einer Simulationszeit von  $T_{\text{sim}} = 200$

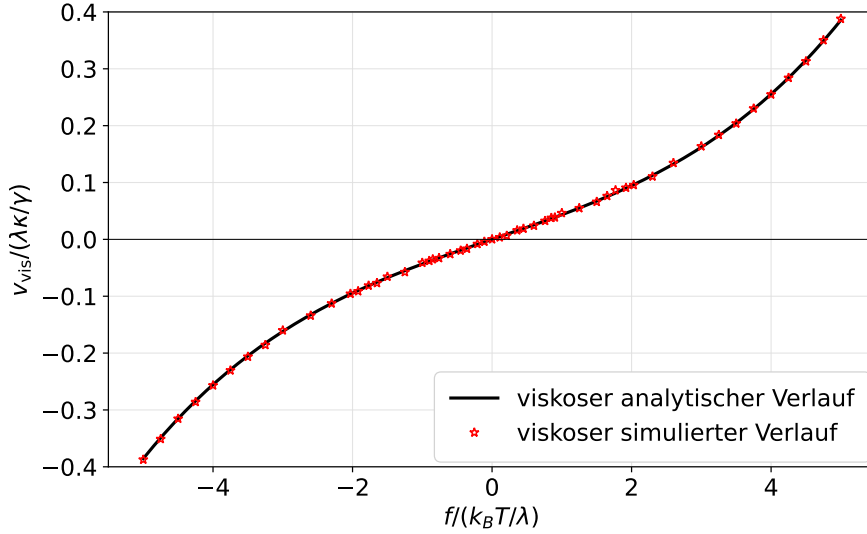


Abbildung 6.2: Teilchengeschwindigkeit  $v_{\text{vis}}$  im BASEP eines viskosen Medium mit Schrittgröße  $dt = 10^{-3}$  und Realisierungen  $n_{\text{repeats}} = 300$ . Die simulierten Ströme für verschiedene Triebkräfte  $f$  liegen dabei auf dem analytischen Verlauf.

der in Abbildung (6.2) dargestellte Verlauf.

Für die Einheiten wurde  $\lambda$  als Längenskala,  $\gamma/\kappa$  als Zeitskala und  $k_B T$  als Energieskala verwendet. Demzufolge ergibt sich  $k_B T/\lambda$  als Einheit für die Kraft  $f$ . Wie der Abbildung (6.2) zu entnehmen ist, entspricht die Modellierung der Lange-Gleichung dem erwarteten viskosen analytischen Verlauf. Zusätzlich wird bestätigt, dass kein negativer Strom für die angelegten positiven Triebkräfte vorliegt [39]. Das BASEP-Modell kann somit zutreffend mit dem Simulationscode beschrieben werden und für die Untersuchung viskoelastischer Medien verwendet werden.

## 6.2 Das Ein-Badteilchen-Modell

Aufgrund der Komplexität viskoelastischer Medien und der hohen Anzahl an Simulationsparametern wird das aus Kapitel (2.4) bekannte Zwei-Badteilchen-Modell auf das Ein-Badteilchen-Modell (1BM) reduziert. Dies ermöglicht, viskoelastische Ströme mit vereinfachten Gedächtniszeiten  $\tau_b$  zu beschreiben.

Das 1BM besteht hierbei aus einem Badteilchen, welches linear über eine Feder mit der Federkonstante  $\kappa_b$  an das Teilchen gekoppelt ist. Eine Illustration ist in Abbildung (6.3) dargestellt.

Die Langevin-Gleichungen (2.15) und (2.16) aus Kapitel (2.4) vereinfachen sich für

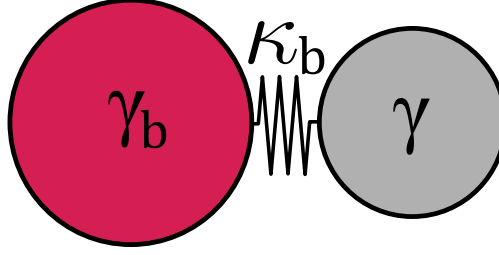


Abbildung 6.3: Das eine Badteilchens (engl. „ball“) koppelt an das Teilchen über eine Feder mit Federkonstante  $\kappa_b$ . Für den Reibungskoeffizienten des Badteilchens gilt  $\gamma_b \geq \gamma$ .

das 1BM zu

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= \frac{1}{\gamma} [F_{\text{ex}}(t) - \kappa_b[x(t) - x_b(t)] + \sqrt{2D}\xi(t), \\ \dot{x}_b(t) &= \frac{1}{\gamma_b} [-\kappa_b[x_b(t) - x(t)] + \sqrt{2D_b}\xi_b(t).\end{aligned}\tag{6.5}$$

Dabei beschreibt die obere Gleichung die Bewegung des Teilchens, während die untere die des Badteilchens beschreibt. Da es sich weiterhin um ein viskoelastisches Medium handelt, können diesem weiterhin Gedächtniseffekte zugeschrieben werden, welche sich mit einer Gedächtniszeit  $\tau_b$  und einem Gedächtniskern  $\Gamma_{1\text{BM}}(t)$  beschreiben lassen. Für die Gedächtniszeit  $\tau_b$  des viskoelastischen Mediums folgt somit kongruent zur Gleichung (2.17)

$$\tau_b = \frac{\gamma_b}{\kappa_b}.\tag{6.6}$$

Der Gedächtniskern  $\Gamma_{1\text{BM}}(t)$  wird analog zu Kapitel (2.4) mit

$$\Gamma(t - t')_{1\text{BM}} = 2\gamma\delta(t - t') + \gamma m_{1\text{BM}}(t - t')\tag{6.7}$$

bestimmt. Die Deltafunktion  $\delta(t - t')$  entspricht erneut dem bekannten viskosen Verhalten der Lösung. Für den Reibungskern  $m_{1\text{BM}}(t - t')$  ergibt sich

$$m_{1\text{BM}}(t) = \frac{\kappa_b}{\gamma} e^{\frac{-t}{\tau_b}}.\tag{6.8}$$

Dieser kann ebenfalls analog zu Kapitel (2.4) bestimmt werden. Dieser unterscheidet sich dieser vom Reibungskern  $m(t - t')$  aus Gleichung (2.25) aufgrund des reduzierten Badteilchen-Modells. Der Reibungskern hängt also erneut von den Gedächtniszeiten des viskoelastischen Mediums ab.

### 6.3 Teilchenströme und Relaxationen in viskoelastischen Medien

Wird nun die Teilchenbewegung im viskoelastischen Medium mit dem BASEP und dem 1BM aus Kapitel (6.1) und (6.2) betrachtet, so ergeben sich die Ausdrücke

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= \frac{1}{\gamma} \left[ -\kappa_b [x(t) - x_b(t)] - \frac{\partial U(x)}{\partial x} + f \right] + \sqrt{2D} \xi(t), \\ \dot{x}_b(t) &= \frac{1}{\gamma_b} \left[ -\kappa_b [x_b(t) - x(t)] - \frac{\partial U(x)}{\partial x} + f \right] + \sqrt{2D_b} \xi_b(t).\end{aligned}\tag{6.9}$$

Diese setzen sich aus der Gleichung (6.1) der überdämpften Brownschen Bewegung und der Bewegungsgleichung (6.5) des 1BM zusammen. Eine Illustration des zugrunde liegenden Sachverhalts ist in Abbildung (6.4) dargestellt.

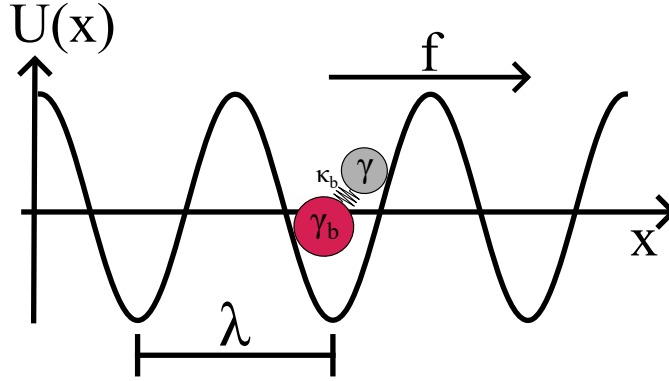


Abbildung 6.4: Das Badteilchen koppelt an das Teilchen über eine Feder mit Federkonstante  $\kappa_b$ , während es sich im periodischen Potential  $U(x)$  mit Periodenlänge  $\lambda$  befindet. Es ist eine Triebkraft  $f$  angelegt.

Das Teilchen koppelt gemäß Kapitel (6.2) an das Badteilchen des viskoelastischen Mediums, befindet sich simultan in einer Potentialmulde des periodischen Potentials  $U(x)$  und erfährt eine Triebkraft  $f$  in  $\vec{x}$ -Richtung.

Um den Teilchenstrom aus der Bewegungsgleichung zu erhalten, wird gemäß Kapitel (3) die Geschwindigkeit bei angelegter Triebkraft  $f$  und unter Berücksichtigung des wechselseitigen Kopplungsterms bestimmt.

Aus der Relation (6.6) von Gedächtniszeiten  $\tau_b$ , dem Reibungskoeffizienten  $\gamma_b$  und der Federkonstante  $\kappa_b$  resultiert die Wählbarkeit von zwei der drei Konstanten. Als einer der beiden zu variierenden Simulationsparameter wird die Gedächtniszeit  $\tau_b$  gewählt, da diese eine intuitive Vorstellung des viskoelastischen Mediums liefert. Liegt eine hohe Gedächtniszeit vor, so wird die aktuelle Änderung der Position  $x(t)$  von länger zurückreichenden Gedächtniseffekten bedingt, sodass die Elastizität des Mediums stärker ausgeprägt ist. Für kurze Gedächtniszeiten liegt eine

stärkere Ausprägung des viskosen Verhaltens vor. Als zweiter Simulationsparameter wird die Federstärke  $\kappa_b$  gewählt, da diese einen Einblick in den Aufbau des viskoelastischen Mediums gewährt. Ist die Federkonstante groß, so impliziert dies eine starke Wechselwirkung zwischen dem Teilchen und dem Badteilchen. Dies wiederum ist als eine Elastizität des Mediums zu verstehen, welche über eine hohe Mizellenkonzentration des Mediums beschrieben werden kann. Es ist somit sinnvoll, die Beschreibung mit dem Reibungskoeffizienten wegzulassen, da sie weniger anschaulich ist [17, 18, 30].

Mithilfe dieser Erklärungen ergibt sich eine qualitative Aussage über die Veränderung des Teilchenstroms in einem viskoelastischen Medium. Für viskoelastischere Medien ist der Einfluss des Badpartikels auf die Bewegung des Teilchens größer, sodass die Gedächtniseffekte eine stärkere Rückstellkraft bewirken, die der Triebkraft entgegen gerichtet ist. Dadurch wird der Teilchenstrom reduziert. Anders ausgedrückt: Das Teilchen erfährt zwar eine Triebkraft  $f$ , wird jedoch aufgrund des Gedächtniskerns am Überqueren der Potentialbarriere gehindert.

Um diese Überlegungen zu bestätigen wurde die Geschwindigkeit  $v$  der Teilchen für variable Gedächtniszeiten  $\tau_b$  und Federkonstanten  $\kappa_b$  bezüglich verschiedener Triebkräfte  $f$  untersucht. In den Abbildungen (6.5) und (6.6) sind die entsprechenden Verläufe für eine Simulationszeit  $T_{\text{sim}} = 200$  und eine Schrittgröße von  $dt = 10^{-3}$  dargestellt.

Für die beiden Verläufe ist eine reduzierte Geschwindigkeit  $v$  erkennbar, die den reduzierten Teilchenstrom  $j$  beschreibt. Diese Erwartung stimmt mit der zuvor thematisierten Hypothese überein. In den Verläufen ist zudem eine Annäherung an die analytische viskose Kurve für niedrige Gedächtniszeiten  $\tau_b$  bzw. Federstärken  $\kappa_b$  zu erkennen. Dies deckt sich mit der Erwartung, dass bei niedrigen Konzentrationen beziehungsweise schwächeren Gedächtniseffekten geringere Rückstellkräfte auftreten und somit ein größerer Teilchenstrom resultiert. Dieses Verhalten entspricht dem Übergang von einem viskoelastischen zu einem rein viskosen Medium im Grenzfall  $\kappa_b = 0$ . In beiden Abbildungen ergibt sich unabhängig von den betrachteten Gedächtniszeiten ein konvexer Verlauf des Teilchenstroms. Die Konvexität der Verläufe bleibt für verschiedene Triebkräfte bestehen und entspricht der kontinuierlichen Zunahme des Teilchenstroms für größere Triebkräfte.

Im Folgenden wird der Simulationsparameter auf den konstanten Wert  $\kappa_b = 1.3$  festgelegt, um eine unnötige Vielzahl an Grafiken zu vermeiden, die eine ähnliche Reduzierung des Stroms aufweisen.

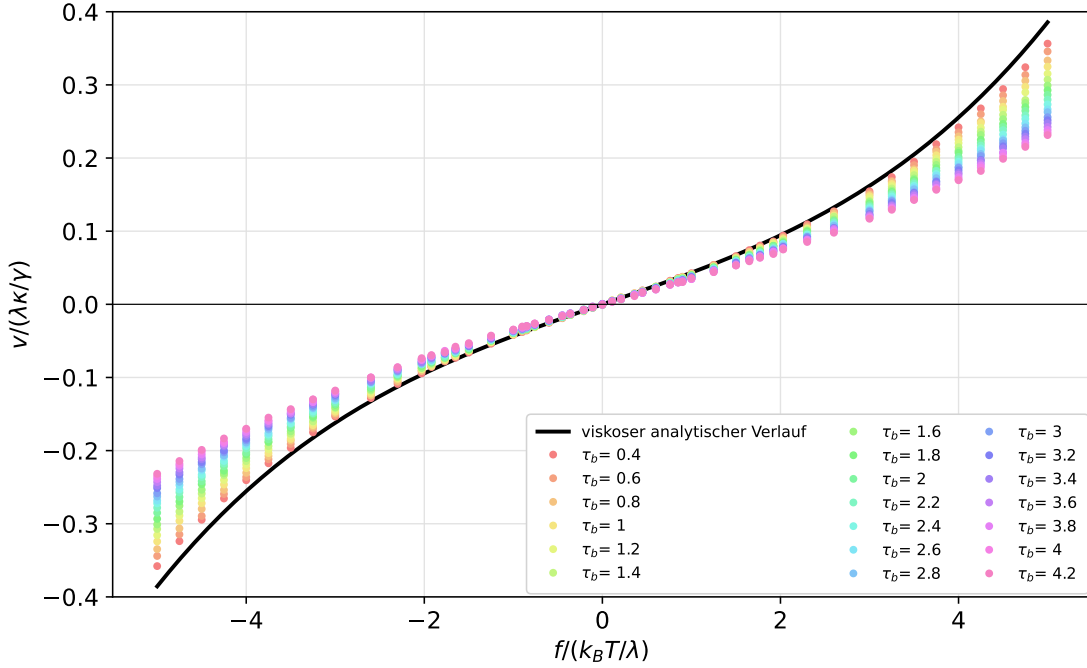


Abbildung 6.5: Teilchengeschwindigkeit  $v$  in einem viskoelastischen Medium für verschiedene Gedächtniszeiten  $\tau_b$  bei einer fixierten Federstärke  $\kappa_b = 1.3$  in Abhängigkeit von der Triebkraft  $f$ . Es wurden  $n_{\text{repeats}} = 3000$  Realisierungen durchgeführt.

## 6.4 Zeitregime von Gedächtniseffekten und Teilchengeschwindigkeit

In diesem Teilkapitel werden die charakteristischen Zeitregime der Teilchenbewegung  $\lambda/v$  und der Gedächtniszeiten  $\tau_b$  des viskoelastischen Mediums untersucht. Die charakteristische Zeitskala der Teilchenbewegung entspricht der Zeit, die ein Teilchen benötigt, um eine Periode des Potentials zu durchlaufen und in die nächste zu gelangen. Für die Untersuchung der Zusammenhänge werden die Simulationsergebnisse aus dem Kapitel (6.3) verwendet, sodass eine Simulationszeit von  $T_{\text{sim}} = 200$ , eine Schrittgröße von  $dt = 10^{-3}$  und  $n_{\text{repeats}} = 3000$  Realisierungen vorliegt.

Zunächst wird untersucht, unter welchen Bedingungen die Zeitskalen vergleichbare Größenordnungen annehmen. Dies ist von besonderem Interesse, da potenziell Wechselwirkungen zwischen den zugrunde liegenden dynamischen Prozessen beobachtet werden können, welche zu einem geänderten Verhalten des Teilchens führen könnten.

Die charakteristische Zeitskala der Teilchenbewegung  $\lambda/v$  ist in Abbildung (6.7) in

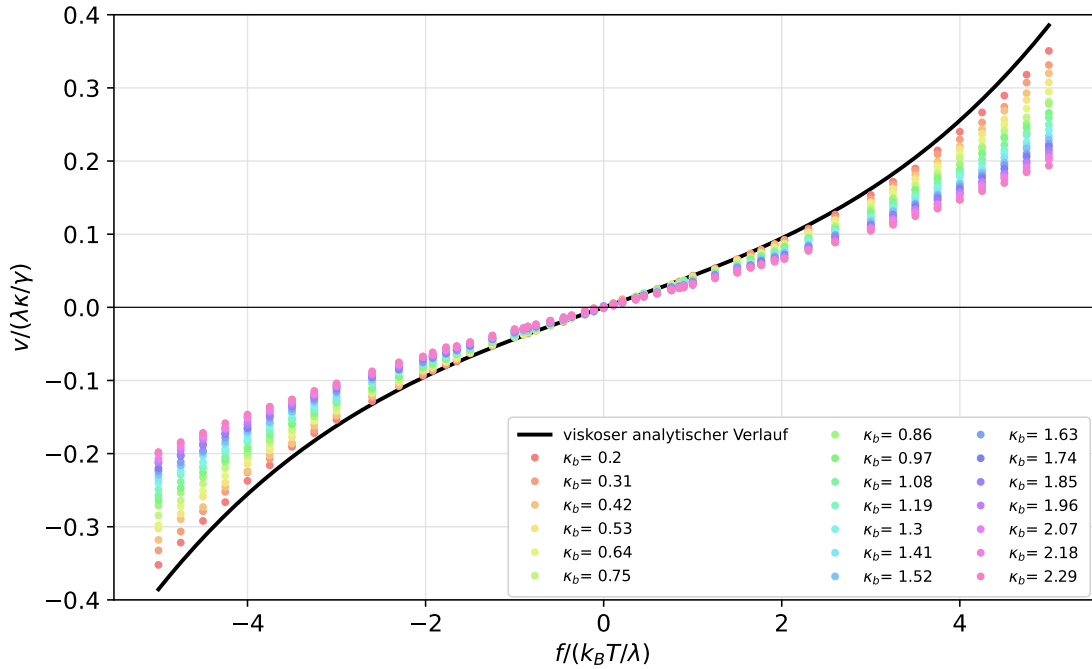


Abbildung 6.6: Teilchengeschwindigkeit  $v$  in einem viskoelastischen Medium für verschiedene Federstärken  $\kappa_b$  bei einer fixierten Gedächtniszeit  $\tau_b = 3.6$  in Abhängigkeit von der Triebkraft  $f$ . Es wurden  $n_{\text{repeats}} = 1200$  Realisierungen durchgeführt.

Abhängigkeit von der Gedächtniszeit  $\tau_b$  für verschiedene Triebkräfte  $f$  dargestellt.

In der Abbildung (6.7) ist unabhängig von den Triebkräften ein steigender Verlauf der charakteristischen Zeitskala für die Teilchenbewegung zu erkennen. Somit benötigt ein Teilchen in Medien mit stärkeren Gedächtniseffekten mehr Zeit, um eine Periodenlänge im Potential zurückzulegen. Dies stimmt mit der ermittelten Reduzierung des Teilchenstroms  $j$  überein<sup>7</sup>. Zur Validierung des ansteigenden Verlaufs für große Triebkräfte wird die inverse Zeitskala  $v/\lambda$  in Abbildung (B.2) im Anhang dargestellt, welche einen abnehmenden Verlauf aufweist.

Um zu überprüfen, ob die charakteristische Zeitskala der Teilchenbewegung in derselben Größenordnung wie die Gedächtniszeit liegt, ist die Differenz der beiden Zeitskalen als Funktion der Triebkraft in der Abbildung (B.3a) im Anhang aufgetragen. In dieser ergibt sich für kleine Triebkräfte  $f$  ein dominierendes Verhalten

<sup>7</sup>Für kleine Geschwindigkeiten  $v$  zeigt sich hierbei eine starke numerische Abhängigkeit von der Anzahl der Realisierungen. Ursache hierfür ist, dass bereits kleine Schwankungen von  $v$  aufgrund der inversen Abhängigkeit der Zeitskala zu großen Abweichungen führen. Deshalb wurde eine Ausgleichsgerade für die drei kleinsten Kräfte gezogen.

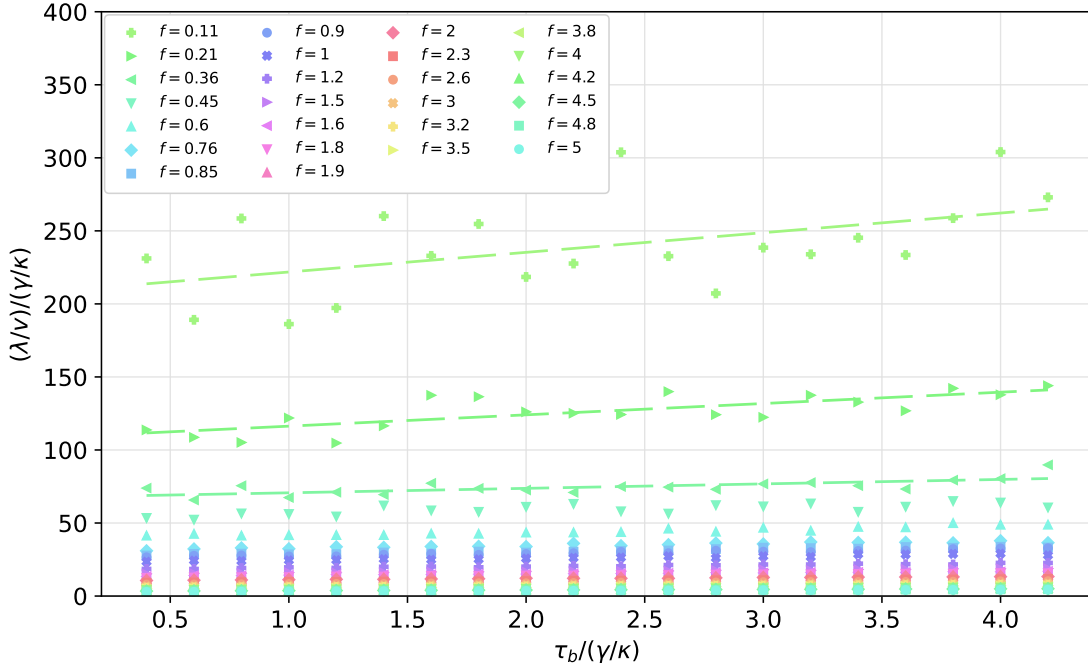


Abbildung 6.7: Charakteristische Zeitskalen  $\lambda/v$  der Teilchenbewegung für verschiedene Gedächtniszeiten  $\tau_b$  für das Regime  $\tau_b \leq \lambda/v$ . Es ist ein Anstieg zu der Zeitskala  $\lambda/v$  zuerkennen. Für die Zeitskalen mit den niedrigsten drei Kräften wurden Fit-Kurven gezogen.

der charakteristischen Zeitskala für die Teilchenbewegung. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus Abbildung (6.7) für große Zeiten  $\lambda/v \gg \tau_b$  und kleine Triebkräfte. Für große Triebkräfte oder große Gedächtniszeiten  $\tau_b$  ergibt sich eine hohe Teilchengeschwindigkeit, sodass eine ähnliche Größenordnung der beiden Zeitskalen folgt<sup>8</sup>.

Die oben thematisierte Reduzierung des viskosen Teilchenstroms in viskoelastischen Medien verhält sich somit in den Regimen  $\tau_b \ll \lambda/v$  und  $\tau_b \leq \lambda/v$  vergleichbar.

Um zu untersuchen, ob das Zeitregime  $\tau_b > \lambda/v$  einen veränderten Verlauf des Teilchenstroms  $j$  aufweist, wird die Simulation der Langevin-Gleichung (6.9) für deutlich größere Gedächtniszeiten  $\tau_b$  wiederholt. Das Medium besitzt demnach für lange Zeiten ein elastisches Verhalten. Hieraus könnte aufgrund der großen

<sup>8</sup>Die Modellierung großer Triebkräfte wird im Folgenden nicht weiter betrachtet, da die Potentialbarriere für große Teilchenströme an Bedeutung verliert und der relative Einfluss der Gedächtniseffekte auf den Teilchenstrom abnimmt.

Gedächtniseffekte eine Veränderung der Krümmung resultieren, die ein Maximum im Teilchenstrom ergibt. Der Zusammenhang für das Regime  $\tau_b \geq \lambda/v$  ist in Abbildung (6.8) dargestellt.

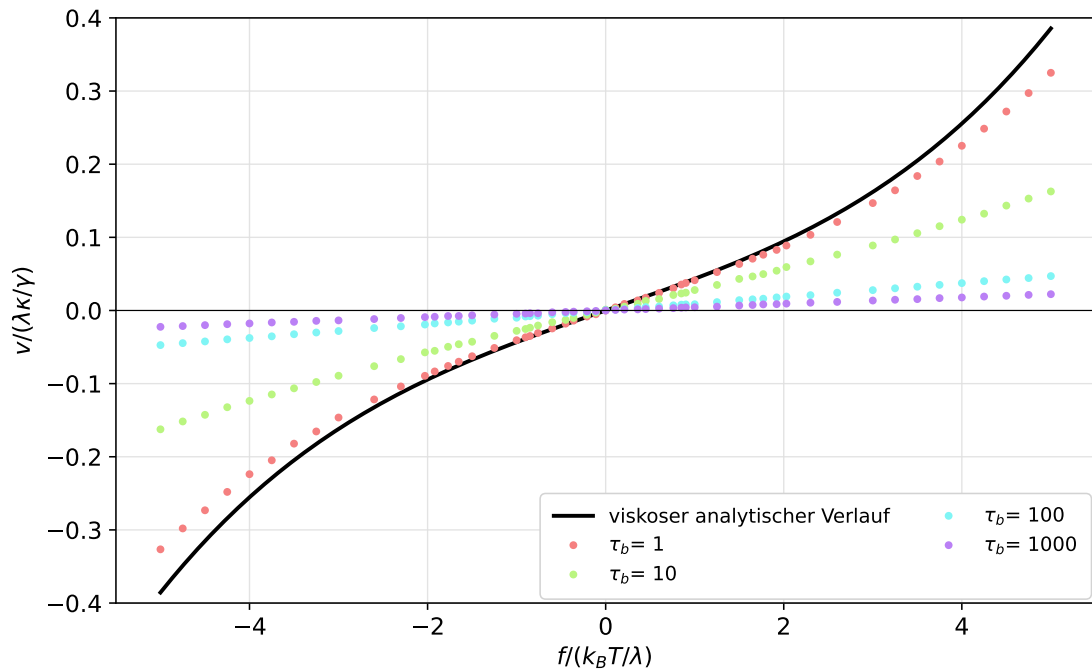


Abbildung 6.8: Teilchengeschwindigkeit  $v$  in einem viskoelastischen Medium für große Gedächtniszeiten  $\tau_b$  bei einer fixierten Federkonstante  $\kappa_b = 1.3$  in Abhängigkeit von der Triebkraft  $f$ . Die Teilchenströme weisen ein ähnliches Verhalten wie bei kürzeren Gedächtniszeiten auf, jedoch ist die Reduzierung ausgeprägter.

Die Verläufe des Teilchenstroms  $j$  weisen ein ähnliches Verhalten wie in Abbildungen (6.5) und (6.6) auf. Es ist weiterhin eine starke Reduzierung der Geschwindigkeiten zu erkennen, da die viskoelastischen Gedächtniseffekte zunehmen. Zudem weist der Teilchenstrom weiterhin eine konvexe Form auf, sodass weder ein Maximum noch eine Sättigung vorliegt. Dementsprechend wird ein nicht monoton steigendes Transportverhalten ausgeschlossen.

Wie der Abbildung (B.3b) im Anhang zu entnehmen ist, liegt definitiv der Zusammenhang  $\tau_b > \lambda/v$  zugrunde, da die Gedächtniszeiten  $\tau_b \geq 10$  deutlich größer sind als die Zeit  $\lambda/v$ . Dies impliziert, dass der Übergang in dieses Regime keinen messbaren Einfluss auf den Teilchenstrom hat und somit keine zusätzliche physikalische Aussagekraft vorliegt.

Für den Vergleich der beiden Regime wird die charakteristische Zeitskala der Teilchenbewegung  $\lambda/v$  den Gedächtniszeiten  $\tau_b$  für verschiedene Triebkräfte  $f$  ge-

genüßergestellt. Dieses Ergebnis ist in Abbildung (6.9) dargestellt.

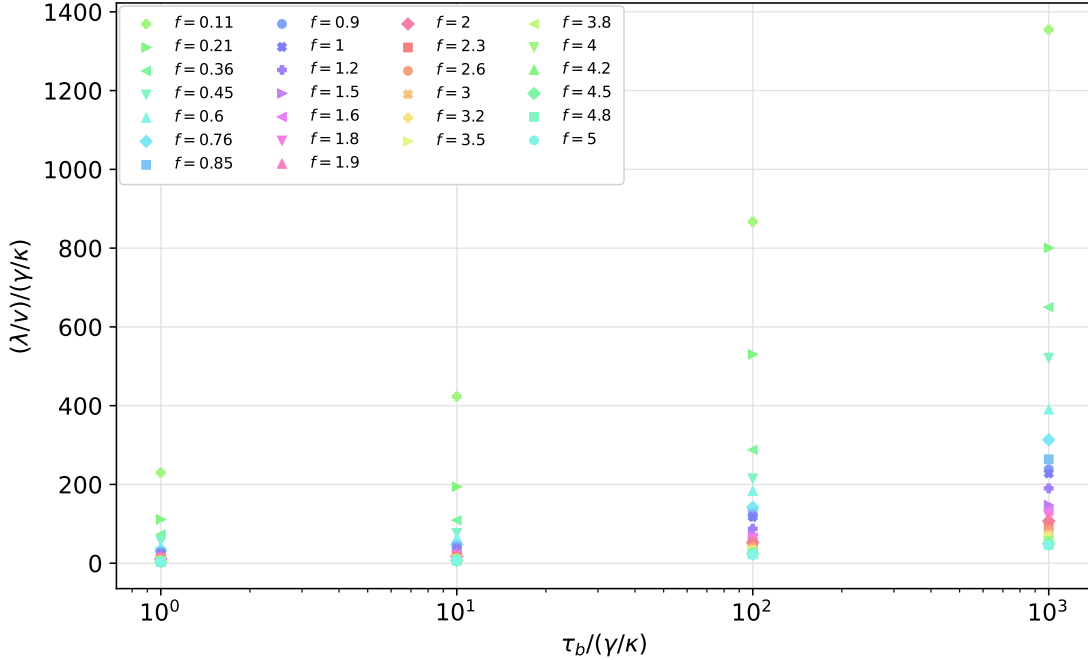


Abbildung 6.9: Charakteristische Zeitskalen  $\lambda/v$  der Teilchenbewegung für große Gedächtniszeiten  $\tau_b$  für das Regime  $\tau_b \geq \lambda/v$ . Die Zeitskala  $\lambda/v$  weist einen ähnlichen ansteigenden Verlauf wie für kürzere Gedächtniszeiten auf.

Hierbei ergibt sich der aus Abbildung (6.7) bekannte ansteigende Verlauf der charakteristischen Zeitskala für die Teilchenbewegung. Somit ist keine geänderte Beschreibung des Teilchenstroms für die Regime  $\tau_b \ll \lambda/v$ ,  $\tau_b \approx \lambda/v$  und  $\tau_b \gg \lambda/v$  notwendig. Folglich kommt es im BASEP in viskoelastischen Medien unabhängig von der Stärke der viskoelastischen Effekte zu einer Reduzierung des Teilchenstroms, wobei die Art dieser Reduzierung über die betrachteten Zeitregime unverändert bleibt.

## 6.5 Beschreibung viskoelastischer Ströme durch effektive Parametrisierung im analytischen Ausdruck viskoser Ströme

In diesem Teilkapitel wird untersucht, inwiefern sich der Teilchenstrom  $j$  in viskoelastischen Medien durch eine effektive Parametrisierung im analytischen Ausdruck für viskose Medien gemäß Gleichung (6.4) darstellen lässt.

Um dies gemäß Kapitel (3) zu implementieren, werden aus Gleichung (6.4) die

Barrierrhöhe  $U_0$  des periodischen Potentials und die Längenskala  $\lambda$  als variable Parameter  $U_0^{\text{var}}$  und  $\lambda^{\text{var}}$  an das Auswertungsprogramm übergeben. Dieses variiert die Parameter innerhalb physikalisch sinnvoller Grenzen und bestimmt für jeden Parametersatz die Residuen zwischen den Modellwerten und den Simulationsdaten [33]. Anschließend wird die Summe der quadrierten Residuen minimiert, sowie ein Trust-Region-Verfahren verwendet, wodurch die optimalen Fitparameter  $U_0^{\text{var}}$  und  $\lambda^{\text{var}}$  bestimmt werden [33, 34]. Die analytischen Fit-Kurven für die Simulationsparameter aus Abbildung (6.5) sind dabei in Abbildung (6.10) dargestellt.

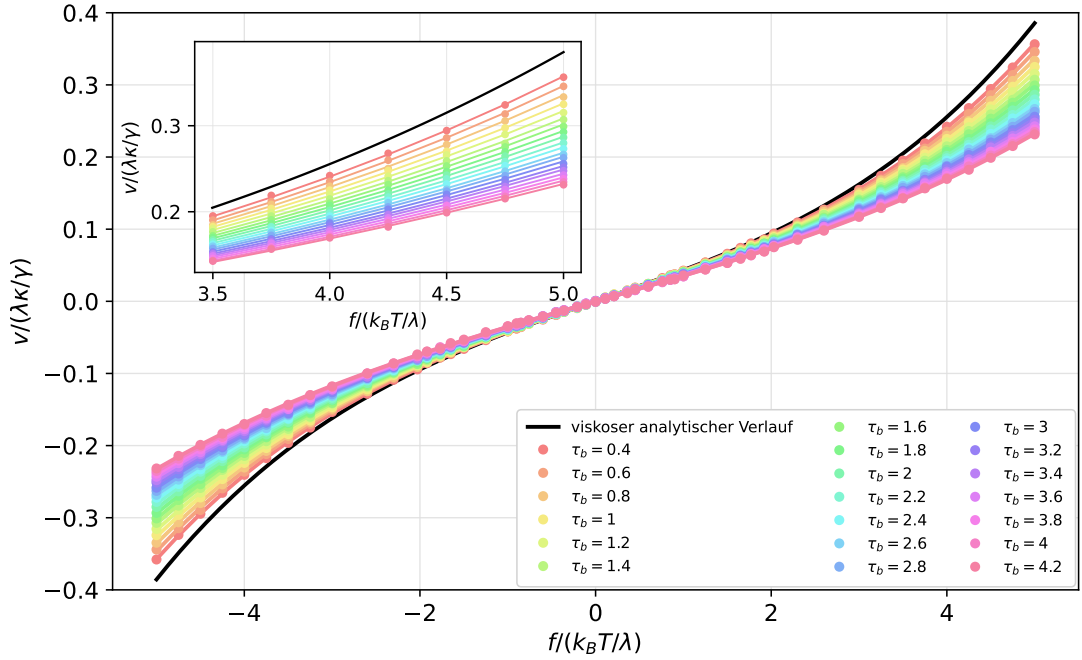


Abbildung 6.10: Die Teilchenströme mit den Gedächtniszeiten  $\tau_b$  können mit einer effektiven Parametrisierung im analytischen Ausdrücke viskoser Medien beschrieben werden. Der eingebettete Teilplot stellt einen vergrößerten Ausschnitt dar.

Wie der Abbildung und dem eingebetteten Ausschnitt des Graphen zu entnehmen ist, liegen die ermittelten Fit-Kurven mit hoher Genauigkeit auf den Punkten der Simulation. Somit kann die Geschwindigkeit des Teilchens in viskoelastischen Medien mittels einer Uparametrisierung der Gleichung (6.4) beschrieben werden. Für die Teilchenströme mit großen Gedächtniszeiten  $\tau_b$  aus Abbildung (6.8) ergeben sich analoge Fit-Kurven. Diese sind in Abbildung (6.11) dargestellt.

Wie dieser Abbildung zu entnehmen ist, können die Teilchenströme von viskoelastischen Medien mit hohen Gedächtniszeiten ebenfalls über eine Uparametrisierung der Barrierrhöhe und der Periodenlängen beschrieben werden. Dieser Zusammen-

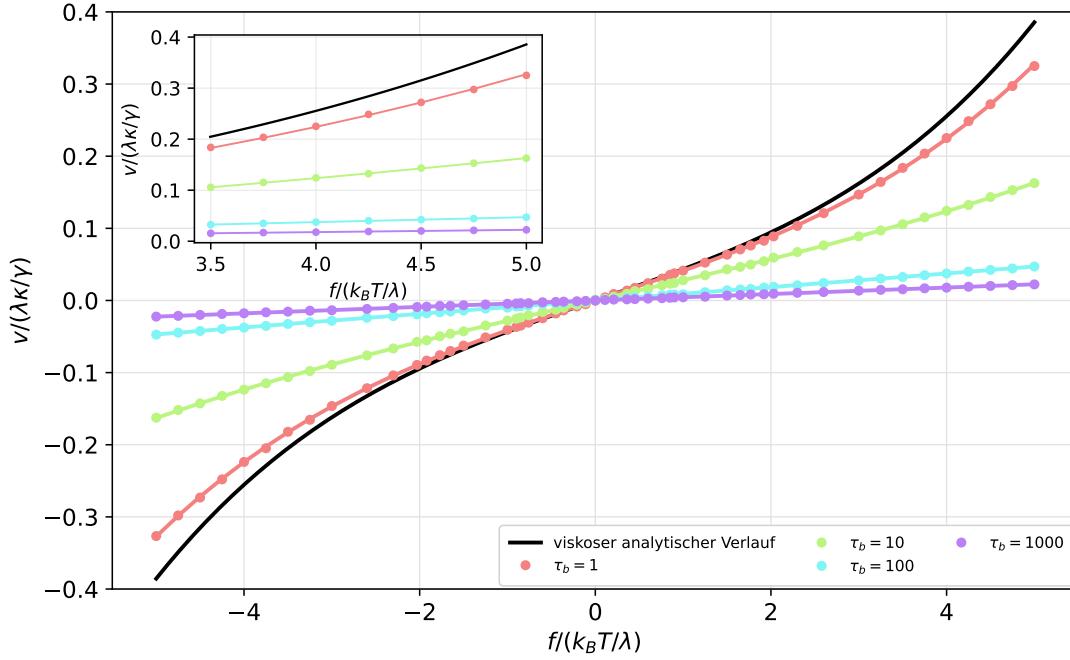
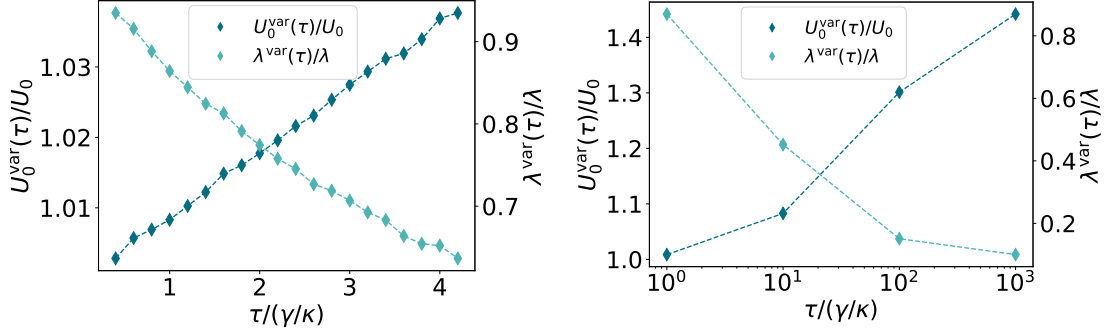


Abbildung 6.11: Die Teilchenströme für große Gedächtniszeiten  $\tau_b$  können mit einer effektiven Parametrisierung im analytischen Ausdrucke viskoser Medien beschrieben werden. Der eingebettete Teilplot stellt einen vergrößerten Ausschnitt dar, um die Genauigkeit der Fitkurven zu verdeutlichen.

hang ist dabei nicht besonders verwunderlich, da bereits im vorherigen Teilkapitel (6.4) anhand des unveränderten Verhaltens der Zeitskalen in Abbildung (6.9) gezeigt wurde, dass für beide Regime mit  $\tau_b \leq \lambda/v$  und  $\tau_b \geq \lambda/v$  keine weiteren physikalischen Zusammenhänge auftreten.

Die Änderung der Parameter  $U_0^{\text{var}}$  und  $\lambda^{\text{var}}$  kann zudem Aufschluss über das Verhalten verschiedener viskoelastischer Medien für eine variable Elastizität des Mediums geben. Die entsprechenden Fitparameter für die Teilchenströme aus den Abbildungen (6.10) und (6.11) sind daher in Abbildung (6.12a) und (6.12b) in Abhängigkeit von den Gedächtniszeiten  $\tau_b$  dargestellt.

Die in Abbildung (6.12) dargestellten Verläufe für die variierte Barrierenhöhe und Periodenlänge ergeben dabei zunehmende bzw. abnehmende Verläufe. Die Reduzierung der Periodenlänge  $\lambda$  lässt sich darauf zurückführen, dass mit zunehmender Viskoelastizität des Mediums der Teilchenstrom stärker reduziert wird. Infolgedessen verlängert sich die Zeit für viskoelastischere Medien, die ein Teilchen zum Überwinden einer Potentialmulde benötigt. Sodass die Reduzierung der Periodenlänge  $\lambda$  auf die Werte von  $\lambda^{\text{var}}$  einer effektiv verkürzten Zeitskala  $\lambda/v$  entspricht. Wei-



(a) Verläufe von  $U_0^{\text{var}}$  und  $\lambda^{\text{var}}$  für  $\tau_b \leq \lambda/v$ . (b) Verläufe von  $U_0^{\text{var}}$  und  $\lambda^{\text{var}}$  für  $\tau_b \geq \lambda/v$ .

Abbildung 6.12: Die variable Barrierenhöhe  $U_0^{\text{var}}$  nimmt mit zunehmender Viskoelastizität des Mediums relativ zu, während die variable Periodenlänge  $\lambda^{\text{var}}$  mit zunehmender Viskoelastizität relativ abnimmt. Für stark viskoelastische Medien resultiert eine größere relative Zunahme bzw. Abnahme.

terführend lässt sich die Zunahme der Barrierenhöhe  $U_0^{\text{var}}$  dadurch erklären, dass für eine äquivalente Beschreibung der Gleichung (6.4) der reduzierte Teilchenstrom durch eine effektiv größere Triebkraft  $f$  beschrieben werden muss. Anders ausgedrückt, muss die Potentialbarriere angehoben werden, um ein Absinken des Stroms zu gewährleisten. Die effektiv größere Triebkraft ergibt sich als Konsequenz aus der resultierenden Rückstellkraft viskoelastischer Medien.

In den beiden Abbildungen (6.12a) und (6.12b) ist erkennbar, dass ein stärkerer prozentualer Abfall der Periodenlänge  $\lambda$  im Vergleich zum prozentualen Anstieg der Barrierenhöhe  $U_0$  vorliegt. Die Teilchenströme in viskoelastischen Medien lassen sich somit primär durch eine geringere Periodenlänge  $\lambda^{\text{var}}$  des periodischen Potentials im Vergleich zu viskosen Medien beschreiben.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass sich die Gedächtniseffekte viskoelastischer Medien sowie die damit verbundenen Reibungs- und Mobilitätskerne mithilfe der Badteilchen-Modelle aus den Gleichungen (2.15), (2.16) und (6.5) adäquat beschreiben lassen. Die Badteilchen repräsentieren die viskoelastischen Freiheitsgrade jenes Mediums, wobei die kurzen Gedächtniszeiten  $\tilde{\tau}_s$  die lokal schnell veränderliche Umgebung und die langen Gedächtniszeiten  $\tilde{\tau}_l$  die Kopplung an das viskoelastische Netzwerk charakterisieren. Im Ein-Badteilchen-Modell werden diese Effekte in Form eines einzelnen Badteilchens zusammengefasst.

Zur Überprüfung der Gültigkeit des Zwei-Badteilchen-Modells werden die Rückstoßeffekte von Teilchen in viskoelastischen Medien simuliert. Die resultierenden Rückstoßverläufe zeigen eine Übereinstimmung mit der wissenschaftlichen Publikation „Recoil experiments determine the eigenmodes of viscoelastic fluids“ als auch mit der analytischen Beschreibung gemäß Gleichung (4.1) [18]. Insbesondere konnte das charakteristische Doppel-Exponentialverhalten des Rückstoßes reproduziert und die Gedächtniseffekte des viskoelastischen Mediums nach dem Scherprotokoll zutreffend beschrieben werden.

Für die Dynamik des Teilchens ergeben sich zwei unterschiedliche Eigenmoden, die als Relaxationszeiten aufzufassen sind. Während des Scherens mit der optischen Pinzette werden die Eigenmoden durch die nicht reziproken Relaxationszeiten  $\tilde{\tau}_i$  charakterisiert, welche sich analog zu den Gedächtniszeiten des viskoelastischen Mediums bestimmen lassen. Nach dem Ausschalten der optischen Pinzette wird die Relaxation des gekoppelten Systems hingegen durch die reziproken Relaxationszeiten  $\tau_i$  bestimmt, die sich als Eigenwerte aus der gekoppelten Langevin-Gleichung ergeben.

Darüber hinaus konnte die Abhängigkeit der Rückstoßamplituden von den Scherparametern reproduziert werden. Für die Schergeschwindigkeit  $v_{\text{sh}}$  ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Rückstoßamplituden  $A_j$  gemäß Gleichung (4.19), während die Relaxationszeiten  $\tau_i$  unabhängig von  $v_{\text{sh}}$  sind. Die Variation der Scherzeit  $t_{\text{sh}}$  führt dagegen zu einem Sättigungsverhalten der Rückstoßamplituden, dessen charakteristische Zeitskalen durch die nicht reziproken Relaxationszeiten  $\tilde{\tau}_i$  mittels Gleichung (2.17) gegeben sind.

Wird die Teilchenfreigabe mithilfe einer optischen Pinzette um die Wartezeit  $t_w$  verzögert, so ergibt sich ebenfalls eine Reduktion der Rückstoßamplituden. Diese werden die Relaxation der ungekoppelten Badteilchen während der Wartezeit erklärt.

Somit ist das Zwei-Badteilchen-Modell geeignet, um die Gedächtniseffekte viskoelastischer Medien mithilfe von Langevin-Gleichungen zu beschreiben.

Die Analyse des zeitabhängigen mittleren Verschiebungsquadrats im thermischen Gleichgewicht des Teilchens ermöglicht das Rückstoßverhalten unter Berücksichtigung des Mobilitätskerns zu bestimmen. Mithilfe der linearen Antworttheorie kann hierfür der allgemeine Zusammenhang zwischen der mittleren quadratischen Verschiebung, dem Mobilitätskern und dem Rückstoß für lange Scherzeiten  $t_{\text{sh}}$  gemäß Gleichung (5.8) hergeleitet werden.

Für lange Zeiten sowie für schwach viskoelastische Medien zeigt das zeitabhängige mittlere Verschiebungsquadrat im thermischen Gleichgewicht eine annähernd lineare Zunahme. Dieses Verhalten folgt für lange Zeiten aus dem Grenzwert  $2D_\infty$ , sowie für schwach viskoelastische Medien aus der geringen Ausprägung des Mo-

bilitätskerns. Die Verläufe entsprechen dem analytischen Ausdruck aus Gleichung (5.11).

Der Rückstoßverlauf nach dem Scheren lässt sich entsprechend durch die Langevin-Gleichung (4.2) beschreiben und stimmt mit dem analytischen Ausdruck aus Gleichung (5.10) überein, sodass sich für lange Zeiten eine Stagnation des Rückstoßes einstellt.

Die Simulationsergebnisse decken sich dabei mit den experimentellen Ergebnissen der wissenschaftlichen Publikation „How are mobility and friction related in viscoelastic fluids?“ überein [17]. Die mittlere quadratische Verschiebung im Gleichgewicht stellt infolgedessen eine geeignete Größe dar, um die durch den Mobilitätskern vermittelten Gedächtniseffekte des viskoelastischen Mediums zu erfassen und deren Einfluss auf das Rückstoßverhalten quantitativ zu beschreiben.

Für die Untersuchung der mittleren Teilchengeschwindigkeit in viskoelastischen Medien mit sinusförmigem Potential und angelegter Triebkraft  $f$  [39] ergibt sich mithilfe des Ein-Badteilchen-Modells eine Reduzierung des Teilchenstroms  $j$  infolge der resultierenden Gedächtniseffekte. Diese Reduzierung wird sowohl durch größere Federkonstanten  $\kappa_b$ , welche eine höhere Konzentration der Mizellenlösung repräsentieren, als auch durch größere Gedächtniszeiten  $\tau_b$  hervorgerufen, welche ein ausgeprägteres Erinnerungsvermögen des viskoelastischen Mediums an vorausgegangene Wechselwirkungen darstellen.

Die Zeitskalen  $\tau_b$  und  $\lambda/v$  zeigen, unabhängig vom Größenverhältnis ein qualitativ vergleichbares Verhalten des Teilchenstroms. Aus dem Übergang in das Regime  $\tau_b \geq \lambda/v$  lässt sich somit keine zusätzliche physikalische Aussage hinsichtlich des Transportverhaltens ableiten. Insbesondere treten weder ein Maximum noch eine Sättigung des Teilchenstroms auf, welche sich in einem konkaven Verlauf des Teilchenstroms äußern würden.

Die viskoelastischen Teilchenströme können mittels effektiver Parametrisierung im analytischen Ausdruck für viskose Medien dargestellt werden. Die viskoelastischen Effekte lassen sich dabei durch eine effektive Erhöhung der Potentialbarriere  $U_0$  und eine Reduzierung der Periodenlänge  $\lambda$  abbilden. Die hohe Übereinstimmung zwischen den simulierten Daten und den angepassten analytischen viskosen Kurven zeigt, dass dies sowohl für moderate als auch für große Gedächtniszeiten möglich ist. Aufgrund der stärkeren relativen Änderung der Periodenlänge kann die Reduzierung des Teilchenstroms primär durch eine effektiv reduzierte Periodenlänge  $\lambda^{\text{var}}$  eines viskosen Mediums charakterisiert werden.

Die Beschreibung viskoelastischer Gedächtniseffekte kann demzufolge zielführend sowohl mithilfe des Zwei-Badteilchen-Modells als auch mit dem Ein-Badteilchen-Modell approximiert werden. Aus den vorliegenden Untersuchungen ergeben sich jedoch verschiedene Aspekte, die weiterführend vertieft werden können.

Zum einen könnte die in Kapitel (5) beschriebene Modenkopplungstheorie verwendet werden, um einen weiteren theoretischen Ansatz zur Beschreibung viskoelastischer Medien zu untersuchen. Dies würde einen direkten Vergleich der beiden theoretischen Beschreibungen in weiterführenden Simulationen ermöglichen und einen Vergleich ihrer jeweiligen Eignung für die Modellierung viskoelastischer Effekte erlauben.

Zum anderen könnte für den BASEP untersucht werden, ob sich für den Teilchenstrom im viskoelastischen Medium ein analytischer Ausdruck aus den beobachteten Geschwindigkeitsverläufen ableiten lässt. Eine solche analytische Beschreibung würde zu einem vertieften Verständnis des Einflusses der viskoelastischen Gedächtniseffekte auf den Teilchenstrom beitragen und gleichzeitig eine präzisere Beschreibung des „single-file transport“ in viskoelastischen Medien ermöglichen. Darüber hinaus erscheint eine Erweiterung auf das Zwei-Badteilchen-Modell zur Beschreibung der Teilchenströme im BASEP sinnvoll, da das Ein-Badteilchen-Modell eine reduzierte Modellierung des viskoelastischen Mediums darstellt und daher nicht die vollständige Dynamik erfasst. Eine entsprechende Weiterführung könnte Aufschluss darüber geben, inwieweit neue Effekte aufgrund eines weiteren Badteilchens resultieren.

Zudem könnten die resultierenden Relaxationszeiten der Langevin-Gleichung für das BASEP untersucht und gegebenenfalls ein analytischer Ausdruck dafür hergeleitet werden. Hierfür müssten neben den Gedächtniseffekten und den daraus resultierenden Rückstellkräften mit den charakteristischen Gedächtniszeiten des viskoelastischen Mediums auch die weiteren im System wirkenden Potentiale berücksichtigt werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] V. A. Martinez, J. Schwarz-Linek, M. Reufer, L. G. Wilson, A. N. Morozov, and W. C. K. Poon, “Flagellated bacterial motility in polymer solutions”, [Proceedings of the National Academy of Sciences](#) **111**, 17771 (2014).
- [2] B. Qin, A. Gopinath, J. Yang, J. P. Gollub, and P. E. Arratia, “Flagellar kinematics and swimming of algal cells in viscoelastic fluids”, [Scientific Reports](#) **5**, 9190 (2015).
- [3] C. D. Chapman and R. M. Robertson-Anderson, “Nonlinear microrheology reveals entanglement-driven molecular-level viscoelasticity of concentrated dna”, [Physical Review Letters](#) **113**, 098303 (2014).
- [4] Y. Zhou and C. M. Schroeder, “Dynamically heterogeneous relaxation of entangled polymer chains”, [Physical Review Letters](#) **120**, 267801 (2018).
- [5] M. Khan, K. Regan, and R. M. Robertson-Anderson, “Optical tweezers microrheology maps the dynamics of strain-induced local inhomogeneities in entangled polymers”, [Physical Review Letters](#) **123**, 038001 (2019).
- [6] Y. Liu and Y. Xi, “Colloidal systems with a short-range attraction and long-range repulsion: phase diagrams, structures, and dynamics”, [Current Opinion in Colloid & Interface Science](#) **39**, 123 (2019).
- [7] M. E. Cates and S. J. Candau, “Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles”, [Journal of Physics: Condensed Matter](#) **2**, 6869 (1990).
- [8] H. Rehage and H. Hoffmann, “Rheological properties of viscoelastic surfactant systems”, [The Journal of Physical Chemistry](#) **92**, 4712 (2002).
- [9] R. Jain, F. Ginot, J. Berner, C. Bechinger, and M. Krüger, “Two step microrheological behavior in a viscoelastic fluid”, [The Journal of Chemical Physics](#) **154**, 184904 (2021).
- [10] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [11] A. M. Puertas and T. Voigtmann, “Microrheology of colloidal systems”, [Journal of Physics: Condensed Matter](#) **26**, 243101 (2014).
- [12] E. Furst and T. Squires, *Microrheology* (Oxford University Press, 2017).
- [13] T. M. Squires and T. G. Mason, “Fluid mechanics of microrheology”, [Annual Review of Fluid Mechanics](#) **42**, 413 (2010).
- [14] J. N. Wilking and T. G. Mason, “Optically driven nonlinear microrheology of gelatin”, [Physical Review E](#) **77**, 055101(R) (2008).
- [15] H. Haken, *Laser theory* (Springer, New York, 2012).

- [16] F. Ginot, J. Caspers, M. Krüger, and C. Bechinger, “Barrier crossing in a viscoelastic bath”, [Physical Review Letters](#) **128**, 028001 (2022).
- [17] J. Caspers, N. Ditz, K. Krishna Kumar, F. Ginot, C. Bechinger, M. Fuchs, and M. Krüger, “How are mobility and friction related in viscoelastic fluids?”, [The Journal of Chemical Physics](#) **158**, 024901 (2023).
- [18] F. Ginot, J. Caspers, L. F. Reinalter, K. Krishna Kumar, M. Krüger, and C. Bechinger, “Recoil experiments determine the eigenmodes of viscoelastic fluids”, [New Journal of Physics](#) **24**, 123013 (2022).
- [19] J. R. Gomez-Solano and C. Bechinger, “Probing linear and nonlinear microrheology of viscoelastic fluids”, [Europhysics Letters](#) **108**, 54008 (2014).
- [20] J. R. Gomez-Solano and C. Bechinger, “Transient dynamics of a colloidal particle driven through a viscoelastic fluid”, [New Journal of Physics](#) **17**, 103032 (2015).
- [21] D. S. Lemons and A. Gythiel, “Paul langevin’s 1908 paper “on the theory of brownian motion” [“sur la théorie du mouvement brownien,” c. r. acad. sci. (paris) 146, 530–533 (1908)]”, [American Journal of Physics](#) **65**, 1079 (1997).
- [22] P. Maass, *Stochastic dynamical systems: 5 langevin and fokker-planck equations* (intern document: lecture material, 2026).
- [23] P. E. Kloeden and E. Platen, *Numerical solution of stochastic differential equations* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1992).
- [24] G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein, “On the theory of the brownian motion”, [Physical Review](#) **36**, 823 (1930).
- [25] A. Einstein, “Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen”, [Annalen der Physik](#) **322**, 549 (1905).
- [26] W. E. Boyce, R. C. DiPrima, and D. B. Meade, *Elementary differential equations and boundary value problems*, 11th ed. (Wiley, 2017).
- [27] E. S. Nascimento and W. A. M. Morgado, “Non-markovian effects on overdamped systems”, [Europhysics Letters](#) **126**, 10002 (2019).
- [28] H. Risken, *The fokker-planck equation* (Springer, New York, 1996).
- [29] H. Brunner, *Volterra integral equations: an introduction to theory and applications*, Cambridge Monographs on Applied and Computational Mathematics (Cambridge University Press, 2017).
- [30] P. Maass, *Generalized langevin equation for overdamped brownian dynamics with exponentially decaying memory kernel* (intern document, 2026).

- [31] G. E. P. Box and M. E. Muller, “A note on the generation of random normal deviates”, *The Annals of Mathematical Statistics* **29**, 610 (1958).
- [32] K. Levenberg, “A method for the solution of certain non-linear problems in least squares”, *Quarterly of Applied Mathematics* **2** (1944).
- [33] *Scipy documentation: scipy.optimize.curve\_fit*, [https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve\\_fit.html](https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve_fit.html), Zugriff am 18.09.2026, 2026.
- [34] A. R. Conn, N. I. M. Gould, and P. L. Toint, “Convergence properties”, in *Trust region methods* (Society for Industrial and Applied Mathematics, 2000) Chap. 6, pp. 115–168.
- [35] J. van der Gucht, N. A. M. Besseling, W. Knoben, L. Bouteiller, and M. A. Cohen Stuart, “Brownian particles in supramolecular polymer solutions”, *Physical Review E* **67**, 051106 (2003).
- [36] J. H. van Zanten and K. P. Rufener, “Brownian motion in a single relaxation time maxwell fluid”, *Physical Review E* **62**, 5389 (2000).
- [37] T. G. Mason and D. A. Weitz, “Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids”, *Physical Review Letters* **74**, 1250 (1995).
- [38] N. A. Spenley, M. E. Cates, and T. C. B. McLeish, “Nonlinear rheology of wormlike micelles”, *Physical Review Letters* **71**, 939 (1993).
- [39] D. Lips, A. Ryabov, and P. Maass, “Single-file transport in periodic potentials: the brownian asymmetric simple exclusion process”, *Physical Review E* **100**, 052121 (2019).
- [40] P. Maass, *Conductivity of brownian particles in one-dimensional periodic potentials* (intern document).

## A Simulationsparameter

Im folgenden sind die Simulationsparameter für verschiedene Simulationen aus den Kapiteln (4) und (5) aufgelistet.

| $\gamma$ | $\gamma_s$ | $\gamma_l$ | $\kappa_s$ | $\kappa_l$ | $\kappa_0$ |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1        | 1.1        | 0.88       | 1.5        | 0.2        | 32         |

Tabelle A.1: Parameter für die Simulation des Zwei-Badteilchen-Modell aus Kapitel (4) für das viskoelastische Medium.

| c (mM) | $\gamma$ | $\gamma_s$ | $\gamma_l$ | $\kappa_s$ | $\kappa_l$ | $\kappa_0$ |
|--------|----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 5      | 0.246    | 0.272      | 0.218      | 0.37       | 0.05       | 46         |
| 6      | 0.123    | 0.494      | 1.48       | 0.494      | 0.123      | 16         |
| 7      | 0.358    | 1.288      | 16.36      | 1.074      | 0.59       | 7.2        |
| 8      | 0.374    | 1.404      | 36         | 1.236      | 1.068      | -          |
| 9      | 0.46     | 1.612      | 101        | 1.798      | 2.32       | -          |

Tabelle A.2: Parameter für die Simulation des Zwei-Badteilchen-Modell aus Kapitel (5.2) bei verschiedenen Konzentrationen des viskoelastischen Mediums.

## B Weitere Grafiken

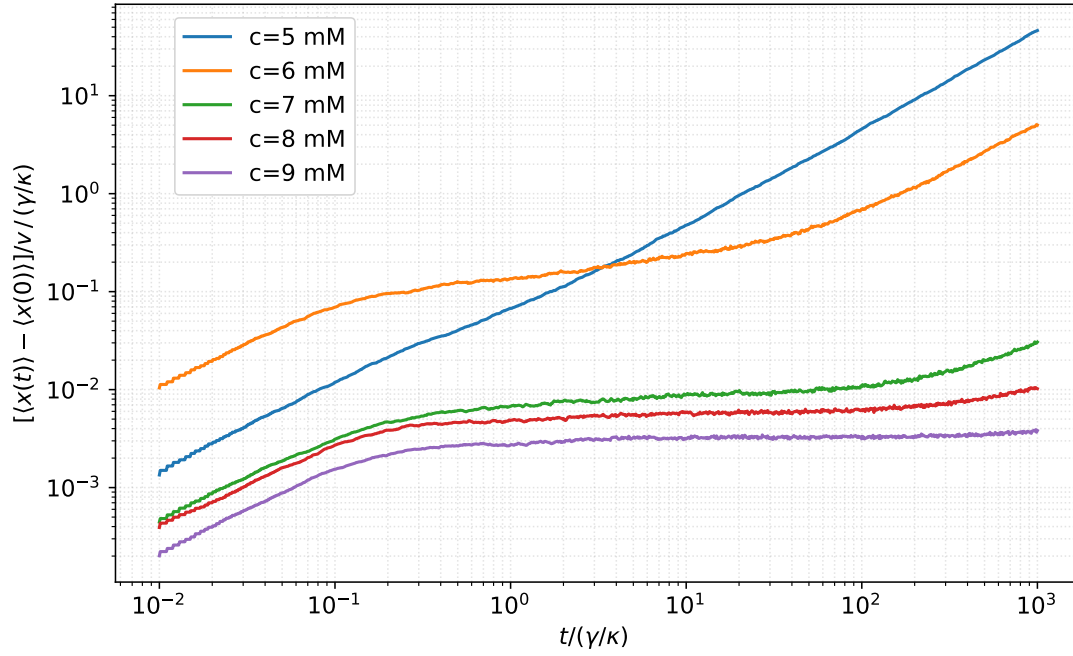


Abbildung B.1: Mittleren quadratischen Verschiebung  $\langle \Delta x^2(t) \rangle_{\text{eq}}$  für eine größere Schrittgröße  $dt = 10^{-2}$  und weniger Realisierungen  $n_{\text{repeats}} = 100$ . Die Simulationszeit  $T_{\text{sim}}$  entspricht der Zeit  $t$ . Der Verlauf des orangen Graphen stimmt nicht mit den Daten aus [17] überein.

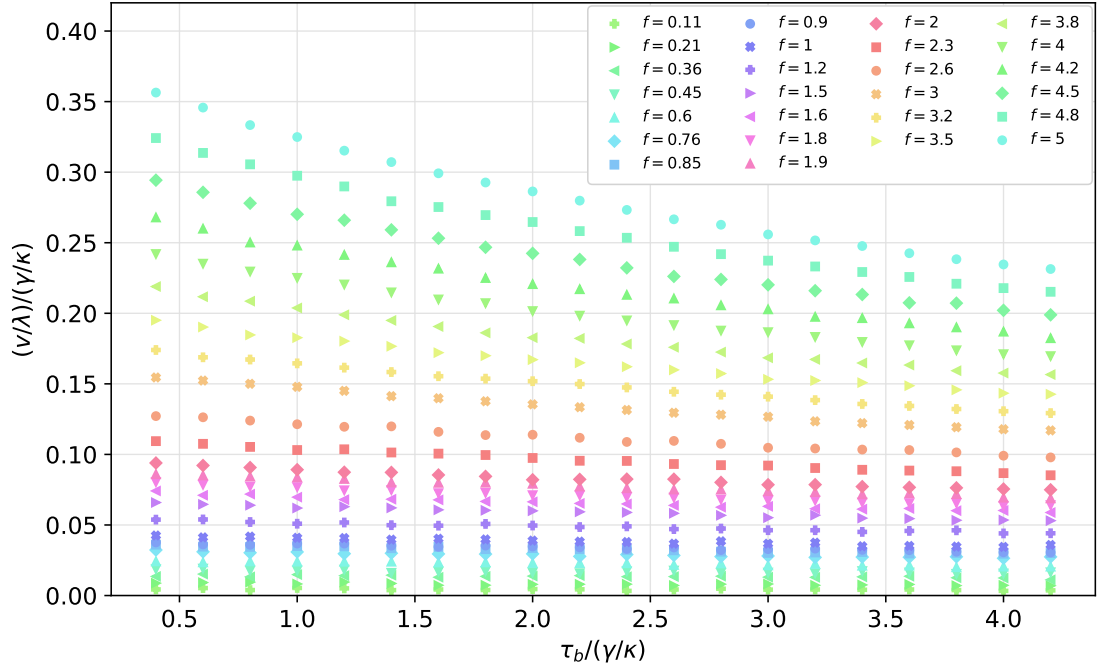
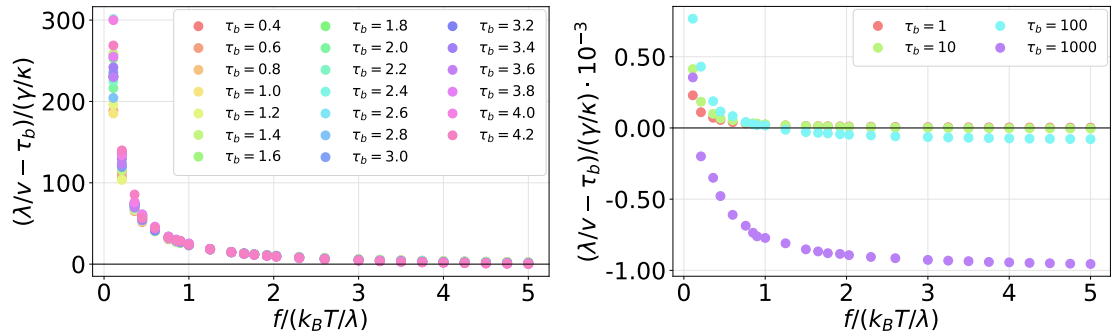


Abbildung B.2: Die inverse charakteristische Zeitskala der Teilchenbewegung  $v/\lambda$  zeigt einen abnehmenden Verlauf für viskoelastischer Medien. Insbesondere für große Kräfte ist dieser Verlauf erkennbar.



(a) Die Gedächtniszeiten sind stets kleiner als die Zeitskala der Teilchenbewegung. Es liegt das Regime  $\tau_b \leq \lambda/v$  vor. (b) Die Gedächtniszeiten sind für größere Kräfte größer als die Zeitskala der Teilchenbewegung. Für  $\tau_b \geq 10$  ist das Regime  $\tau_b \geq \lambda/v$  zu erkennen.

Abbildung B.3: Der Vergleich der Größenordnungen der Zeitskala der Teilchenbewegung  $\lambda/v$  mit den Gedächtniszeiten  $\tau_b$ .

## C Verwendete Hilfsmittel

Gemäß der Eigenständigkeitserklärung werden im Folgenden die Hilfsmittel aufgelistet, die für das Erstellen der Arbeit verwendet wurden.

### Programme und Software

Folgende Programme wurden verwendet:

- [Python](#), um physikalische Modelle zu simulieren und graphisch Auszuwerten.
- [Inkscape](#), um Abbildungen und Illustrationen anzufertigen.
- [DeepL](#), um kleinere, komplexere Textpassagen aus Papern zu übersetzen.

### Künstliche Intelligenz - KI

Folgende künstlichen Intelligenzen wurden verwendet:

- [Copilot](#), für das Optimieren und Schreiben von Passagen des Simulationscodes.
- [kiwi-secure](#) und [kiwi-connect](#), für das Umformulieren und grammatikalische Verbessern einzelner (Teil-)Sätze.